

I K I	Периодическая система элементов																2 He	NN SS AM Tпл Tкип НАЗВАНИЕ ЭК	
																	4,002602(2) 0,95 4,22 helium гелий		
L II	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne											
	6,941(2) 453,69 1615 lithium литий	9,012182(3) 1560 2742 beryllium бериллий	10,811(7) 2349 4200 boron бор	12,0107(8) 3800 4300 carbon углерод	14,00674(7) 63,05 77,36 nitrogen азот	15,9994(3) 54,08 90,2 oxygen кислород	18,9984032 53,53 85,03 fluorine фтор	20,1797(6) 24,56 27,07 neon неон											
M III	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar											
	22,98977(2) 370,87 1156 sodium натрий	24,3050(6) 923 1363 magnesium магний	26,981538 933,47 2792 aluminum алюминий	28,0855(3) 1687 3173 silicon кремний	30,973761 317,3 550 phosphorus фосфор	32,066(6) 388,36 717,9 sulfur сера	35,4527(9) 171,6 239,11 chlorine хлор	39,948(1) 83,8 87,3 argon аргон											
N IV	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni									
	39,0983(1) 336,53 1032 potassium калий	40,078(4) 1115 1757 calcium кальций	44,955910 1814 3103 scandium скандий	47,867(1) 1941 3560 titanium титан	50,9415(1) 2183 3680 vanadium ванадий	51,9961(6) 2180 2944 chromium хром	54,938049 1519 2334 manganese марганец	55,845(2) 1811 3134 iron железо	58,933200 1768 3200 cobalt кобальт	58,6934(2) 1728 3186 nickel никель									
O V	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	KK – s-элементы 33 – p-элементы CC – d-элементы ЧЧ – f-элементы										
	63,546(3) 1357,8 3200 copper медь	65,39(2) 269,2 1180 zinc цинк	69,723(1) 302,91 2477 gallium галлий	72,61(2) 1211,4 3093 germanium германий	74,92160(2) 1090 887 arsenic мышьяк	78,96(3) 494 958 selenium селен	79,904(1) 265,8 332 bromine бром	83,80(1) 115,79 119,9 krypton криптон											
P VI	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd									
	85,4678(3) 312,46 961 rubidium рубидий	87,62(1) 1050 1655 strontium стронций	88,90585(2) 1799 3609 yttrium иттрий	91,224(2) 2128 4682 zirconium цирконий	92,90638(2) 2750 5017 niobium ниобий	95,94(1) 2896 4912 molybdenum молибден	98,9063 2430 4538 technetium технеций	101,07(2) 2607 4423 ruthenium рутений	102,90550 2237 3968 rhodium родий	106,42(1) 1828,1 3236 palladium палладий									
Q VII	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe											
	107,8682(2) 1234,9 2435 silver серебро	112,411(8) 594,22 1040 cadmium кадмий	114,818(3) 429,75 2345 indium индий	118,710(7) 505,08 2875 tin олово	121,760(1) 903,78 1860 antimony сурьма	127,60(3) 722,66 1261 tellurium теллур	126,90447 386,85 457,4 iodine йод	131,29(2) 161,4 165,1 xenon ксенон											
P VI	55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
	132,90545 301,50 944 cesium цезий	137,327(7) 1000 2143 barium барий	138,9055(2) 1193 3743 lanthanum лантан	140,9077 57 1746 praseodymium прасодимий	144,24 204,3833(2) 57 1746 neodymium неодимий	144,913 600,61 2022 promethium прометий	150,39 600,61 2022 samarium самарий	151,964 207,2(1) europium европий	157,25 544,4 1837 gadolinium гадолиний	158,9253 544,4 1837 terbium тербий	162,50 527 1235 dysprosium диспрозий	164,9303 527 1235 holmium гольмий	167,26 572 [337] erbium эрбий	168,9342 202 [211,3] thulium тулий	173,04 202 [211,3] ytterbium иттербий	174,967 202 [211,3] lutetium лютеций			
Q VII	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn											
	196,96655 1337,3 3129 gold золото	200,59(2) 234,3 629,88 mercury ртуть	204,3833(2) 57 1746 thallium таллий	207,2(1) 600,61 2022 lead свинец	208,98038 544,4 1837 bismuth висмут	[208,9824] 527 1235 polonium полоний	[209,9871] 572 [337] astatine астат	[222,0176] 202 [211,3] radon радон											
Q VII	87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds									
	[223,0197] 300 [677] francium франций	[226,0254] 2010 radium радий	[227,0277] 1323 573 actinium актиний	[261,1089] [261,1089] rutherfordium рутерфордий	[262,1144] [262,1144] dubnium дубний	[263,1186] [263,1186] seaborgium себургий	[264,12] [264,12] bohrium борий	[265,1306] [265,1306] hassium хассий	[268] [268] meitnerium мейтнерий	[269] [269] darmstadtium дармштадтий									

NN – атомный номер;  
 SS – символ элемента;  
 AM – атомная масса;  
 Tпл – температура плавления (K);  
 Tкип – температура кипения (K);  
 ЭК – электронная конфигурация

А.Н. Огурцов

# ФИЗИКА ДЛЯ СТУДЕНТОВ

Часть 7

## КВАНТОВАЯ ФИЗИКА

OUTLINE of PHYSICS for STUDENTS



LANTANIDES—ЛАНТАНОИДЫ										ACTINIDES—АКТИНОИДЫ																			
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 Np	103 Lr
140,116 cerium	140,9077 praseodymium	144,24 neodymium	[144,913] promethium	151,964 samarium	157,25 europium	158,9253 gadolinium	162,50 terbium	164,9303 dysprosium	167,26 holmium	168,9342 erbium	173,04 thulium	174,967 ytterbium	174,967 lutetium	226,0254 radium	actinium	232,038 thorium	231,036 protactinium	238,0289 uranium	237,0452 neptunium	244 plutonium	[247] americium	[247] curium	[247] berkelium	[251] californium	[251] einsteinium	[252] fermium	[257] mendelevium	[258] nobelium	[262] lawrencium
(Xe)6s <sup>2</sup> 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup>	(Xe)6s <sup>2</sup> 4f <sup>2</sup> 5d <sup>1</sup>	(Xe)6s <sup>2</sup> 4f <sup>3</sup> 5d <sup>1</sup>	(Xe)6s <sup>2</sup> 4f <sup>4</sup> 5d <sup>1</sup>	(Xe)6s <sup>2</sup> 4f <sup>5</sup> 5d <sup>1</sup>	(Xe)6s <sup>2</sup> 4f <sup>6</sup> 5d <sup>1</sup>	(Xe)6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup>	(Xe)6s <sup>2</sup> 4f <sup>8</sup> 5d <sup>1</sup>	(Xe)6s <sup>2</sup> 4f <sup>9</sup> 5d <sup>1</sup>	(Xe)6s <sup>2</sup> 4f <sup>10</sup> 5d <sup>1</sup>	(Xe)6s <sup>2</sup> 4f <sup>11</sup> 5d <sup>1</sup>	(Xe)6s <sup>2</sup> 4f <sup>12</sup> 5d <sup>1</sup>	(Xe)6s <sup>2</sup> 4f <sup>13</sup> 5d <sup>1</sup>	(Xe)6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup>	(Xe)6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup>	(Xe)6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup>	(Xe)6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup>	(Xe)6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup>	(Xe)6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup>	(Xe)6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup>	(Xe)6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup>	(Xe)6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup>	(Xe)6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup>	(Xe)6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup>	(Xe)6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup>	(Xe)6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup>	(Xe)6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup>	(Xe)6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup>	(Xe)6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup>	

<https://sites.google.com/site/anogurtsov/lectures/phys/>

2016

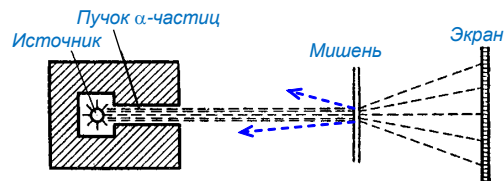
## Строение атома

### 1. Модели атома Томсона и Резерфорда

Представление об атомах, как о *неделимых мельчайших частицах вещества* возникло ещё в античные времена.

**Дж. Дж. Томсон**, исследуя отклонение в электрических и магнитных полях частиц, испускаемых под действием света (фотоэффект) *открыл электрон*. Поскольку масса электрона оказалась в десятки тысяч раз меньше масс атомов, Томсон предложил **модель строения атома**, согласно которой атом представляет собой непрерывно заряженный положительным зарядом шар диаметром  $\sim 10^{-10}$  м, в который "вкраплены" электроны ("как изюм в пудинг"). Гармонические колебания электронов около положений равновесия (гармонические осцилляции) являются причиной излучения (или поглощения) монохроматических волн атомами.

Однако в экспериментах **Ленарда** по рассеянию электронов и в экспериментах **Резерфорда** по рассеянию  $\alpha$ -частиц на тонких металлических плёнках, было показано, что почти все частицы проходили через фольгу, без рассеяния или отклоняясь на очень малые углы порядка  $1-3^\circ$ . И только некоторые из них (одна из 10000) отклонялись на



большие углы, порядка  $135-180^\circ$ . Поскольку  $\alpha$ -частица в 7300 раз тяжелее электрона, то причиной такого рассеяния не может быть её рассеяние на электронах. Резерфорд предположил, что рассеяние  $\alpha$ -частицы происходит на положительном заряде большой массы – "**ядре**" атома, размер которого очень мал по сравнению с объёмом атома (диаметр  $\sim 10^{-14}$  м). (Например, в 1 м<sup>3</sup> платины "объём" ядер равен 0,3 мм<sup>3</sup>.)

Поэтому в атоме, подавляющая часть которого состоит из пустого пространства, электроны не могут находиться в статическом равновесии. Их устойчивость может быть только динамической, как у планет в астрономии.

**Резерфорд** предложил **планетарную модель атома**. Согласно Резерфорду, атом представляет собой систему зарядов, в центре которой расположено **положительное ядро** с зарядом  $Ze$ , размером  $10^{-15}-10^{-14}$  м и массой, практически равной массе атома, а вокруг ядра, в области с линейными размерами  $\sim 10^{-10}$  м, по замкнутым орбитам движется  $Z$  электронов, образуя **электронную оболочку атома**.

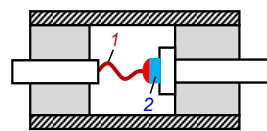
Второй закон Ньютона для электрона, движущегося по окружности под действием кулоновской силы:

$$\frac{Ze \cdot e}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{m_e v^2}{r},$$

где  $m_e$  и  $v$  – масса и скорость электрона на орбите радиуса  $r$ ,  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная. При  $r \approx 10^{-10}$  м скорость движения электронов  $v \approx 10^6$  м/с, а ускорение  $v^2/r \approx 10^{22}$  м/с<sup>2</sup>. Согласно классической электродинамике, ускоренно движущиеся электроны должны *излучать* электромагнитные волны и

### 35. Полупроводниковые диоды и триоды (транзисторы)

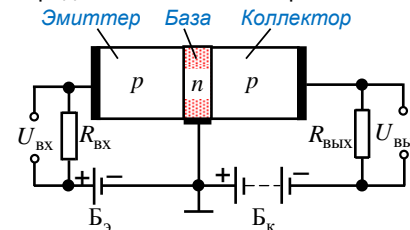
**Односторонняя (вентильная) проводимость  $p$ - $n$ -перехода** используется в **полупроводниковых диодах**, содержащих один  $p$ - $n$ -переход. По конструкции они делятся на **точечные** и **плоскостные**.



В **точечных диодах  $p$ - $n$ -переход** образуется в точке касания **металлического контакта 1** и **полупроводника 2** (например, в точечном германиевом диоде диффузия алюминия в  $n$ -германий образует в германии  $p$ -слой). Технология изготовления германиевого **плоскостного диода** описана выше.

$p$ - $n$ -Переходы обладают не только прекрасными выпрямляющими свойствами, но могут быть использованы также для усиления, а если в схему ввести обратную связь, то и для генерации электрических колебаний. Приборы, предназначенные для этих целей, получили название полупроводниковых триодов или **транзисторов**. Изобретение в 1949 г. транзисторов считается самым значительным изобретением XX века. За исследования полупроводников и открытие транзисторного эффекта У.Шокли, Дж.Бардину и У.Браттейну в 1956 году была присуждена Нобелевская премия по физике.

Транзисторы могут быть типа  $n$ - $p$ - $n$  и типа  $p$ - $n$ - $p$  в зависимости от чередования областей с различной проводимостью. Для примера рассмотрим триод типа  $p$ - $n$ - $p$ . Рабочие "электроды" триода, которыми являются база (средняя часть транзистора), эмиттер и коллектор (прилегающие к базе с обеих сторон области с иным типом проводимости), включаются в схему с помощью невыпрямляющих контактов – металлических проводников. Между эмиттером и базой прикладывается

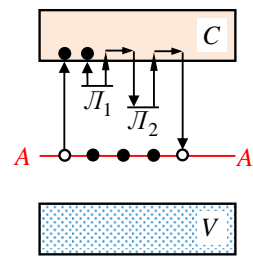


постоянное смещающее напряжение в прямом направлении, а между базой и коллектором – постоянное смещающее напряжение в обратном направлении. Усиливаемое переменное напряжение подаётся на входное сопротивление  $R_{ВХ}$ , а усиленное – снимается с выходного сопротивления  $R_{ВЫХ}$ .

Протекание тока в цепи эмиттера обусловлено в основном движением дырок (они являются основными носителями тока) и сопровождается их "впрыскиванием" – **инжекцией** – в область базы. Проникшие в базу дырки диффундируют по направлению к коллектору, причём при небольшой толщине базы значительная часть инжектированных дырок достигает коллектора. Здесь дырки захватываются полем, действующим внутри перехода (притягиваются к отрицательно заряженному коллектору), вследствие чего изменяется ток коллектора. Следовательно, всякое изменение тока в цепи эмиттера вызывает изменение тока в цепи коллектора.

Прикладывая между эмиттером и базой переменное напряжение, получим в цепи коллектора переменный ток, а на выходном сопротивлении – переменное напряжение. Величина **усиления** зависит от свойств  $p$ - $n$ -переходов, нагрузочных сопротивлений и напряжения батареи  $B_K$ . Обычно  $R_{ВЫХ} \gg R_{ВХ}$ , поэтому  $U_{ВЫХ} \gg U_{ВХ}$  (усиление может достигать 10 000). Так как мощность переменного тока, выделяемая в  $R_{ВЫХ}$ , может быть больше, чем расходуемая в цепи эмиттера, то транзистор даёт и **усиление мощности**.

Твёрдые тела, представляющие собой эффективно люминесцирующие искусственно приготовленные кристаллы с чужеродными примесями, получили название **кристаллофосфоров**.

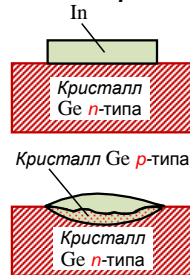


На примере кристаллофосфоров рассмотрим механизмы возникновения фосфоресценции с точки зрения зонной теории твёрдых тел. Между валентной зоной и зоной проводимости кристаллофосфора располагаются примесные уровни активатора *A*. Для возникновения длительного свечения кристаллофосфор должен содержать центры захвата, или ловушки для электронов ( $L_1, L_2$ ). Длительность процесса миграции электрона до момента рекомбинации его с ионом активатора определяется временем пребывания электронов в ловушках.

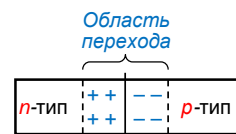
**34. Контакт электронного и дырочного полупроводников (p-n-переход)**

Граница соприкосновения двух полупроводников, один из которых имеет электронную, а другой – дырочную проводимость, называется **электронно-дырочным переходом** (или **p-n-переходом**).

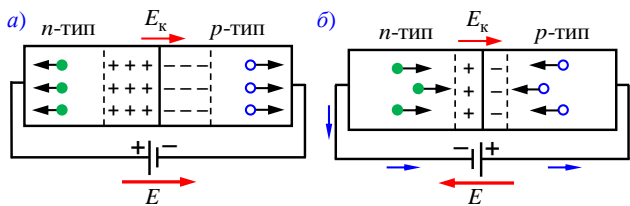
p-n-Переход обычно создаётся при специальной обработке кристаллов, например, при выдержке плотно прижатых кристаллов германия (n-типа) и индия при 500°C в вакууме (а) атомы индия диффундируют на некоторую глубину в германий, образуя промежуточный слой германия, обогащённого индием, проводимость которого p-типа (б).



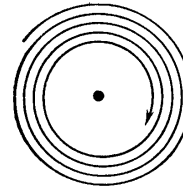
Электроны из n-полупроводника, где их концентрация выше, будут диффундировать в p-полупроводник. Диффузия дырок происходит в обратном направлении. В n-полупроводнике из-за ухода электронов вблизи границы остаётся нескомпенсированный **положительный объёмный заряд** неподвижных ионизованных донорных атомов. В p-полупроводнике из-за ухода дырок вблизи границы образуется **отрицательный объёмный заряд** неподвижных ионизованных акцепторов. Эти объёмные заряды создают **запирающий равновесный контактный слой**, препятствующий дальнейшему переходу электронов и дырок.



Сопrotивление запирающего слоя можно изменить с помощью **внешнего** электрического поля. Если направление внешнего поля  $\vec{E}$  совпадает с направлением  $\vec{E}_K$  поля контактного слоя (а), то запирающий слой расширяется, и его сопротивление возрастает – такое направление называется **запирающим (обратным)**. Если направление внешнего поля противоположно полю контактного слоя (б), то перемещение электронов и дырок приведёт к сужению контактного слоя, и его сопротивление уменьшится – такое направление называется **пропускным (прямым)**.



Если направление внешнего поля противоположно полю контактного слоя (б), то перемещение электронов и дырок приведёт к сужению контактного слоя, и его сопротивление уменьшится – такое направление называется **пропускным (прямым)**.



вследствие этого непрерывно **терять** энергию. В результате электрон будет приближаться к ядру и, в конечном счёте, **упадёт на ядро**.

Кроме того, классическая планетарная модель атома **не объясняет линейчатого спектра атомов**.

**2. Линейчатый спектр атома водорода**

Экспериментальное исследование спектров излучения разреженных газов (отдельных атомов) показали, что характерный **линейчатый** спектр каждого элемента представляет собой **серии линий**, положение которых может быть описано простыми эмпирическими формулами. Так, положение линий атома водорода в видимой области спектра описываются **формулой Бальмера**:

$$\frac{1}{\lambda} = R' \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \text{ или } \left( \nu = \frac{c}{\lambda} \right) \text{ для частот: } \nu = R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n = 3, 4, 5, \dots),$$

где  $R' = 1,1 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ ,  $R = R' \cdot c = 3,29 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$  – **постоянная Ридберга**.

Позднее, в ультрафиолетовой области была обнаружена

**серия Лаймана:**  $\nu = R \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n = 2, 3, 4, \dots)$ ,

а в инфракрасной области:

**серия Пашена:**  $\nu = R \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n = 4, 5, 6, \dots)$ ,

**серия Брэкета:**  $\nu = R \left( \frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n = 5, 6, 7, \dots)$ ,

**серия Пфунда:**  $\nu = R \left( \frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n = 6, 7, 8, \dots)$ ,

**серия Хэмфри:**  $\nu = R \left( \frac{1}{6^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n = 7, 8, 9, \dots)$ .

Все эти серии могут быть описаны **обобщённой формулой Бальмера**:

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

где  $m = 1, 2, 3, 4, 5, 6$  определяет **серию**, а  $n = m + 1, m + 2, \dots$  определяет отдельные **линии** этой серии. С увеличением  $n$  линии серии сближаются; значение  $n = \infty$  определяет **границу серии**, к которой со стороны больших частот примыкает сплошной спектр.

Аналогичные серии были выделены в линейчатых спектрах других атомов.

**3. Постулаты Бора**

Для объяснения закономерностей в линейчатых спектрах Бор объединил планетарную модель атома Резерфорда с гипотезой Планка о квантовой природе света. Теория атома Бора основывается на **двух постулатах**:

**(I) Первый постулат Бора (постулат стационарных состояний): существуют стационарные (не изменяющиеся со временем) состояния атома, находясь в которых он не излучает энергии.** Стационарным состояниям атома соответствуют **стационарные орбиты**, по которым движутся электроны. Каждое стационарное состояние характеризуется **определённым (дискретным) значением энергии**. Движение электронов по стационарным орбитам **не сопровождается излучением** электромагнитных волн.

**Правило квантования орбит Бора** утверждает, что в **стационарном состоянии атома электрон, двигаясь по круговой орбите, должен иметь**

квантованные значения момента импульса, удовлетворяющие условию

$$m_e v r_n = n \hbar \quad (n=1, 2, 3, \dots),$$

где  $m_e$  – масса электрона,  $v$  – его скорость на  $n$ -й орбите радиуса  $r_n$ ,  $\hbar = h/(2\pi)$ .

**(II) Второй постулат Бора (правило частот): при переходе атома из одного состояния в другое испускается или поглощается один фотон с энергией**

$$h\nu = E_n - E_m,$$

равной разности энергий соответствующих стационарных состояний.

Излучение ( $E_m < E_n$ ) происходит при переходе атома из состояния с большей энергией в состояние с меньшей энергией (при переходе электрона с орбиты более удалённой от ядра на ближнюю к ядру орбиту).

Поглощение фотона ( $E_m > E_n$ ) сопровождается переходом атома в состояние с большей энергией (переход электрона на более удалённую от ядра орбиту).

Набор всевозможных дискретных частот квантовых переходов:

$$\nu = \frac{E_n - E_m}{h}$$

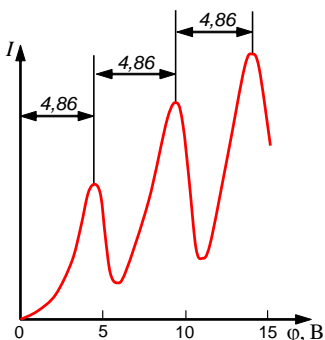
определяет **линейчатый спектр атома**.

#### 4. Опыты Франка и Герца

В опытах Франка и Герца было экспериментально доказано существование в атомах стационарных состояний.

Электроны, эмитированные катодом  $K$ , разгоняются в области 1 под действием ускоряющей разности потенциалов  $\varphi$  между катодом и сеткой  $C_1$ . В области 2 электроны проходят через пары ртути и достигают анода  $A$ . Первое возбуждённое состояние атома ртути имеет энергию

4,86 эВ. При увеличении ускоряющего потенциала  $\varphi$  до этой величины, соударения электронов с атомами становятся неупругими: электрон отдаёт кинетическую энергию атому, возбуждая переход из основного энергетического состояния в первое возбуждённое состояние (**поглощение** энергии атомами ртути) – ток в установке резко уменьшается. При дальнейшем увеличении  $\varphi$  подобное же поведение тока наблюдается при энергиях, кратных  $\Delta E = 4,86$  эВ, когда электроны испытывают 2, 3, 4... неупругих соударений. Таким образом, в атоме действительно существуют стационарные состояния (**подтверждение первого постулата Бора**).



Возбуждённые атомы ртути, переходя в основное состояние, **излучают** кванты света с длиной волны  $\lambda = hc/\Delta E = 255$  нм (**подтверждение второго постулата Бора**).

в зону проводимости в случае полупроводника  $n$ -типа (рис. (б)) или из валентной зоны на акцепторные уровни в случае полупроводника  $p$ -типа (рис. (в)).

Примесная фотопроводимость для полупроводников  $n$ -типа – чисто электронная, для полупроводников  $p$ -типа – чисто дырочная.

Таким образом, если  $h\nu \geq \Delta E$  для собственных полупроводников, и  $h\nu \geq \Delta E_n$  для примесных полупроводников, то в полупроводнике возбуждается фотопроводимость (здесь  $\Delta E_n$  – энергия активации примесных атомов).

Отсюда можно определить **красную границу фотопроводимости** – максимальную длину волны, при которой ещё фотопроводимость возбуждается:  $\lambda_0 = \frac{ch}{\Delta E}$ ,  $\lambda_0 = \frac{ch}{\Delta E_n}$  для собственных и примесных полупроводников, соответственно.

Наряду с поглощением, приводящим к появлению фотопроводимости, может иметь место поглощение света с образованием **экситонов**, которое не

приводит к фотопроводимости. **Экситон** – это квазичастица, представляющая собой связанную пару электрон–дырка, которая может свободно перемещаться в кристалле. Экситоны возбуждаются фотонами с энергиями меньшими энергии запрещённой зоны и могут быть наглядно представлены в виде модели спаренных электрона ( $e$ ) и дырки ( $h$ ), движущихся вокруг общего центра масс, которым не хватило энергии, чтобы оторваться друг от друга (так называемый **экситон Ванье-Мотта**). В целом экситон электрически нейтрален, поэтому экситонное поглощение света не приводит к увеличению фотопроводимости.

#### 33. Люминесценция твёрдых тел

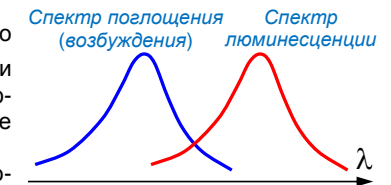
**Люминесценцией** называется излучение, избыточное при данной температуре над тепловым излучением тела и имеющее длительность, большую периода световых колебаний.

Вещества, способные под действием различного рода возбуждений светиться, называются **люминофорами**.

В зависимости от способов возбуждения различают: **фотолюминесценцию** (под действием света), **рентгенолюминесценцию** (под действием рентгеновского излучения), **катодолюминесценцию** (под действием электронов), **радиолюминесценцию** (при возбуждении ядерным излучением, например  $\gamma$ -излучением, нейтронами, протонами), **хемилюминесценцию** (при химических превращениях), **триболюминесценцию** (при растирании или раскалывании некоторых кристаллов).

По длительности свечения условно различают: **флуоресценцию** ( $t \leq 10^{-8}$  с) и **фосфоресценцию** – свечение, продолжающееся заметный промежуток времени после прекращения возбуждения.

Уже в первых количественных исследованиях люминесценции было сформулировано **правило Стокса**: длина волны люминесцентного излучения всегда больше длины волны света, возбуждившего его.





**примесным уровнем.** В данном случае этот уровень располагается от дна зоны проводимости на расстоянии  $\Delta E_D = 0,013 \text{ эВ} < kT$ , поэтому уже при обычных температурах тепловая энергия достаточна для переброски электронов с примесного уровня в зону проводимости.

Примеси, являющиеся источниками электронов называются **донорами**, а энергетические уровни этих примесей – **донорными уровнями**.

Таким образом, в полупроводниках *n*-типа (донорная примесь) реализуется **электронный механизм** проводимости.

Полупроводники называются **дырочными** (или **полупроводниками *p*-типа**), если проводимость в них обеспечивается дырками, вследствие введения примеси, валентность которой на единицу меньше валентности основных атомов.

Например, введение трёхвалентной примеси бора (В) в матрицу четырёхвалентного германия (Ge) приводит к появлению в запрещённой зоне примесного энергетического уровня *A*, не занятого электронами. В данном случае этот уровень располагается от верхнего края валентной зоны на расстоянии  $\Delta E_A = 0,08 \text{ эВ}$ . Электроны из валентной зоны могут переходить на примесный уровень, локализуясь на атомах бора. Образовавшиеся в валентной зоне дырки становятся носителями тока.

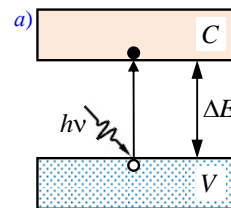
Примеси, захватывающие электроны из валентной зоны, называются **акцепторами**, а энергетические уровни этих примесей – **акцепторными уровнями**. В полупроводниках *p*-типа (акцепторная примесь) реализуется **дырочный механизм** проводимости.

Таким образом, в отличие от собственной проводимости, **примесная проводимость обусловлена носителями одного знака**.

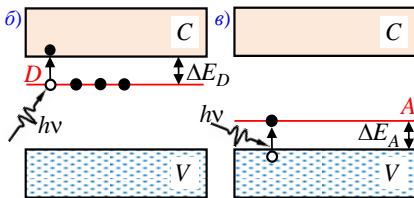
### 32. Фотопроводимость полупроводников

**Фотопроводимость полупроводников** – увеличение электропроводности полупроводников под действием электромагнитного излучения – может быть связана со свойствами как основного вещества, так и содержащихся в нем примесей.

**Собственная фотопроводимость.** Если энергия фотонов **больше** ширины запрещённой зоны ( $h\nu \geq \Delta E$ ), электроны могут быть переброшены из валентной зоны в зону проводимости (рис. (а)), что приведёт к появлению добавочных (неравновесных) электронов (в зоне проводимости) и дырок (в валентной зоне). Собственная фотопроводимость обусловлена как электронами, так и дырками.



**Примесная фотопроводимость.** Если полупроводник содержит примеси, то фотопроводимость может возникнуть **и при  $h\nu < \Delta E$** : при донорной примеси фотон должен обладать энергией  $h\nu \geq \Delta E_D$ , при акцепторной примеси  $h\nu \geq \Delta E_A$ . При поглощении света примесными центрами происходит переход электронов с донорных уровней



### 5. Спектр атома водорода по Бору

Рассмотрим движение электрона в водородоподобной системе, ограничиваясь круговыми стационарными орбитами. Второй закон Ньютона  $\frac{Ze \cdot e}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{m_e v^2}{r}$  (другая форма:  $\frac{m_e v^2}{2} = \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ ) и условие квантования

момента импульса:  $m_e v r_n = n\hbar$ , – позволяют получить **радиус *n*-й стационарной орбиты электрона**:

$$r_n = n^2 \frac{\hbar^2 \cdot 4\pi\epsilon_0}{m_e Ze^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots).$$

**Для водорода ( $Z = 1$ ) радиус первой орбиты электрона (первый боровский радиус):**

$$a_0 = r_1 = \frac{\hbar^2 \cdot 4\pi\epsilon_0}{m_e e^2} = 5,28 \cdot 10^{-11} \text{ м}.$$

**Полная энергия электрона** в водородоподобной системе складывается из кинетической и потенциальной энергий:

$$E = \frac{m_e v^2}{2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

и, с учётом квантования орбит  $r_n$ , получим:

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{Z^2 m_e e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots),$$

где знак минус означает, что электрон находится в связанном состоянии.

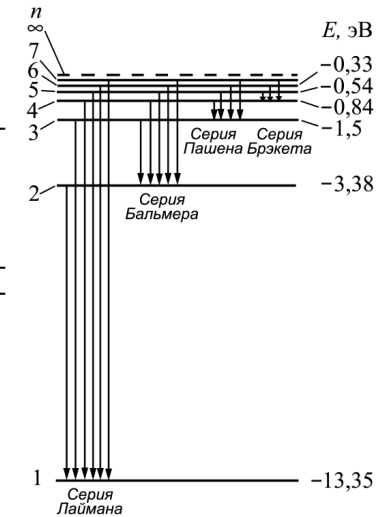
Целое число  $n$ , определяющее энергетические уровни атома, называется **главным квантовым числом**. Энергетический уровень с  $n = 1$  называется **основным (нормальным) уровнем**, а соответствующее ему состояние атома называется **основным (нормальным) состоянием**. Уровни с  $n > 1$  и соответствующие им состояния называются **возбуждёнными**.

Придавая  $n$  целочисленные значения, получаем для атома водорода энергетические уровни, представленные на рисунке. Минимальная энергия атома водорода  $E_1 = -13,55 \text{ эВ}$ . Максимальная энергия  $E_\infty = 0$  при  $n = \infty$  называется **энергией ионизации** атома (при  $E = E_\infty$  происходит отрыв электрона от атома). Переход из стационарного состояния  $n$  в стационарное состояние  $m$  сопровождается испусканием кванта:

$$h\nu = E_n - E_m = -\frac{m_e e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = hR \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad \text{где } R = \frac{m_e e^4}{8h^3 \epsilon_0^2}.$$

Теоретическое значение  $R$  хорошо согласуется со значением постоянной Ридберга, определённым экспериментально.

Теория Бора сыграла огромную роль в создании атомной физики, в развитии атомной и молекулярной спектроскопии, но её внутренняя противоречивость – соединение классических и квантовых представлений – не позволила на её основе объяснить спектры многоэлектронных атомов (даже простейшего из них – атома гелия, содержащего помимо ядра два электрона).



## Основные понятия квантовой механики

### 6. Корпускулярно-волновой дуализм свойств вещества

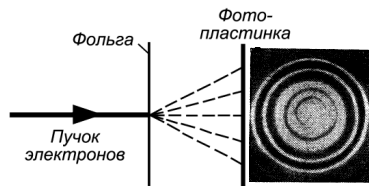
Квантовая механика, созданная для описания свойств квантовых объектов, основывается на *предположении Луи де Бройля* о том, что так же, как свету присущи одновременно свойства частицы (корпускулы) и волны (двойственная корпускулярно-волновая природа света), так и **электроны и любые другие частицы материи наряду с корпускулярными обладают также волновыми свойствами.**

Каждому объекту присущи как *корпускулярные характеристики* – энергия  $E$  и импульс  $p$ , так и *волновые характеристики* – частота  $\nu$  и длина волны  $\lambda$ .

Соотношения между корпускулярными и волновыми характеристиками частиц такие же, как для фотонов:  $E = h\nu = \hbar\omega$  и  $p = \frac{h}{\lambda}$ .

Таким образом, *любой частице*, обладающей импульсом (в том числе и частице, в отличие от фотона, обладающей массой покоя), *сопоставляется волновой процесс* с длиной волны, определяемой по **формуле де Бройля**:

$$\lambda = \frac{h}{p}$$



Гипотеза де Бройля была подтверждена экспериментально в опытах по дифракции электронов на монокристаллах металлов – естественных дифракционных решётках – и на металлических плёнках. Даже в случае чрезвычайно слабых пучков, когда каждый электрон проходил препятствие независимо от других электронов пучка, формировалась дифракционная картина как в проходящем, так и в отражённом пучке электронов.

**Полная энергия частицы** определяется частотой волн де Бройля с помощью соотношения:

$$E = h\nu.$$

Таким образом, *корпускулярно-волновой дуализм* – универсальное свойство материи.

Это свойство существенным образом проявляется только для **микрообъектов**. Для макроскопических тел длины волн де Бройля исчезающе малы (так, например, частице массой 1 г, движущейся со скоростью 1 м/с, соответствует длина волны де Бройля с  $\lambda = 6,62 \cdot 10^{-31}$  м) и волновыми эффектами пренебрегают.

### 7. Некоторые свойства волн де Бройля

Рассмотрим свободно движущуюся со скоростью  $v$  частицу массой  $m$ . **Фазовая скорость волн де Бройля:**

$$v_{\text{фаз}} = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar\omega}{\hbar k} = \frac{E}{p} = \frac{mc^2}{mv} = \frac{c^2}{v},$$

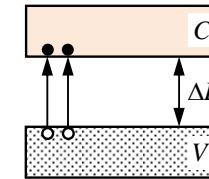
т. е. фазовая скорость волн де Бройля **больше** скорости света в вакууме (т. к.  $c > v$ ).

за счёт теплового возбуждения или за счёт внешнего источника, способного передать электронам энергию  $\Delta E$ .

### 30. Собственная проводимость полупроводников

Полупроводниками являются твёрдые тела, которые при  $T = 0\text{ K}$  имеют **полностью занятую** электронами **валентную  $V$  зону**, отделённую от **зоны проводимости  $C$**  сравнительно узкой **запрещённой зоной**. Своим названием они обязаны тому, что их проводимость меньше электропроводности металлов и больше электропроводности диэлектриков.

Различают **собственные** и **примесные полупроводники**. Собственными полупроводниками являются химически чистые полупроводники (например, Ge, Se), а их проводимость называется **собственной проводимостью**.



При  $T = 0\text{ K}$  и отсутствии внешнего возбуждения собственные полупроводники ведут себя как диэлектрики. При повышении температуры электроны с верхних уровней **валентной зоны  $V$**  могут быть **переброшены** на нижние уровни **зоны проводимости  $C$** . При наложении на кристалл внешнего электрического поля они перемещаются против поля и создают электрический ток. Проводимость, обусловленная электронами, называется **электронной проводимостью** или **проводимостью  $n$ -типа (negative)**.

В результате переходов электронов в зону проводимости, в валентной зоне возникают **вакантные состояния**, получившие название **дырок (hole)**, показаны на рисунке белыми кружками). Во внешнем поле на это вакантное место может переместиться соседний валентный электрон, при этом дырка "переместится" на его место. В результате дырка, так же как и перешедший в зону проводимости электрон, будет двигаться по кристаллу, но в направлении противоположном движению электрона. Формально это выглядит так, как если бы по кристаллу двигалась частица с положительным зарядом, равным по величине заряду электрона. Проводимость собственных полупроводников, обусловленная квазичастицами – дырками, называется **дырочной проводимостью** или  **$p$ -проводимостью (positive)**.

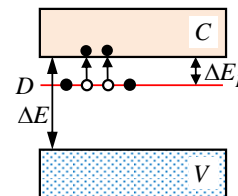
В **собственных полупроводниках** наблюдается, таким образом, **электронно-дырочный механизм** проводимости.

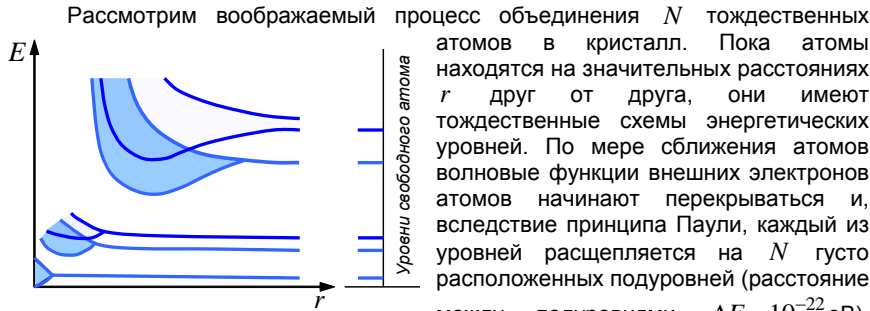
### 31. Примесная проводимость полупроводников

**Проводимость полупроводников**, обусловленная примесями (атомы посторонних элементов), тепловыми (пустые узлы или атомы в междоузлии) и механическими (трещины, дислокации) дефектами, называется **примесной проводимостью**, а сами полупроводники – **примесными полупроводниками**.

Полупроводники называются **электронными** (или **полупроводниками  $n$ -типа**), если проводимость в них обеспечивается избыточными электронами примеси, валентность которой **на единицу больше валентности основных атомов**.

Например, пентавалентная примесь мышьяка (As) в матрице четырёхвалентного германия (Ge) искажает поле решётки, что приводит к появлению в запрещённой зоне энергетического уровня  $D$  валентных электронов мышьяка, называемого





Рассмотрим воображаемый процесс объединения  $N$  тождественных атомов в кристалл. Пока атомы находятся на значительных расстояниях  $r$  друг от друга, они имеют тождественные схемы энергетических уровней. По мере сближения атомов волновые функции внешних электронов атомов начинают перекрываться и, вследствие принципа Паули, каждый из уровней расщепляется на  $N$  густо расположенных подуровней (расстояние между подуровнями  $\Delta E \sim 10^{-22}$  эВ), образующих **полосу** или **разрешённую энергетическую зону** (заштрихованы на рисунке). Волновые функции внутренних электронов либо совсем не перекрываются, либо перекрываются слабо, поэтому уровни внутренних электронов либо совсем не расщепляются, либо расщепляются слабо.

Разрешённые энергетические зоны разделены зонами запрещённых значений энергии, называемыми **запрещёнными энергетическими зонами**. В них электроны находиться не могут. Ширина зон (разрешённых и запрещённых) не зависит от размера кристалла. Разрешённые зоны тем шире, чем слабее связь валентных электронов с ядрами.

**29. Металлы, диэлектрики и полупроводники**

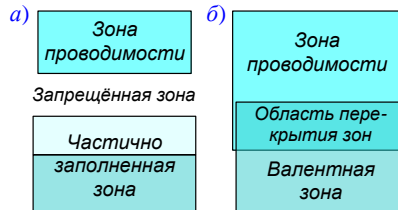
В зонной теории твёрдого тела различия в электрических свойствах разных типов твёрдых тел объясняются: 1) шириной запрещённых энергетических зон и 2) различным заполнением разрешённых энергетических зон.

**Валентной зоной** называется зона, **полностью** заполненная электронами.

**Зоней проводимости** называется зона либо **частично** заполненная электронами, либо **свободная**.

**Металлы.**

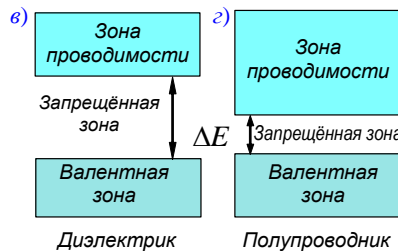
а) Если самая верхняя зона, содержащая электроны, заполнена лишь частично, то энергии теплового движения электронов ( $kT \sim 10^{-4}$  эВ) достаточно, чтобы электроны перешли на свободные уровни в зоне (стали свободными), обеспечивая проводимость металлов.



б) Если валентная зона перекрывается свободной зоной, то образуется **гибридная зона**, которая заполнена валентными электронами лишь частично, что также обеспечивает проводимость металлического типа.

**Диэлектрики и полупроводники.**

В случае **диэлектрика** (см. рисунок (е)) ширина  $\Delta E$  запрещённой зоны несколько эВ; тепловое движение не может перебросить электроны из валентной зоны в зону проводимости.



В случае **полупроводника** (см. рисунок (е)) ширина  $\Delta E$  запрещённой зоны  $\sim 1$  эВ, поэтому такой переборс возможен

Использованы соотношения:  $E = \hbar\omega$ ,  $p = \hbar k$ ,  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  – волновое число.

**Групповая скорость волн де Бройля:**

$$u = \frac{d\omega}{dk} = \frac{d(\hbar\omega)}{d(\hbar k)} = \frac{dE}{dp}$$

Для свободной частицы  $E = \sqrt{m^2c^4 + p^2c^2}$ , поэтому

$$u = \frac{dE}{dp} = \frac{pc^2}{\sqrt{m^2c^4 + p^2c^2}} = \frac{pc^2}{E} = \frac{mvc^2}{mc^2} = v.$$

Групповая скорость волн де Бройля **равна** скорости частицы. Иными словами, **волны де Бройля перемещаются вместе с частицей**.

Для фотона:

$$v_{\text{фаз}} = \frac{E}{p} = \frac{mc^2}{mc} = c \quad \text{и} \quad u = \frac{pc^2}{E} = \frac{mcc^2}{mc^2} = c.$$

**8. Соотношение неопределённостей**

Двойственная корпускулярно-волновая природа микрочастиц определяет ещё одно необычное, с точки зрения классических представлений, свойство микрообъектов – **невозможно одновременно точно определить координату и импульс частицы**.

В самом деле, поскольку каждой частице соответствует волновой процесс, то неопределённость "местоположения" частицы порядка длины волны де Бройля  $\Delta x \approx \lambda$  и классическое понятие траектории теряет смысл. Для макроскопических объектов длины волн де Бройля исчезающе малы, поэтому для них применимо понятие траектории движения.

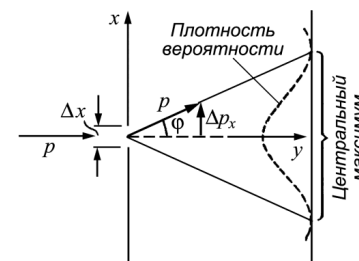
В общем случае это свойство микрообъектов называется **соотношением неопределённостей Гейзенберга**:

Микрочастица не может иметь одновременно определённую координату  $(x, y, z)$  и определённую соответствующую проекцию импульса  $(p_x, p_y, p_z)$ , причём неопределённости этих величин удовлетворяют соотношениям

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar, \quad \Delta y \Delta p_y \geq \hbar, \quad \Delta z \Delta p_z \geq \hbar,$$

т. е. **произведение неопределённостей координаты и соответствующей ей проекции импульса не может быть меньше величины порядка  $\hbar$** .

Соотношение неопределённостей проявляется в дифракции частиц. Пусть поток частиц движется вдоль оси  $Y$  с импульсом  $p$ . **До** прохождения частицы через щель, составляющая её импульса  $p_x = 0$ , так что  $\Delta p_x = 0$ , а координата



$x$  является совершенно неопределённой. **В момент** прохождения частицы через щель неопределённость координаты  $x$  частицы становится равной ширине щели  $\Delta x$ . Вследствие дифракции частицы будут двигаться в пределах угла  $2\varphi$ , где  $\varphi$  – угол, соответствующий первому дифракционному минимуму. Таким образом, неопределённость в значении составляющей вдоль оси  $x$

$\Delta p_x = p \sin \varphi = \frac{h}{\lambda} \sin \varphi$ . С другой стороны,  $\Delta x \sin \varphi = \lambda$  – условие первого дифракционного минимума (стр. 6–15). Следовательно  $\Delta x \Delta p_x = h$ . Поскольку часть частиц попадает за пределы первого дифракционного максимума, то получаем выражение  $\Delta x \Delta p_x \geq h$ , т. е. соотношение неопределённости.

**Соотношение неопределённости – это квантовое ограничение применимости классической механики к микрообъектам.**

Для микрочастицы *не существует состояний*, в которых её координаты и соответствующие им проекции импульса имели бы **одновременно** точные значения.

Для неопределённости энергии  $\Delta E$  некоторого состояния системы и промежутка времени  $\Delta t$ , в течение которого это состояние существует, также выполняется соотношение неопределённости

$$\Delta E \Delta t \geq h.$$

Следовательно, система, имеющая среднее время жизни  $\Delta t$ , не может быть охарактеризована определённым значением энергии; разброс энергии  $\Delta E = h/\Delta t$  возрастает с уменьшением времени жизни системы и частота излучённого фотона также должна иметь неопределённость  $\Delta \nu = \Delta E/h$ , т. е. спектральные линии должны иметь конечную ширину  $\delta \nu = \nu \pm \Delta E/h$ .

## 9. Волновая функция и её свойства

Интенсивность волн де Бройля в данной точке пространства связана с числом частиц, попавших в эту точку, о чем свидетельствуют опыты по дифракции микрочастиц. Поэтому волновые свойства микрочастиц требует статистического (вероятностного) подхода к их описанию.

Для описания поведения квантовых систем вводится **волновая функция** (другое название – *пси-функция*)  $\Psi(x, y, z, t)$ . Она определяется таким образом, чтобы вероятность  $d w$  того, что частица находится в элементе объёма  $d V$ , была равна:

$$d w = |\Psi|^2 d V.$$

Физический смысл имеет не сама функция  $\Psi$ , а квадрат её модуля  $|\Psi|^2 = \Psi \Psi^*$ , которым задаётся интенсивность волн де Бройля (здесь  $\Psi^*$  – функция, комплексно сопряжённая с  $\Psi$ ).

Величина  $|\Psi|^2$  имеет смысл **плотности вероятности**  $\rho_w$ , а сама волновая функция  $\Psi$  имеет смысл **амплитуды вероятности**.

**Условие нормировки вероятностей** получается из того, что вероятность существования частицы где-либо в пространстве равна единице (интеграл вычисляется по всему бесконечному пространству).

**Волновая функция**, характеризующая вероятность обнаружения действия микрочастицы в элементе объёма, **должна быть: 1) конечной** (вероятность не может быть больше единицы), **2) однозначной** (вероятность не может быть неоднозначной величиной) и **3) непрерывной** (вероятность не может изменяться скачком).

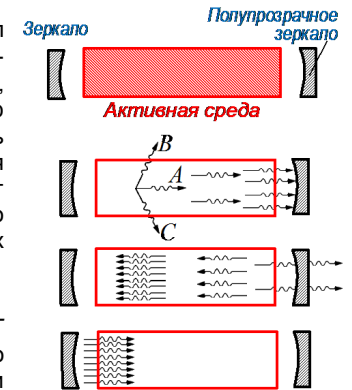
$$\rho_w = \frac{d w}{d V} = |\Psi|^2$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi|^2 d V = 1$$

которыми помещается **активная среда** (кристалл или кювета с газом). Фотоны  $B$  и  $C$ , движущиеся под углами к оси кристалла или кюветы, выходят из активной среды через боковую поверхность. Фотоны  $A$ , движущиеся вдоль оптической оси, после многократного отражения от зеркал и усиления в активной среде, выходят через полупрозрачное зеркало, создавая строго направленный световой пучок когерентных фотонов.

**Свойства лазерного излучения:**

1. **Временная и пространственная когерентность.** Время когерентности  $\tau \sim 10^{-3}$  с, что соответствует длине когерентности  $l = c\tau \sim 10^5$  м, что на семь порядков выше, чем для обычных источников света.
2. **Строгая монохроматичность** ( $\Delta \lambda < 10^{-11}$  м).
3. **Большая плотность потока энергии** (характерные величины  $\sim 10^{10}$  Вт/м<sup>2</sup>).
4. **Очень малое угловое расхождение пучка** (в  $10^4$  раз меньше, чем у традиционных оптических осветительных систем, например у прожектора).



## Элементы физики твёрдого тела

**Твёрдое кристаллическое тело** рассматривается в **зонной теории твёрдых тел** как строго периодическая структура, в которой атомные ядра создают периодическое электрическое поле. Задача состоит в описании поведения электронов в этом поле.

Точное решение уравнения Шредингера для такой системы невозможно, и поэтому используют различные упрощающие **приближения**, позволяющие свести задачу многих тел к одноэлектронной задаче об одном электроне, движущемся в заданном внешнем поле.

В основе зонной теории лежит так называемое **адиабатическое приближение**.

Квантово-механическая система разделяется на **тяжёлые** и **лёгкие** частицы – ядра и электроны. Поскольку массы и скорости этих частиц значительно различаются, можно считать, что движение электронов происходит в поле неподвижных ядер, а медленно движущиеся ядра находятся в усреднённом поле всех электронов. Принимая, что ядра в узлах кристаллической решётки неподвижны, **движение электрона рассматривается в постоянном периодическом поле ядер**.

Далее используется приближение **самосогласованного поля**. Взаимодействие данного электрона со всеми другими электронами заменяется действием на него стационарного электрического поля, обладающего периодичностью кристаллической решётки. Это поле создаётся **усреднённым в пространстве зарядом всех других электронов и всех ядер**.

Таким образом, в рамках зонной теории многоэлектронная задача сводится к задаче **движения одного электрона во внешнем периодическом поле** – усреднённом и согласованном поле всех ядер и электронов.



**Вынужденное излучение** (вторичные фотоны) **тождественно вынуждающему** (первичным фотонам) – оно имеет такую же частоту, фазу, поляризацию, направление распространения.

Следовательно, вынужденное излучение **строго когерентно** с вынуждающим излучением, т. е. испущенный фотон **неотличим** от фотона, падающего на атом.

Испущенные фотоны, двигаясь в одном направлении и встречая возбуждённые атомы, стимулируют вынужденные переходы – происходит размножение фотонов.

Для того чтобы происходило усиление излучения, необходимо, чтобы **интенсивность вынужденного излучения превышала интенсивность поглощения фотонов**. А для этого необходимо, чтобы заселённость возбуждённого состояния (число атомов в возбуждённом состоянии) была больше, чем заселённость основного состояния (число атомов в основном состоянии). Такое термодинамически неравновесное состояние называется **состоянием с инверсией населённости**.

Процесс перевода системы в состояние с инверсией населённости называется **накачкой** (осуществляется оптическими, электрическими и другими способами). Инверсная среда, в которой происходит усиление падающего на неё пучка света, называется **активной**. Закон Бугера  $I = I_0 \exp(-\alpha x)$  для таких сред имеет **отрицательный коэффициент поглощения**.

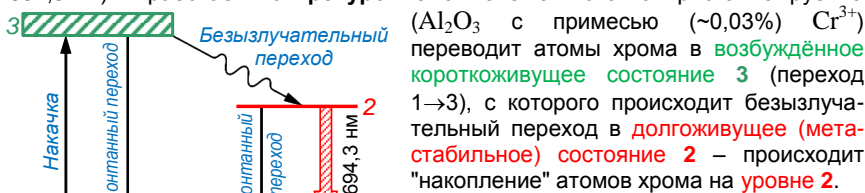
## 28. Лазеры

Эффект усиления излучения в активных средах используется в **оптических квантовых генераторах**, или **лазерах** (Light Amplification of Stimulated Emission of Radiation – **LASER**).

Лазеры подразделяются:

- по типу активной среды (твердотельные, газовые, полупроводниковые и жидкостные);
- по методам накачки (оптические, тепловые, химические, электроионизационные и др.);
- по режиму генерации (непрерывного или импульсного действия).

Первый твердотельный лазер – **рубиновый** (длина волны излучения 694,3 нм) – работает по **трёхуровневой схеме**: накачка кристалла рубина



( $\text{Al}_2\text{O}_3$  с примесью (~0,03%)  $\text{Cr}^{3+}$ ) переводит атомы хрома в **возбуждённое короткоживущее состояние 3** (переход 1→3), с которого происходит безызлучательный переход в **долгоживущее (метастабильное) состояние 2** – происходит "накопление" атомов хрома на **уровне 2**.

При достаточной мощности накачки их концентрация на **уровне 2** будет гораздо больше, чем на **уровне 1**, т. е. возникает **инверсная населённость уровня 2**. (Спонтанные переходы 3→1 в данной системе незначительны).

Каждый фотон, случайно родившийся при спонтанном переходе 2→1, может породить в активной среде лавину вторичных фотонов.

Для многократного усиления лазерной генерации используется **оптический резонатор** – в простейшем случае – пара обращённых друг к другу параллельных (или вогнутых) зеркал на общей оптической оси, между

Волновая функция позволяет вычислить средние значения физических величин, характеризующих данный микрообъект.

Например, среднее расстояние  $\langle r \rangle$  имеет вид:  $\langle r \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} r |\Psi|^2 dV$

Волновая функция удовлетворяет **принципу суперпозиции**: если система может находиться в различных состояниях, описываемых волновыми функциями  $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n, \dots$ , то она также может находиться в состоянии, описываемом линейной комбинацией этих функций (где  $C_n (n=1, 2, \dots)$  – произвольные, вообще говоря, комплексные числа).

$$\Psi = \sum_n C_n \Psi_n$$

Сложение **волновых функций** (амплитуд вероятностей), а не **вероятностей** (определяемых квадратами модулей волновых функций) принципиально отличает квантовую теорию от классической статистической теории, в которой для независимых событий справедлива **теорема сложения вероятностей**.

## 10. Общее уравнение Шредингера

Основное уравнение нерелятивистской квантовой механики имеет вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + U(x, y, z, t) \cdot \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t},$$

где  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ;  $m$  – масса частицы;  $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$  – оператор Лапласа;

$i = \sqrt{-1}$  – мнимая единица;  $U(x, y, z, t)$  – потенциальная функция частицы в силовом поле, в котором она движется;  $\Psi(x, y, z, t)$  – искомая волновая функция частицы.

Уравнение дополняется условиями, накладываемыми на волновую функцию: (1) волновая функция должна быть конечной, однозначной и непрерывной; (2) производные  $\frac{\partial \Psi}{\partial x}, \frac{\partial \Psi}{\partial y}, \frac{\partial \Psi}{\partial z}, \frac{\partial \Psi}{\partial t}$  должны быть непрерывны;

(3) функция  $|\Psi|^2$  должна быть интегрируема (это условие в простейших случаях сводится к условию нормировки вероятностей).

## 11. Уравнение Шредингера для стационарных состояний

Важным частным случаем общего уравнения Шредингера, является **уравнение Шредингера для стационарных состояний**, в котором **исключена зависимость  $\Psi$  от времени**, и поэтому **значения энергии** этих состояний являются **фиксированными** (не изменяются со временем).

В этом случае силовое поле, в котором движется частица, **стационарно**, т. е. функция  $U = U(x, y, z)$  не зависит явно от времени и имеет **смысл потенциальной энергии**. Решение уравнения может быть представлено в виде произведения двух функций – функции **только координат** и функции **только времени**:  $\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \cdot \exp\left(-i \frac{E}{\hbar} t\right)$ , где  $E$  – полная энергия частицы.

**Уравнение Шредингера:**

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \exp\left(-i \frac{E}{\hbar} t\right) \cdot \Delta \psi + U \cdot \psi \cdot \exp\left(-i \frac{E}{\hbar} t\right) = i\hbar \left(-i \frac{E}{\hbar}\right) \cdot \psi \cdot \exp\left(-i \frac{E}{\hbar} t\right)$$

после упрощений приобретает вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + U\psi = E\psi \quad \text{или} \quad \Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\psi = 0$$

– уравнение Шредингера для стационарных состояний.

Физический смысл имеют только **регулярные** волновые функции – конечные, однозначные и непрерывные вместе со своими первыми производными. Эти условия выполняются только при определённом наборе  $E$ . Эти значения энергии называются **собственными**. Решения, которые соответствуют собственным значениям энергии, называются **собственными функциями**. Собственные значения  $E$  могут образовывать как непрерывный, так и дискретный ряд. В первом случае говорят о **непрерывном** (или **сплошном**) спектре, во втором – о **дискретном спектре**.

## 12. Движение свободной частицы

Для свободной частицы  $U(x) = 0$  (пусть она движется вдоль оси  $x$ ).

Решением уравнения Шредингера 
$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E\psi = 0$$

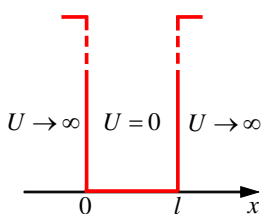
будет функция 
$$\Psi(x,t) = A \exp(-i\omega t + ikx) = A \exp\left(-\frac{i(Et - p_x x)}{\hbar}\right),$$

где  $A = \text{const}$ ;  $\omega = \frac{E}{\hbar}$ ;  $k = \frac{p_x}{\hbar}$  – волновое число – может принимать любые

положительные значения;  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p_x^2}{2m}$  – **непрерывный** спектр энергий.

Таким образом, свободная квантовая частица описывается плоской монохроматической волной де Бройля. Этому соответствует не зависящая от времени плотность вероятности обнаружения частицы в данной точке пространства  $|\Psi|^2 = \Psi\Psi^* = |A|^2$ , т.е. все положения свободной частицы в пространстве являются равновероятными.

## 13. Частица в одномерной прямоугольной "потенциальной яме" с бесконечно высокими "стенками"



Рассмотрим одномерную "потенциальную яму":

$$U(x) = \begin{cases} \infty, & x < 0 \\ 0, & 0 \leq x \leq l \\ \infty, & x > l \end{cases}$$

где  $l$  – ширина "ямы", а энергия отсчитывается от ее дна.

Уравнение Шредингера для стационарных состояний в пределах ямы:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E\psi = 0 \quad \text{или} \quad \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + k^2\psi = 0, \quad \text{где} \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}.$$

За пределы "ямы" частица не проникает, поэтому волновая функция вне "ямы" равна нулю, следовательно, на границах "ямы" непрерывная волновая функция также должна обращаться в нуль

Линии в спектре комбинационного рассеяния с частотами  $\nu = \nu_0 - \nu_i$ , меньшими частоты  $\nu_0$  падающего света, называются **стоксовыми** (или **красными**) спутниками.

Линии с частотами  $\nu = \nu_0 + \nu_i$ , большими  $\nu_0$ , называются **антистоксовыми** (или **фиолетовыми**) спутниками.

Квантовомеханическое объяснение эффекта Рамана: комбинационное рассеяние света есть процесс **неупругого** "столкновения" фотонов с молекулами, в котором один фотон поглощается, и один фотон испускается молекулой.

Если энергии фотонов одинаковы, то в рассеянном свете наблюдается несмещённая линия.

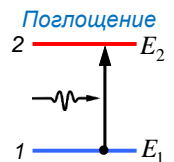
Если молекула под действием света перейдёт в возбуждённое состояние, то испущенный фотон будет иметь меньшую частоту – **возникает стоксов (красный) спутник**.

Если молекула перейдёт из возбуждённого состояния в основное, то испущенный фотон будет иметь большую частоту – **возникает антистоксов (фиолетовый) спутник**. Интенсивность фиолетовых спутников растёт с температурой, а красных практически не изменяется.

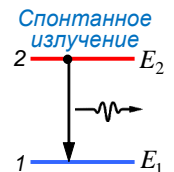
## 27. Поглощение. Спонтанное и вынужденное излучение

Рассмотрим два квантовых состояния с энергиями  $E_1$  и  $E_2$ .

**1. Поглощение.** Если атом находится в основном состоянии 1, то под действием внешнего излучения может осуществиться вынужденный переход в возбуждённое состояние 2, приводящий к поглощению излучения.

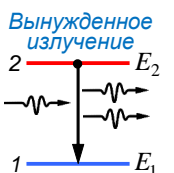


**2. Спонтанное излучение.** Атом, находясь в возбуждённом состоянии 2, может спонтанно (без внешних воздействий) перейти в основное состояние, испуская при этом фотон с энергией  $h\nu = E_2 - E_1$ . Процесс испускания фотона возбуждённым атомом **без внешних воздействий** называется **спонтанным излучением**. Чем больше вероятность спонтанных переходов, тем меньше среднее время жизни атома в возбуждённом состоянии. Так как спонтанные переходы взаимно не связаны, то **спонтанное излучение некогерентно**.



**3. Вынужденное излучение.** А. Эйнштейн для объяснения наблюдавшегося на опыте термодинамического равновесия между веществом и испускаемым и поглощаемым им излучением постулировал, что помимо поглощения и спонтанного излучения должен существовать **третий, качественно иной тип взаимодействия**.

Если на атом, находящийся в возбуждённом состоянии 2, действует внешнее излучение с частотой, удовлетворяющей условию  $h\nu = E_2 - E_1$ , то возникает **вынужденный (индуцированный) переход** в основное состояние 1 с излучением фотона той же энергии  $h\nu = E_2 - E_1$  **дополнительно** к тому фотону, под действием которого произошёл переход. Таким образом, в процесс вынужденного излучения вовлечены **два фотона**: **первичный фотон**, вызывающий (стимулирующий) испускание излучения возбуждённым атомом, и **вторичный фотон**, испущенный атомом.



**Колебательная энергия**, при *небольших* значениях колебательного квантового числа  $v$ , определяется формулой для энергии гармонического осциллятора:

$$E_{\text{кол}} = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad (v = 0, 1, 2, \dots).$$

При этом **правило отбора** для колебательного квантового числа:  $\Delta v = \pm 1$ .

**Вращательная энергия** молекулы, вращающейся с угловой скоростью  $\omega_r$ , и имеющей момент инерции  $I$  относительно оси, проходящей через центр её инерции, равна:

$$E_{\text{вращ}} = \frac{I\omega_r^2}{2} = \frac{(I\omega_r)^2}{2I} = \frac{M^2}{2I},$$

где  $M = I\omega_r$  – момент импульса молекулы.

Момент импульса *квантуется* по закону:

$M = \hbar\sqrt{j(j+1)}$  ( $j = 0, 1, 2, \dots$ ), где  $j$  – **вращательное квантовое число**.

Следовательно, **вращательная энергия** молекулы может иметь только квантованные значения:

$$E_{\text{вращ}} = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2I}.$$

**Правило отбора** для вращательного квантового числа:

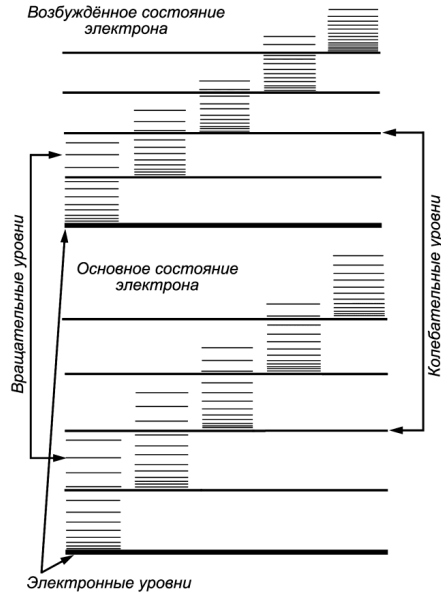
$$\Delta j = \pm 1.$$

При переходе из одного энергетического состояния в другое, с учётом правил отбора, поглощается или испускается фотон с энергией  $\Delta E = \hbar\nu$ . На рисунке представлена схема уровней энергии двухатомной молекулы (для примера представлены только **два** электронных уровня: *основное* электронное состояние и *первое возбуждённое* электронное состояние).

Типичные молекулярные спектры представляют собой **совокупность полос (полосатые спектры)**, которые в свою очередь состоят из огромного числа настолько тесно расположенных линий – переходов между энергетическими уровнями, что их можно разделить, только используя спектральные приборы высокой разрешающей силы.

## 26. Комбинационное рассеяние света (эффект Рамана)

Если на вещество (газ, жидкость, прозрачный кристалл) падает строго монохроматический свет с частотой  $\nu_0$ , то в спектре рассеянного света **наряду с частотой  $\nu_0$  источника** излучения *наблюдаются дополнительные линии* с частотами  $\nu = \nu_0 \pm \nu_i$ , где  $\nu_i$  – частоты колебательных или вращательных переходов рассеивающих молекул.



$$\psi(0) = \psi(l) = 0.$$

Этим граничным условиям удовлетворяет решение уравнения Шредингера  $\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx$  при  $B = 0$  и  $k = \frac{n\pi}{l}$ . Поскольку  $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ , то:

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ml^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) - \text{собственные значения энергии.}$$

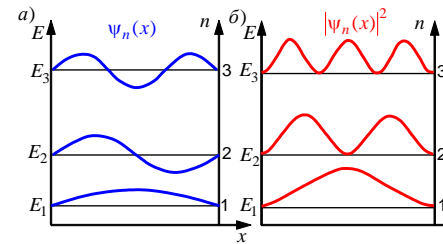
Минимально возможное значение энергии:  $E_{\text{min}} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2}$ .

Таким образом, энергия частицы в бесконечно высокой потенциальной "яме" принимает лишь определённые **дискретные** значения, т. е. **квантуется**.

Квантованные значения энергии  $E_n$  называются **уровнями энергии**, а число  $n$ , определяющее энергетические уровни частицы, называется **главным квантовым числом**.

**Собственные волновые функции**  $\psi_n(x) = A \sin \frac{n\pi}{l}x$ , с учётом

нормировки  $\int_0^l \psi_n^2(x) dx = A^2 \int_0^l \sin^2 \frac{n\pi}{l}x dx = 1$ , будут иметь вид:



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

На рисунке изображены графики собственных функций (а) и плотность вероятности (б) обнаружения частицы на разных расстояниях от "стенок" ямы, определяемая выражением:

$$|\psi_n(x)|^2 = \psi_n(x)\psi_n^*(x).$$

## 14. Прохождение частицы через потенциальный барьер. Туннельный эффект

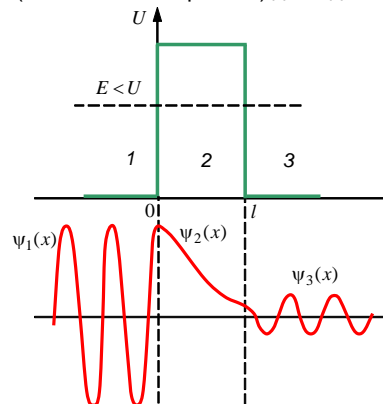
Рассмотрим простейший потенциальный барьер прямоугольной формы (высота  $U$  и ширина  $l$ ) для одномерного движения частицы:

$$U(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \quad (\text{область 1}) \\ U, & 0 \leq x \leq l \quad (\text{область 2}) \\ 0, & x > l \quad (\text{область 3}) \end{cases}$$

Вид волновых функций, являющихся решениями уравнения Шредингера для областей 1, 2 и 3 (см. рисунок и таблицу) свидетельствует о том, что:

1) **В области 1** волновая функция представляет собой сумму двух плоских волн – движущейся в сторону барьера и отражённой от барьера.

2) **В области 2** в случае  $E < U$ :



$$q = i\beta, \quad \text{где } \beta = \frac{\sqrt{2m(U-E)}}{\hbar}.$$

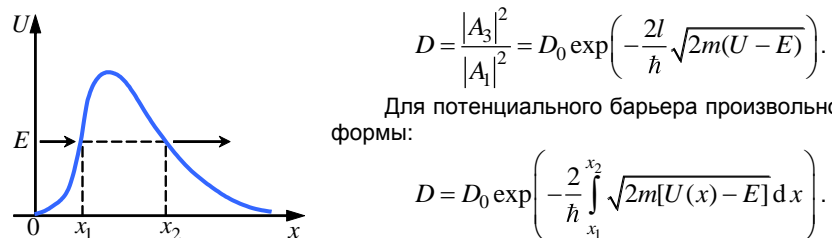
3) В области 3 имеется только волна, прошедшая через барьер ( $B_3 = 0$ ), которая имеет вид волн де Бройля с той же длиной волны, но меньшей амплитудой.

Область	Уравнение Шредингера	Общее решение	Решение при $E < U$
1	$\frac{\partial^2 \psi_1}{\partial x^2} + k^2 \psi_1 = 0,$	$\psi_1(x) = A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx}$	$\psi_1(x) = A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx}$
2	$\frac{\partial^2 \psi_2}{\partial x^2} + q^2 \psi_2 = 0,$	$\psi_2(x) = A_2 e^{iqx} + B_2 e^{-iqx}$	$\psi_2(x) = A_2 e^{-\beta x} + B_2 e^{\beta x}$
3	$\frac{\partial^2 \psi_3}{\partial x^2} + k^2 \psi_3 = 0,$	$\psi_3(x) = A_3 e^{ikx} + B_3 e^{-ikx}$	$\psi_3(x) = A_3 e^{ikx}$

$$\text{Здесь } k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \quad q^2 = \frac{2m(E-U)}{\hbar^2}.$$

Таким образом, квантовая механика приводит к принципиально новому специфическому квантовому явлению, получившему название **туннельного эффекта**, в результате которого микрообъект может "пройти" сквозь потенциальный барьер.

Для описания туннельного эффекта используют понятие **коэффициента прозрачности**  $D$  потенциального барьера, определяемого как отношение квадратов модулей прошедшей и падающей волны. Для случая прямоугольного потенциального барьера:



Для потенциального барьера произвольной формы:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m[U(x)-E]} dx\right).$$

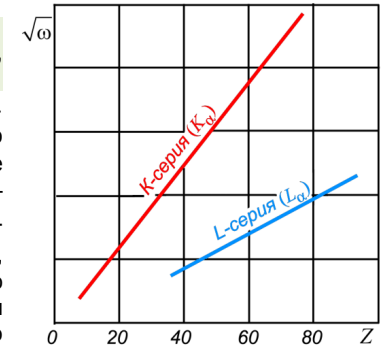
Прохождение частицы сквозь область, в которую, согласно законам классической механики, она не может проникнуть, можно пояснить соотношением неопределённостей. Неопределённость импульса  $\Delta p$  на отрезке  $\Delta x = l$  составляет  $\Delta p > \hbar/l$ . Связанная с этим разбросом в значениях импульса кинетическая энергия  $\frac{(\Delta p)^2}{2m}$  может оказаться достаточной для того, чтобы полная энергия частицы оказалась больше потенциальной.

### 15. Линейный гармонический осциллятор в квантовой механике

Линейный гармонический осциллятор – система, совершающая одномерное движение под действием квазиупругой силы, является моделью, которая часто используется при описании классических и квантовых систем.

$$\text{Закон Мозли: } \nu = R(Z-\sigma)^2 \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$

где  $R$  – постоянная Ридберга,  $m=1,2,3,\dots$  определяет рентгеновскую серию ( $L, M, N, \dots$ ),  $n$  принимает целочисленные значения, начиная с  $m+1$  (определяет отдельную линию  $\alpha, \beta, \gamma, \dots$  соответствующей серии),  $\sigma$  – постоянная экранирования, учитывающая экранирование данного электрона от атомного ядра другими электронами атома. Закон Мозли обычно выражают формулой  $\sqrt{\omega} = C(Z-\sigma)$  ( $C$  и  $\sigma$  – константы).



### 25. Молекулярные спектры

**Молекула** – это наименьшая частица вещества, состоящая из одинаковых или различных атомов, соединённых между собой химическими связями, и являющаяся носителем его основных химических свойств.

Химические связи обусловлены взаимодействием **внешних (валентных)** электронов атомов. **Наиболее часто** в молекулах встречаются **два типа связи**.

- 1) **Ионная связь** осуществляется кулоновским притяжением атомов при переходе электрона от одного атома к другому (например, в молекуле  $\text{NaCl: Na}^+ \dots \text{Cl}^-$ ).
- 2) **Ковалентная связь** осуществляется при обобществлении валентных электронов двумя соседними атомами (вследствие неразличимости тождественных частиц). Наглядно можно представить себе, что электрон каждого атома молекулы проводит некоторое время у ядра другого атома (обмен электронами). Такое специфически квантовое взаимодействие называется **обменным взаимодействием**.

Молекула является квантовой системой; она описывается уравнением Шредингера, учитывающим **движение электронов** в молекуле, **колебания атомов** в молекуле, **вращение молекулы**. Решение этого уравнения – очень сложная задача, которая (учитывая огромное различие в массах электронов и ядер) обычно **разбивается на две**: для электронов и ядер.

Энергию изолированной молекулы можно представить в виде суммы:

$$E \approx E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вращ}},$$

где  $E_{\text{эл}}$  – энергия движения электронов относительно ядер,  $E_{\text{кол}}$  – энергия колебаний ядер,  $E_{\text{вращ}}$  – энергия вращения ядер. Соотношение между ними:

$$E_{\text{эл}} : E_{\text{кол}} : E_{\text{вращ}} = 1 : \sqrt{\frac{m}{M}} : \frac{m}{M},$$

где  $m$  – масса электрона,  $M$  – величина, имеющая порядок массы ядер атомов в молекуле.  $\frac{m}{M} \approx 10^{-5} \div 10^{-3}$ . Поэтому:  $E_{\text{эл}} \gg E_{\text{кол}} \gg E_{\text{вращ}}$ .

**Масштаб энергий:**  $E_{\text{эл}} \approx 1 \div 10 \text{ эВ}$ ,  $E_{\text{кол}} \approx 10^{-2} \div 10^{-1} \text{ эВ}$ ,  $E_{\text{вращ}} \approx 10^{-5} \div 10^{-3} \text{ эВ}$ .

**Каждая из энергий квантуется и определяется квантовыми числами.**



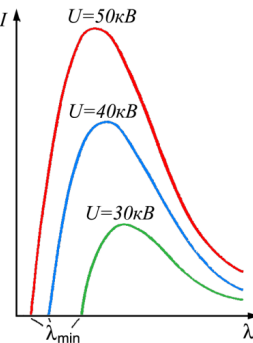
Принцип Паули, лежащий в основе систематики заполнения электронных состояний в атомах, объясняет периодическую систему элементов Д.И. Менделеева повторяемостью в структуре внешних оболочек у атомов родственных элементов (см. стр. 7-32).

**24. Рентгеновские спектры**

Самым распространённым источником рентгеновского излучения является рентгеновская трубка, в которой вылетающие с катода *K* электроны бомбардируют анод *A* (антикатод), изготовленный из тяжёлых металлов (*W*, *Cu*, *Pt* и т. д.).

Рентгеновское излучение, исходящее из анода, состоит из *сплошного спектра тормозного излучения*, возникающего при торможении электронов в аноде, и *линейчатого спектра характеристического излучения*, определяемого материалом анода.

Тормозное излучение имеет коротковолновую границу  $\lambda_{\min}$ , называемую *границей сплошного спектра*, которая соответствует ситуации, при которой вся энергия электрона переходит в энергию рентгеновского кванта:

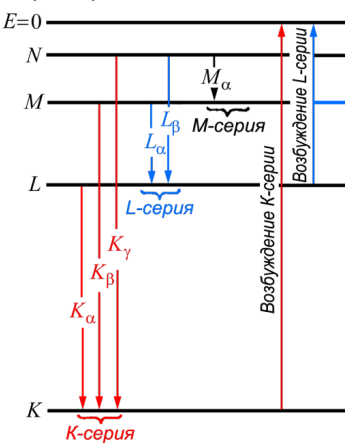


$E_{\max} = h\nu_{\max} = eU$ ,  
где  $U$  – разность потенциалов между анодом и катодом. Граничная длина волны:

$$\lambda_{\min} = \frac{c}{\nu_{\max}} = \frac{ch}{eU} = \frac{ch}{E_{\max}}$$

не зависит от материала анода, а определяется только напряжением на трубке.

Линии характеристического излучения возникают в результате переходов электронов во *внутренних* оболочках атомов, которые имеют сходное строение у всех элементов. Поэтому спектры характеристического излучения разных элементов имеют сходный характер, они состоят из нескольких серий, обозначаемых *K*, *L*, *M*, *N* и *O*.

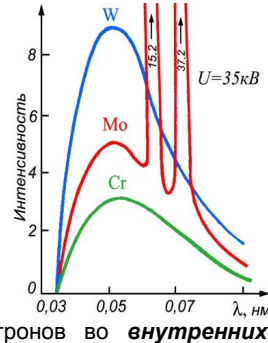


Каждая серия, в свою очередь, содержит небольшой набор отдельных линий, обозначаемых в порядке убывания длины волны индексами  $\alpha, \beta, \gamma, \dots$

При возбуждении электроном (или фотоном) из атома удаляется один из внутренних электронов, например, из *K*-слоя. Освободившееся место может быть занято электроном из какого-либо внешнего слоя (*L*, *M*, *N* и т.д. – при этом возникает *K*-серия).

При увеличении атомного номера  $Z$  весь рентгеновский спектр смещается в коротковолновую часть, не меняя своей структуры.

Закон, связывающий частоты линий с атомным номером  $Z$  испускающего их элемента, называется **законом Мозли**.



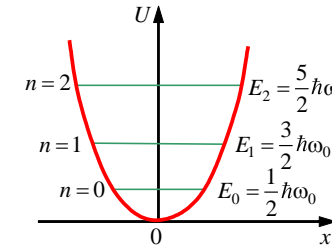
Пружинный, физический и математический маятники – примеры классических гармонических осцилляторов.

Потенциальная энергия гармонического осциллятора равна:  $U = \frac{m\omega_0^2 x^2}{2}$ ,

где  $\omega_0$  – собственная частота колебаний осциллятора,  $m$  – масса частицы.

*Классический осциллятор* не может выйти за пределы "потенциальной ямы" с координатами  $-x_{\max} \leq x \leq +x_{\max}$ .

**Уравнение Шредингера** для стационарных состояний квантового осциллятора:



$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E - \frac{m\omega_0^2 x^2}{2} \right) \cdot \psi = 0,$$

где  $E$  – полная энергия осциллятора.

**Собственные значения** энергии для этого уравнения:

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_0 \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

Таким образом, энергия квантового осциллятора *квантуется* (может иметь лишь дискретные значения). Уровни энергии расположены на *одинаковых* расстояниях, равных  $\hbar\omega_0$ .

*Минимальная энергия*  $E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega_0$  называется **энергией нулевых колебаний**.

**Правилами отбора** в квантовой механике называются условия, накладываемые на изменения квантовых чисел.

Существование энергии нулевых колебаний – типично квантовый эффект – прямое следствие соотношения неопределённости.

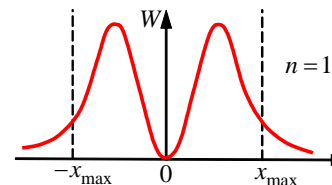
Частица в яме любой формы не может находиться на её дне, поскольку в нуль обращается импульс частицы и его неопределённость, а неопределённость координаты становится бесконечной, что противоречит, в свою очередь, условию пребывания частицы в "потенциальной яме".

Для гармонического осциллятора возможны лишь переходы между соседними подуровнями, т. е. переходы, удовлетворяющие **правилу отбора**:

$$\Delta n = \pm 1.$$

Следовательно, энергия гармонического осциллятора может изменяться только порциями  $\hbar\omega_0$ , и гармонический осциллятор испускает и поглощает энергию квантами.

Квантово-механическое решение задачи о квантовом осцилляторе показывает, что *имеется* отличная от нуля вероятность обнаружить частицу за *пределами области*:



$$-x_{\max} \leq x \leq +x_{\max}.$$

На рисунке приведена квантовая плотность вероятности обнаружения осциллятора при  $n = 1$ , имеющая конечные значения для:

$$x \geq x_{\max}.$$

## Квантовая физика атомов и молекул

### 16. Атом водорода в квантовой механике

На примере водородоподобных атомов – простейших атомов, содержащих единственный внешний электрон, – рассмотрим основы систематики квантовых состояний атомов. Поле водородоподобного атома – это пример **центрального** поля. В таком поле удобно использовать **сферическую** систему координат:  $r, \theta, \varphi$ .

Потенциальная энергия кулоновского взаимодействия электрона с атомным ядром, обладающим зарядом  $Ze$  (для атома водорода  $Z=1$ ):



(т.е. для **дискретного** набора отрицательных энергий (**квантование энергии**)) имеет решения, удовлетворяющие требованиям **однозначности, конечности и непрерывности** волновой функции  $\psi(r, \theta, \varphi)$ .

Выражение для  $E_n$  совпадает с полученным в теории атома Бора.

Нижайший уровень  $E_1$  – **основной**, все остальные – **возбуждённые**.

При  $E < 0$  движение электрона – **связанное**, при  $E > 0$  – **свободное** (атом **ионизируется**).

Энергия  $E = E_\infty = 0$  достигается при  $n = \infty$ .

Энергия ионизации атома **водорода**:  $E_i = -E_1 = \frac{me^4}{8h^2\epsilon_0^2} = 13,55 \text{ эВ}$ .

Собственные волновые функции  $\psi = \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$  определяются тремя **квантовыми числами**: **главным**  $n$ , **орбитальным**  $l$  и **магнитным**  $m$ .

### 17. Квантовые числа

— **Главное квантовое число**  $n$  определяет **энергетические уровни электрона в атоме**:

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

— **Орбитальное квантовое число**  $l$  при заданном  $n$  принимает значения:

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

и определяет величину **момента импульса (механический орбитальный момент)** электрона в атоме:

$$L_l = \hbar \sqrt{l(l+1)}.$$

**распределение Максвелла–Больцмана**:  $\langle N_i \rangle = A \exp\left(\frac{E_i}{kT}\right)$ ,

где  $A = \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right)$ . Таким образом, при высоких температурах оба "квантовых"

газа ведут себя подобно классическому газу.

### 22. Принцип Паули

Системы электронов (фермионов) встречаются в природе только в состояниях, описываемых антисимметричными волновыми функциями.

Отсюда следует, что два одинаковых электрона (фермиона), входящих в одну систему, не могут находиться в одинаковых состояниях (иначе при перестановке волновая функция была бы чётной).

(Отметим, в одинаковом состоянии может находиться любое число бозонов.)

**Другая формулировка принципа Паули**: в одном и том же атоме не может быть более одного электрона с одинаковым набором четырёх квантовых чисел  $n, l, m, m_s$ .

### 23. Распределение электронов в атоме по состояниям

Совокупность электронов в многоэлектронном атоме, имеющих одно и то же главное квантовое число  $n$ , называется **электронной оболочкой**.

Максимальное число электронов, находящихся в состояниях определяемых данным главным квантовым числом, равно:

$$Z(n) = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2.$$

В каждой из оболочек электроны распределяются по **подоболочкам**, соответствующим данному  $l$ .

Поскольку  $l$  принимает значение от 0 до  $n-1$ , то **число подоболочек равно порядковому номеру  $n$  оболочки**.

Количество электронов в подоболочке определяется квантовыми числами  $m$  и  $m_s$  – **максимальное число электронов в подоболочке с данным  $l$  равно**:

$$2(2l+1).$$

Обозначения оболочек, а также распределение электронов по оболочкам и подоболочкам, представлены в таблице.

Главное квантовое число	1	2	3	4	5										
Символ оболочки	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>O</i>										
Максимальное число электронов в оболочке	2	8	18	32	50										
Орбитальное квантовое число $l$	0	0 1	0 1 2	0 1 2 3	0 1 2 3 4										
Символ подоболочки	<i>1s</i>	<i>2s 2p</i>	<i>3s 3p 3d</i>	<i>4s 4p 4d 4f</i>	<i>5s 5p 5d 5f 5g</i>										
Максимальное число электронов в подоболочке	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14 18										

## 21. Понятия о квантовой статистике Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака

Аналогично классическим статистическим методам, применяемым в молекулярной физике для исследования большого числа подобных объектов (атомов, молекул), для квантовых систем, состоящих из огромного числа неразличимых тождественных квантовых частиц, подчиняющихся законам квантовой механики, применяются методы **квантовой статистики**.

Напомним, что в молекулярной физике классических систем распределение частиц идеального газа по энергиям во внешнем потенциальном поле  $W$  при заданной температуре  $T$  описывается **распределением Больцмана**:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right), \quad \text{где } k - \text{ постоянная Больцмана.}$$

В квантовой статистике также используется **модель идеального газа квазичастиц**, причём основной характеристикой данного квантового состояния с данным набором  $i$  квантовых чисел, является **число заполнения**  $N_i$ , указывающее степень заполнения данного квантового состояния частицами системы, состоящей из множества тождественных частиц. Для систем частиц, образованных **бозонами**, числа заполнения могут принимать любые целые значения:  $0, 1, 2, \dots$ . Для систем частиц, образованных **фермионами**, числа заполнения могут принимать лишь два значения:  $0$  для свободных состояний и  $1$  для занятых. Сумма всех чисел заполнения должна быть равна числу частиц системы. Квантовая статистика позволяет подсчитать среднее число частиц в данном квантовом состоянии, т.е. определить средние числа заполнения  $\langle N_i \rangle$ .

**Идеальный газ из бозонов – бозе-газ** – описывается **квантовой статистикой Бозе-Эйнштейна**.

**Распределение Бозе-Эйнштейна** – закон, выражающий распределение частиц по энергетическим состояниям в бозе-газе: при статистическом равновесии и отсутствии взаимодействия среднее число частиц в  $i$ -м состоянии с энергией  $E_i$  равно:

$$\langle N_i \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_i - \mu}{kT}\right) - 1}$$

Здесь  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – термодинамическая (абсолютная) температура;  $\mu$  – **химический потенциал** – термодинамическая функция состояния, определяющая изменение внутренней энергии (и, вообще говоря, других термодинамических потенциалов) системы при изменении числа частиц в системе, при условии, что все остальные величины, от которых зависит внутренняя энергия (энтропия, объем, и т.д.), фиксированы. Химический потенциал необходим для описания свойств **открытых систем** (систем с переменным числом частиц).

**Идеальный газ из фермионов – ферми-газ** – описывается **квантовой статистикой Ферми-Дирака**.

**Распределение Ферми-Дирака** – закон, выражающий распределение частиц по энергетическим состояниям в ферми-газе: при статистическом равновесии и отсутствии взаимодействия среднее число частиц в  $i$ -м состоянии с энергией  $E_i$  равно:

$$\langle N_i \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_i - \mu}{kT}\right) + 1}$$

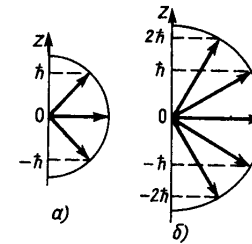
При высоких температурах, когда  $\exp((E_i - \mu)/kT) \gg 1$ , оба распределения Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака переходят в **классическое**

— **Магнитное квантовое число**  $m$  при данном  $l$  принимает значения:

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

и определяет **величину момента импульса электрона в заданном направлении**. Так орбитальный момент импульса электрона  $\vec{L}_l$  может иметь **лишь такие ориентации в пространстве**, при которых **проекция**  $L_{lz}$  вектора  $\vec{L}_l$  на направление внешнего магнитного поля принимает только **квантованные значения, кратные  $\hbar$  (пространственное квантование)**:

$$L_{lz} = m\hbar.$$



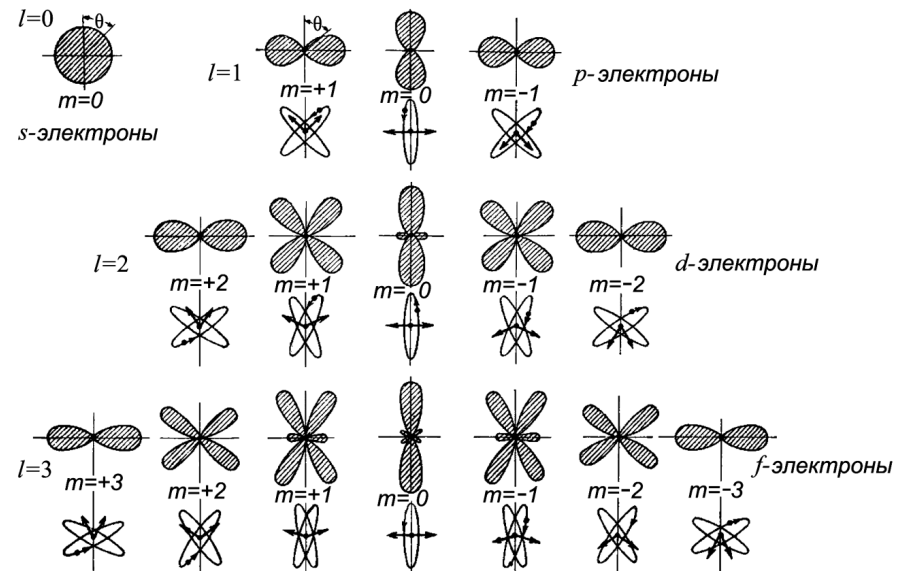
Таким образом, вектор  $\vec{L}_l$  может принимать  $2l + 1$  ориентаций в пространстве. На рисунке приведены возможные ориентации векторов  $\vec{L}_l$  для электронов с  $l = 1$  (а) и  $l = 2$  (б).

Соответственно, в **магнитном** поле уровень с главным квантовым числом  $n$  расщепляется на  $2l + 1$  подуровней – **эффект Зеемана**.

Расщепление уровней энергии во внешнем **электрическом** поле называется **эффектом Штарка**.

В квантовой механике **квадрат модуля волновой функции** определяет **вероятность** обнаружения электрона в единице объёма. Вероятность обнаружения электрона в разных частях атома различна. Электрон при своём движении как бы "размазан" по всему объёму, образуя **электронное облако**, плотность (густота) которого характеризует вероятность нахождения электрона в различных точках объёма атома.

**Квантовые числа**  $n$  и  $l$  характеризуют **размер и форму** электронного облака, а **квантовое число**  $m$  характеризует **ориентацию** электронного облака



в пространстве. В атомной физике, по аналогии со спектроскопией, состояние электрона, характеризующееся квантовым числом  $l=0$ , называется  $s$ -состоянием (электрон в этом состоянии называется  $s$ -электроном);  $l=1$  –  $p$ -состоянием;  $l=2$  –  $d$ -состоянием;  $l=3$  –  $f$ -состоянием и т. д.

На рисунке показаны **графические изображения** (полярные диаграммы) плотностей вероятности для  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -электронов и соответствующее каждому случаю **пространственное квантование** – такая ориентация боровских орбит, при которой проекция момента импульса имеет соответствующее значение (например,  $\pm 2\hbar$  для  $l=2$ ,  $m=2$ ).

### 18. Правила отбора

Переходы между электронными состояниями возможны только в том случае, если:

1) изменение  $\Delta l$  орбитального квантового числа  $l$  удовлетворяет условию

$$\Delta l = \pm 1;$$

2) изменение  $\Delta m$  магнитного квантового числа  $m$  удовлетворяет условию

$$\Delta m = 0, \pm 1.$$

Так, например, в атоме водорода переходы  $np \rightarrow 1s$  ( $n=2,3,\dots$ ) образуют серию Лаймана, а переходы  $np \rightarrow 2s$ ,  $ns \rightarrow 2p$ ,  $nd \rightarrow 2p$  ( $n=3,4,\dots$ ) – серию Бальмера.

### 19. Спин электрона

Электрон обладает **собственным неунуничтожимым механическим моментом импульса**, не связанным с движением электрона в пространстве, – **спином**.

Спин был обнаружен в экспериментах Штерна и Герлаха при прохождении узкого пучка атомов водорода, находящихся в  $s$ -состоянии через сильное неоднородное магнитное поле. В этом состоянии  $l=0$ , момент импульса  $L_0 = \hbar\sqrt{l(l+1)} = 0$ , и магнитное поле не должно было влиять на движение атомов. Однако пучок атомов **расщеплялся на два пучка**, следовательно, было обнаружено пространственное квантование механического момента, не связанного с орбитальным движением электрона.

Часто спин электрона **наглядно** представляют, как момент импульса, связанный с вращением электрона – твёрдого шарика – вокруг своей оси, **но** такая модель приводит к абсурдному результату – линейная скорость на поверхности электрона в 200 раз превышает скорость света.

Поэтому **следует рассматривать спин электрона** (и всех других микрочастиц) **как внутреннее неотъемлемое квантовое свойство микрочастицы**: подобно тому, как частицы имеют массу, а заряженные частицы – заряд, они имеют ещё и **спин**.

Спин  $\vec{L}_s$ , как механический момент, квантуется по закону

$$L_s = \hbar\sqrt{s(s+1)},$$

где  $s$  – **спиновое квантовое число**. Проекция  $L_{sz}$  спина квантуется так, что вектор  $\vec{L}_s$  может принимать  $2s+1$  ориентаций. Так как опыты Штерна и Герлаха обнаружили только две ориентации спина, то  $2s+1=2$ , откуда:  $s = \frac{1}{2}$ .

Проекция  $L_{sz} = \hbar m_s$ , где  $m_s$  – **магнитное спиновое квантовое число**, которое может иметь только два значения:  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ .

Таким образом, **состояние электрона в атоме определяется набором четырёх квантовых чисел**:

- |     |                    |       |  |
|-----|--------------------|-------|--|
| (1) | главное            | $n$   | ( $n=1, 2, 3, \dots$ );                  |
| (2) | орбитальное        | $l$   | ( $l=0, 1, 2, \dots, n-1$ );             |
| (3) | магнитное          | $m$   | ( $m=-l, \dots, -1, 0, +1, \dots, +l$ ); |
| (4) | магнитное спиновое | $m_s$ | ( $m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ ).  |

### 20. Принцип неразличимости тождественных частиц. Фермионы и бозоны

В квантовой физике частицы, имеющие одинаковые физические свойства – массу, электрический заряд, спин и т. д., являются **тождественными**.

**Принцип неразличимости тождественных частиц: тождественные частицы экспериментально различить невозможно.**

Этот **фундаментальный** (основополагающий) принцип квантовой физики **не имеет аналога** в классической физике. В классической механике одинаковые частицы можно различить по положению в пространстве и отследить их траекторию. В квантовой механике, поскольку понятие траектории лишено смысла, то частицы полностью теряют свою индивидуальность и становятся неразличимыми.

Математическая запись принципа неразличимости:

$$|\Psi(x_1, x_2)|^2 = |\Psi(x_2, x_1)|^2,$$

где  $x_1$  и  $x_2$  – соответственно совокупность пространственных и спиновых координат первой и второй частиц. Возможны два случая:

$$\Psi(x_1, x_2) = \Psi(x_2, x_1) \quad \text{и} \quad \Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1).$$

**В первом случае** волновая функция системы при перемене частиц местами **не меняет знака**; такая функция называется **симметричной**.

**Во втором случае** при перемене частиц местами **знак** волновой функции **меняется**; такая функция называется **антисимметричной**.

При этом характер симметрии не меняется со временем, таким образом, **свойство симметрии** или **антисимметрии** – **признак данного типа частицы**.

**Симметрия волновых функций определяется спином частиц.**

**Частицы с полуцелым спином** (например, электроны, протоны, нейтроны) описываются антисимметричными волновыми функциями и подчиняются статистике Ферми-Дирака: эти частицы называются **фермионами**.

**Частицы с нулевым или целочисленным спином** (например,  $\pi$ -мезоны, фотоны) описываются симметричными волновыми функциями и подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна; эти частицы называются **бозонами**.