О. Г. Бобрович, В. В. Тульев

ФИЗИКА

В 5-ти частях Часть 5

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВА

Тексты лекций по дисциплине «Физика» для студентов специальности 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий»

Минск 2015

Рассмотрены и рекомендованы к изданию редакционноиздательским советом Белорусского государственного технологического университета.

Рецензенты:

доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики БГПУ им. Максима Танка И. С. Ташлыков; доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики твердого тела БГУ В. Г. Шепелевич

Бобрович, О. Г.

Б 72 Физика. В 5 ч. Ч. 5. Строение и свойства вещества : тексты лекций по дисциплине «Физика» для студентов специальности 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» / О. Г. Бобрович, В. В. Тульев. – Минск : БГТУ, 2015. – 121 с.

В пособии кратко изложен материал лекции по разделу «Строение и свойства вещества» для студентов очной формы обучения специальности 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий». Данное пособие можно использовать для организации управляемой самостоятельной работы студентов при подготовке к практическим и лабораторным занятиям.

УДК [537.2+537.3](075.8) ББК 22.33я73

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2015
 © Бобрович О. Г., Тульев В. В., 2015



СТРОЕНИЕ АТОМА ВОДОРОДА

Лекция 1

1.1. Опыты Резерфорда по изучению строения атомов.

1.2. Закономерности спектров излучения атома водорода.

1.3. Опыты Франка и Герца. Дискретность энергетических уровней в атоме.

1.4. Атом водорода и его спектр излучения по теории Бора.

1.1. Опыты Резерфорда по изучению строения атомов

В начале XX в. существование атомов стало общепризнанным фактом. Также было установлено существование положительных и отрицательных зарядов и открыт носитель отрицательного заряда – электрон. Стало ясно, что атомы представляют сложную электрическую систему, имеющую размер порядка 10⁻¹⁰ м. Соответственно возник вопрос о строении атома. Поскольку в целом атом нейтрален, положительные и отрицательные заряды, входящие в него, должны взаимно компенсироваться. Одной из первых моделей атома была модель Томсона. Согласно этой модели, по всему объему атома с некоторой объемной плотностью распределен положительный заряд, а электроны погружены в эту среду из положительного заряда. Электроны взаимодействуют с элементами положительно заряженной среды атома посредством кулоновских сил. При отклонении электрона от положения равновесия возникают силы, которые стремятся возвратить его в положение равновесия. Благодаря этому возникают колебания электрона, а, как известно, колебания электронов обусловливают излучение атомов.

Чтобы установить строение атома, необходимо было определить распределение электрического заряда в нем. Основная идея исследования строения атома заключалась в том, что закономерности рассеяния

заряженных частиц на атомах зависят от распределения заряда в нем. Следовательно, изучив эти закономерности, можно определить распределение заряда в атоме, т. е. экспериментально исследовать строение атома.

Первые эксперименты по изучению строения атома были предприняты английским физиком Эрнестом Резерфордом в 1911 г. Они стали возможны благодаря открытию явления *радиоактивности*, при котором в результате естественного радиоактивного распада тяжелых элементов выделяются α -*частицы*. Как оказалось, эти частицы являются ядрами изотопа гелия ${}_{2}^{4}$ He.

Схема установки Резерфорда представлена на рисунке. Металлическая камера К, закрытая сверху стеклянной пластинкой С, прикреплена к подставке П, на горизонтальной панели которой нанесена круговая шкала для измерения углов в градусах. Вся подставка вместе с камерой вставлена в шлиф Ш и может вращаться вокруг вертикальной оси. Сбоку в камеру К вмонтирован микроскоп М, перед объективом которого укреплен экран Э, покрытый сернистым цинком. При попадании α-частицы на такой экран он флюоресцирует.

Источник α -частиц И помещен в свинцовый футляр Φ с диафрагмой Д, которая формирует их пучок. На их пути к экрану Э расположена золотая фольга З толщиной ~10⁻⁶ м. Источник и фольга неподвижно прикреплены к трубке Т, которая совпадает с осью прибора. Через эту трубку из камеры выкачивается воздух, что предотвращает рассеяние α -частиц на молекулах воздуха. Такая конструкция установки позволяла, поворачивая камеру под различными углами, наблюдать с помощью микроскопа вспышки на экране от α -частиц, которые были рассеяны на эти углы.

Исследования показали, что подавляющее число α -частиц отклоняется лишь на небольшой угол. И лишь небольшое количество частиц отклонялось от первоначального направления движения на большие углы. А в некоторых случаях угол рассеяния α -частиц был близок к 180°. На основании полученных результатов Резерфорд, учитывая, что электроны не могут существенно влиять на рассеяние относительно тяжелых и быстрых α -частиц, сделал выводы, которые были положены в основу *планетарной (ядерной) модели атомов*:

1) существует ядро, в котором сосредоточены практически вся масса атома и весь его положительный заряд, причем размеры ядра значительно меньше, чем размеры самого атома;

2) электроны, которые входят в состав атома, движутся вокруг ядра по круговым орбитам.



Исходя из этих двух предпосылок и предполагая, что взаимодействие между налетающей α -частицей и положительно заряженным ядром определяется кулоновскими силами, Резерфорд установил, что атомные ядра имеют размеры 10^{-15} – 10^{-14} м, т. е. оно в 10^4 – 10^5 раз меньше размеров атомов. Эта модель стала значительным шагом на пути к современным представлениям о строении атома. Лежащее в ее основе понятие атомного ядра, в котором сосредоточены весь положительный заряд атома и практически вся его масса, сохранило свое значение до настоящего времени. Однако предположение о движении электронов по круговым орбитам было несовместимо ни с законами классической электродинамики, ни с линейчатым характером спектров излучения атомарных газов. Согласно классической электродинамике, электрон, движущийся по орбите с нормальным ускорением, должен излучать энергию в виде электромагнитной волны. В результате излучения энергия электрона будет уменьшаться, и он будет непрерывно приближаться по спирали к ядру и, как показали оценки, упадет на ядро через ~ 10^{-14} с. При этом частота его вращения должна непрерывно меняться, а, следовательно, и частота излучаемых волн. Поэтому электромагнитное излучение должно иметь непрерывный спектр. Однако в действительности атом является устойчивой и «долгоживущей» электромеханической системой. А изучение спектров излучения светящихся газов показало, что спектр излучения атома носит линейчатый характер.

1.2. Закономерности спектров излучения атома водорода

Важную роль в развитии планетарной модели атома сыграли эмпирические закономерности, полученные при изучении линейчатого спектра атома водорода.

Тщательные исследования спектров излучения различных разреженных газов (спектров излучения атомов) показали, что каждому газу присущ вполне определенный линейчатый спектр. Более того, обнаружилось, что спектральные линии можно распределить по группам (сериям). Линии, принадлежащие к одной серии, были связаны между собой определенной закономерностью.

В 1885 г. швейцарский физик Иоганн Бальмер установил, что частоты девяти линий в видимой области спектра водорода (рисунок) удовлетворяют условию

$$v = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right),$$
 1.2.1)

где $R = 3,293 \cdot 10^{15}$ Гц – постоянная Ридберга; n = 3, 4, 5, 6...11.

Все спектральные линии, удовлетворяющие соотношению (1.2.1) при любых целочисленных значениях n > 2, называются линиями серии Бальмера. Из формулы (1.2.1) видно, что по мере увеличения n частота линий спектра возрастает. При n = 3 значение частоты имеет минимальное значение в серии Бальмера, и называется головной линией серии. Максимальное значение частоты, полученное при $n = \infty$, называется границей серии.



Видимый свет

Исследования спектра водорода показали, что в нем наблюдаются другие серии спектральных линий. В ультрафиолетовой области спектра была обнаружена *серия Лаймана*

$$\mathbf{v} = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right),\tag{1.2.2}$$

где *n* = 2, 3, 4, 5, 6....

В инфракрасной области расположены еще четыре серии: *– серия Пашена*

$$\mathbf{v} = R\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right),\tag{1.2.3}$$

где *n* = 3, 4, 5, 6, 7...; *– серия Брэкетта*

$$v = R\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2}\right),$$
 (1.2.4)

где *n* = 5, 6, 7, 8, 9...; *– серия Пфунда*

$$\mathbf{v} = R\left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2}\right),\tag{1.2.5}$$

где *n* = 6, 7, 8, 9, 10...; *– серия Хэмфри*

$$\mathbf{v} = R\left(\frac{1}{6^2} - \frac{1}{n^2}\right),\tag{1.2.6}$$

где *n* = 7, 8, 9, 10, 11....

Все экспериментально найденные серии спектральных линий атома водорода могут быть описаны единой формулой, которую назвали *формулой Бальмера*:

$$v = R\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right),$$
 (1.2.7)

где n = m + 1, m + 2, m + 3...или

$$\frac{1}{\lambda} = R^* \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \tag{1.2.8}$$

где $R^* = \frac{R}{c} = 1,097 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ – постоянная Ридберга; *с* – скорость света

в вакууме; n = m + 1, m + 2, m + 3...

Линейчатый характер спектров излучения атомов позволяет сделать вывод о том, что атом излучает энергию не в произвольных количествах (которые могут отличаться друг от друга на сколь угодно малую величину), а только вполне определенными порциями – квантами.

1.3. Опыты Франка и Герца. Дискретность энергетических уровней в атоме

Рассмотрим опыты, проведенные немецкими физиками Джеймсом Франком и Густавом Герцем. Схема их установки приведена на рис. 1.3.1.



Рис. 1.3.1

В трубке, заполненной парами ртути под небольшим давлением (~1 мм рт. ст.), имелись три электрода: катод К, сетка С и анод А. Электроны, вылетавшие из катода вследствие термоэлектронной эмиссии, ускорялись разностью потенциалов U, приложенной между катодом и сеткой. Эту разность потенциалов можно было плавно менять с помощью потенциометра П. Между сеткой и анодом создавалось слабое электрическое поле (разность потенциалов порядка 0,5 В), тормозившее движение электронов к аноду. С помощью гальванометра Γ измерялась сила тока I в цепи анода в зависимости от ускоряющего напряжения U. Полученные результаты представлены на рис. 1.3.2.

Из графика I = f(U) видно, что сила тока вначале монотонно возрастает, достигает максимума при U = 4,9 В. После чего при дальнейшем увеличении U резко падает, достигает минимума и снова начинает расти. Максимумы силы тока повторяются при U, равном 9,8 B, 14,7 В и т. д. Такой ход кривой можно было объяснить только тем, что атомы могут воспринимать энергию только определенными порциями. До тех пор, пока энергия электрона меньше некоторого значения ΔE , соударения между электроном



и атомом ртути носят упругий характер. Так как масса электрона во много раз меньше массы атома ртути, то энергия электрона при столкновениях практически не изменяется. Часть электронов попадает на сетку, остальные же, проскочив через сетку, достигают анода, создавая ток в цепи гальванометра Г. Чем больше U (чем больше скорость, с которой электроны достигают сетки), тем больше будет доля электронов, прошедших промежуток сетка – анод, и тем больше будет сила тока *I*. Когда энергия, приобретаемая электроном в промежутке катод – сетка, достигает или превосходит ΔE , соударения перестают быть упругими. Поэтому электроны при ударах с атомами ртути передают им энергию ΔE и продолжают затем двигаться с меньшей энергией (и соответственно с меньшей скоростью). Например, при U = 5,3 В электрон отдает при соударении атому энергию, соответствующую 4,9 В (первый потенциал возбуждения атома ртути), и продолжает двигаться с энергией 0,4 эВ. Если даже такой электрон окажется между сеткой и анодом, он не сможет преодолеть задерживающее напряжение 0,5 В и будет возвращен обратно на сетку. Поэтому число электронов, достигающих анода, уменьшается, и вследствие этого уменьшается сила тока *I*. Атомы ртути, получившие при соударении с электронами энергию ΔE , переходят в возбужденное состояние, из которого они спустя весьма короткое время (~10⁻⁸ с) возвращаются в основное состояние, излучая квант света. При напряжении, превышающем 9,8 В, электрон на пути от катода до анода может дважды претерпеть неупругое соударение с атомами ртути, теряя при этом энергию 9,8 В, вследствие чего сила тока *I* снова начнет уменьшаться. При еще большем напряжении возможны трехкратные неупругие соударения электронов с атомами, что приводит к возникновению следующего максимума, и т. д.

Экспериментально установленный факт того, что атомы могут принимать энергию только определенными порциями, говорит о том, что энергетические состояния атомов дискретны (т. е. энергия атома может принимать только определенные дискретные значения). Таким образом, в опытах Франка и Герца непосредственно обнаруживается существование у атомов дискретных энергетических уровней.

1.4. Атом водорода и его спектр излучения по теории Бора

В 1913 г. датский физик Нильс Бор разработал модель водородоподобного атома, с помощью которой ему удалось теоретически увязать в единое целое планетарную модель атома Резерфорда, эмпирические закономерности линейчатых спектров атома водорода, а также известные к тому времени закономерности излучения и поглощения света. Разработанная Н. Бором модель представляла собой первую попытку создать неклассическую, т. е. основанную не только на законах классической физики, модель атома. В ней классическое описание поведения электрона в атоме было впервые дополнено условиями, которые накладывали ограничения на возможные состояния атома водорода. Эти ограничения были сформулированы Н. Бором в виде постулатов, которые не только не могли быть обоснованы в рамках классической физики, но и находились с ней в прямом противоречии.

Постулаты Бора:

1. Постулат стационарных состояний. Существуют некоторые стационарные состояния атома, находясь в которых он не излучает энергии. Эти состояния характеризуются дискретным набором значений энергии: $E_1, E_2, E_3,...$

2. Правило частот. При переходе атома из одного стационарного состояния в другое испускается или поглощается один фотон. Энергия фотона равна разности энергий стационарных состояний

$$hv_{mn} = E_m - E_n \Longrightarrow v_{mn} = \frac{(E_m - E_n)}{h}.$$
 (1.4.1)

Для вычисления спектра атома по теории Бора нужно найти энергии его стационарных состояний, которым соответствуют определенные орбиты, и установить, между какими стационарными состояниями возможны переходы. В самих постулатах не было никаких указаний для нахождения этих стационарных состояний и их энергий. Этот вопрос тесно связан с вопросом о структуре атома вообще. Нильс Бор и вслед за ним немецкий физик Арнольд Зоммерфельд развили модель атома Резерфорда и воспользовались ею для определения характеристик стационарных состояний и возможных переходов между ними, тем самым заложив основы современной теории спектров.

Бор установил, что одно из важнейших условий, определяющих стационарное состояние, заключается в простейшем случае (в случае атома водорода) в следующем: в стационарных состояниях атома электрон, двигаясь по круговой орбите, должен иметь квантованные (дискретные) значения момента импульса L_n , удовлетворяющие условию:

$$L_n = m_e \upsilon_n r_n = n \frac{h}{2\pi}, \qquad (1.4.2)$$

где m_e — масса электрона; υ_n — скорость электрона на орбите радиусом r_n ; $n = 1, 2, 3, ...; h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Гц — постоянная Планка.

Это утверждение получило название: *пра*вило квантования орбит.

Рассмотрим следствия, вытекающие из постулатов Бора, и правила квантования орбит. Пусть атом содержит ядро с зарядом q = +Ze (Z – зарядовое число ядра), вокруг которого по круговой орбите движется один электрон (такие атомы называют водородоподобными).

Нормальное ускорение \vec{a}_n электрону сообщает сила кулоновского притяжения между ядром и электроном (рис. 1.4.1).



Рис. 1.4.1

Применим второй закон Ньютона для описания движения электрона

$$m_e a_n = F \Longrightarrow m_e \frac{{\upsilon_n}^2}{r_n} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{eq}{{r_n}^2} \Longrightarrow m_e \frac{{\upsilon_n}^2}{r_n} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Ze^2}{{r_n}^2}.$$
 (1.4.3)

Решая систему уравнений (1.4.2, 1.4.3), можно найти скорость электрона на стационарной орбите с номером *n*:

$$\begin{cases} m_e \upsilon_n r_n = n \frac{h}{2\pi} \\ m_e \frac{\upsilon_n^2}{r_n} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Ze^2}{r_n^2} \Rightarrow \begin{cases} r_n = \frac{nh}{2\pi m_e \upsilon_n} \\ m_e \upsilon_n^2 r_n = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} Ze^2 \end{cases} \Rightarrow \\ m_e \upsilon_n^2 r_n = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} Ze^2 \end{cases} \Rightarrow \\ m_e \upsilon_n^2 \frac{nh}{2\pi m_e \upsilon_n} = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} \Rightarrow \upsilon_n = \frac{Ze^2}{2\varepsilon_0 h n}. \end{cases}$$
(1.4.4)

Тогда радиус орбиты с номером *n* будет равен

$$r_n = \frac{hn}{2\pi m_e \upsilon} = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m_e Z e^2} n^2. \qquad (1.4.5)$$

Если Z = 1 (атом водорода) и n = 1, то $r_1 = a_0 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2} = 0,529 \times$

×10⁻¹⁰ м – первый Боровский радиус.

Кинетическая энергия электрона при движении по орбите

$$K_n = \frac{m_e v_n^2}{2} = \frac{m_e e^4 Z^2}{8\varepsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}.$$
 (1.4.6)

Потенциальная энергия взаимодействия электрона с ядром

$$\Pi_n = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{eq}{r_n} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_n} = -\frac{m_e e^4 Z^2}{4\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}.$$
 (1.4.7)

Полная энергия атома водорода

$$E_n = \mathcal{K}_n + \Pi_n = \frac{m_e e^4 Z^2}{8\varepsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} - \frac{m_e e^4 Z^2}{4\varepsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{m_e e^4 Z^2}{8\varepsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}.$$
 (1.4.8)

Из выражения (1.4.8) видно, что энергия атома водорода определяется номером орбиты *n*. Впоследствии был установлен физический смысл величины *n*, и она оказалась равной *главному квантовому* числу электрона в атоме.

Согласно правилу частот, частота v_{mn} излученного фотона при переходе атома водорода (Z = 1) из стационарного состояния с энергией E_n в стационарное состояние с энергией E_m равна

$$\mathbf{v}_{mn} = \frac{\left(E_n - E_m\right)}{h} = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right) = R\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad (1.4.9)$$

где $R = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2}$ – постоянная Ридберга.

После подстановки в это выражение числовых значений физических констант получается значение, которое с высокой точностью совпадает с экспериментальным значением постоянной Ридберга из формулы Бальмера (1.2.1).

На рис. 1.4.2 показана схема уровней энергии атома водорода, а также переходы, соответствующие сериям Лаймана, Бальмера, Пашена и Пфунда в спектре атома.



Рис. 1.4.2

Разрешенные значения энергии атома водорода изображены в виде горизонтальных линий. Для пяти нижних энергетических уровней приведены значения главных квантовых чисел n и энергии E_n . Переходы атома водорода из одного стационарного состояния в другое (что соответствует переходу электрона с одной орбиты на

другую) обозначены стрелками. Совокупность изображенных стрелками на рис. 1.4.2 переходов образует спектр излучения атома водорода.

Обратные переходы будут связаны с поглощением кванта света (фотона). На рис. 1.4.3 стрелками представлены поглощательные переходы для серий Бальмера и Пашена. Соответствующий набор частот образует спектр поглощения атома водорода.



Рис. 1.4.3

Теория Бора стала важным шагом в развитии физики атома. Она позволила объяснить механизм возникновения спектров и рассчитать частоты спектральных линий атома водорода и водородоподобных атомов. Однако возникли принципиальные трудности при попытке использовать ее для объяснения спектральных закономерностей сложных атомов, содержащих более одного электрона, и молекул, а также для объяснения механизма образования молекул из атомов. Кроме того, теория Бора является непоследовательной, поскольку введенное в нее Бором правило квантования момента импульса в принципе несовместимо с используемым классическим описанием поведения электрона. Сущность этого несоответствия выявилась благодаря гипотезе де Бройля, которая позволила корпускулярно-волновой дуализм света распространить на микрочастицы. Дискретность состояний атома обусловлена волновой природой материи. Приведенные соображения справедливы только при использовании понятия орбиты, т. е. в одномерном случае. В то время как реальное движение электрона осуществляется в трехмерном пространстве, соответствующая ему волновая конфигурация является более сложной. Она описывается волновой функцией, которая определятся путем решения уравнения Шрёдингера.

1.5. Уравнение Шрёдингера для атома водорода.
1.6. Собственные значения энергии электрона в атоме водорода. Главное, орбитальное и магнитное квантовые числа.

1.7. Электронное состояние.

1.5. Уравнение Шрёдингера для атома водорода

Применим уравнение Шрёдингера¹ для описания поведения электрона в атоме водорода. Если не учитывать взаимодействия, обусловленные наличием у электрона спина², то полную информацию о возможных состояниях электрона в водородоподобных атомах дает решение трехмерного уравнения Шрёдингера для стационарных состояний:

$$\Delta \Psi = -\frac{2m_e}{\hbar^2} (E - U) \Psi \Longrightarrow \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = -\frac{2m_e}{\hbar^2} (E - U) \Psi, (1.5.1)$$

где ψ – собственная функция стационарного состояния; $U = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$ –

потенциальная энергия кулоновского взаимодействия электрона с атомным ядром; E – собственное значение энергии электрона; $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} -$ оператор Лапласа.

Кулоновское взаимодействие в водородоподобном атоме является сферически симметричным, т. е. потенциальная энергия *U* зависит только от расстояния *r* между электроном и атомным ядром, поэтому

¹См. электронное издание: Тульев В. В., Бобрович О. Г. Механика и молекулярная физика: тексты лекций по дисциплине «Физика» для студентов спец. 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий». – Минск: БГТУ, 2009. – 170 с. (лекция 13, вопрос 8.4, с. 96–97).

²См. электронное издание: Тульев В. В., Бобрович О. Г. Физика. В 5 ч. Ч. 3. Магнитное поле. Электромагнитные волны: тексты лекций по дисциплине «Физика» для студентов спец. 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий». – Минск: БГТУ, 2013. – 84 с. (лекция 5, вопрос 4.1, с. 44–46).

решение уравнения (1.5.1) упрощается, если перейти к сферическим координатам *r*, θ, φ (рисунок).

Координаты сферической системы связаны с координатами декартовой (прямоугольной) системы следующими соотношениями:



Оператор Лапласа в сферических координатах соответственно будет иметь вид:

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}, \quad (1.5.3)$$

а уравнение Шрёдингера (1.5.1):

$$\frac{1}{r^{2}}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^{2}\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^{2}\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^{2}\sin^{2}\theta}\frac{\partial^{2}\psi}{\partial\phi^{2}} = \\ = -\frac{2m_{e}}{\hbar^{2}}\left(E + \frac{1}{4\pi\varepsilon_{0}}\frac{Ze^{2}}{r}\right)\psi.$$
(1.5.4)

Решение дифференциального уравнения (1.5.4) можно искать в виде произведения трех функций, каждая из которых зависит только от одной переменной

$$\Psi(r,\theta,\phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi), \qquad (1.5.5)$$

где R(r) – радиальная волновая функция; $\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ – сферическая волновая функция.

Подставив волновую функцию (1.5.5) в уравнение (1.5.4) и разделив переменные, получим систему трех обыкновенных дифференциальных уравнений. Результаты решения этих уравнений будут рассмотрены в следующем вопросе.

1.6. Собственные значения энергии электрона в атоме водорода. Главное, орбитальное и магнитное квантовые числа

Рассмотрим основные результаты решения уравнения Шрёдингера для атома водорода.

1) Если полная энергия электрона в атоме E < 0 (что соответствует состоянию электрона, связанного с ядром), получается набор дискретных значений собственной энергии

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2},$$
 (1.6.1)

где п – главное квантовое число.

Значения собственной энергии (1.6.1), полученные при решении уравнения Шрёдингера, аналогичны значениям энергии атома водорода (1.4.8), полученным по теории Бора.

2) Момент импульса электрона квантуется

$$L_l = \sqrt{l(l+1)}\hbar$$
, (1.6.2)

где l = 0, 1, 2, ..., n - 1 – орбитальное квантовое число; $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ – по-

стоянная Планка.

3) Проекция момента импульса электрона на выбранное направление тоже квантуется

$$L_{lz} = m\hbar, \qquad (1.6.3)$$

где $m = 0, \pm 1, \pm 2, ..., \pm l$ – магнитное квантовое число.

Согласно (1.6.3), момент импульса электрона в атоме водорода не может иметь произвольное направление в пространстве. Он может иметь 2l+1 возможных направлений в пространстве. Причем эти направления такие, что проекция их на заданное направление кратна \hbar (рисунок).



Дискретность в ориентации вектора момента импульса \vec{L}_l означает пространственное квантование момента импульса в атоме водорода.

Согласно формуле (1.6.1) энергия электрона зависит только от главного квантового числа n. Следовательно, каждому собственному значению энергии E_n соответствует несколько собственных функций ψ , отличающихся значениями квантовых чисел l и m. Это означает, что атом водорода может иметь одно и то же значение энергии, находясь в нескольких различных состояниях. В таблице приведены примеры квантовых состояний электрона в атоме водорода, соответствующих первым трем энергетическим уровням с различными значениями орбитального *l* и магнитного *m* квантовых чисел.

Уровень энергии	ψ	п	l	т
E1	Ψ_{100}	1	0	0
E2	Ψ200	2	0	0
	W ₂₁₁	2	1	-1
	W ₂₁₀	2	1	0
	W ₂₁₁	2	1	+1
	W ₃₀₀	3	0	0
	W ₃₁₁	3	1	-1
	W ₃₁₀	3	1	0
	W ₃₁₁	3	1	+1
E3	W ₃₂₂	3	2	-2
	W ₃₂₁	3	2	-1
	W ₃₂₀	3	2	0
	W ₃₂₁	3	2	+1
	W 322	3	2	+2

Примеры квантовых состояний электрона в атоме водорода

Состояния с одинаковой энергией называются вырожденными, а число возможных различных состояний с определенным значением энергии называется кратностью вырождения соответствующего энергетического уровня. Каждому главному квантовому числу n соответствует n состояний с различным значением орбитального квантового числа l (см. формулу (1.6.2)). Каждому состоянию с орбитальным квантовым числом l соответствует 2l + 1 состояний с различным значением магнитного квантового числа m (см. формулу (1.6.3)). Поэтому кратность вырождения состояния с главным квантовым числом n равна

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2.$$
 (1.6.4)

Вырождение состояний с одинаковой энергией (одинаковым главным квантовым числом) обусловлено видом зависимости потенциальной энергии взаимодействия электрона и ядра, а также отсутствием в центрально-симметричном поле преимущественного направления.

1.7. Электронное состояние

Для обозначения состояния электрона с различным значением орбитального квантового числа *l* в атомной физике приняты следующие обозначения:

l = 0 - s-состояние;

l = 1 - p-состояние;

l = 2 - d-состояние;

l = 3 - f-состояние.

Эта система обозначений сложилась исторически и взята из спектроскопии. Она связана со спектроскопическими характеристиками разных типов спектральных линий (*Sharp*, *Principal*, *Diffuse*, *Fundamental*). А для обозначения состояний с l > 3 просто используются следующие буквы английского алфавита:

l = 4 - g-состояние;

l = 5 – *h*-состояние; и т. д.

Рассмотрим более подробно *s*-состояние электрона в атоме водорода при n = 1. Такое состояние электрона и атома в целом называется *основным состоянием*. Так как в этом случаем l = 0 и m = 0, то волновая функция электрона в этом состоянии зависит только r, и соответственно не зависит от φ и θ :

$$\Psi_{100} = \Psi(r). \tag{1.7.1}$$

С учетом вышеизложенного уравнение Шрёдингера (1.5.3) можно записать следующим образом:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial r} + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left(E_1 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi = 0. \qquad (1.7.2)$$

Решение уравнения (1.7.2) будем искать в виде:

$$\Psi = C e^{\frac{r}{a_0}}.$$
 (1.7.3)

Подставим волновую функцию (1.7.3) в уравнение (1.7.2)

$$\frac{1}{a_0^2} C e^{-\frac{r}{a_0}} - \frac{2}{ra_0} C e^{-\frac{r}{a_0}} + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E_1\right) C e^{-\frac{r}{a_0}} = 0 \Longrightarrow$$
$$\Rightarrow \frac{2m_e}{\hbar^2} \left(\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{1}{a_0^2} - \frac{2}{ra_0}\right) + \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E_1\right)\right) C e^{-\frac{r}{a_0}} = 0. \quad (1.7.4)$$

Равенство (1.7.4) будет выполняться, если

$$\frac{\hbar^{2}}{2m_{e}}\left(\frac{1}{a_{0}^{2}}-\frac{2}{ra_{0}}\right)+\left(\frac{e^{2}}{4\pi\epsilon_{0}r}+E_{1}\right)=0 \Longrightarrow$$
$$\Rightarrow -\frac{1}{r}\left(\frac{2}{a_{0}}\frac{\hbar^{2}}{2m_{e}}-\frac{e^{2}}{4\pi\epsilon_{0}}\right)=E_{1}+\frac{\hbar^{2}}{2m_{e}}\frac{1}{a_{0}^{2}}.$$
(1.7.5)

Так как слагаемое слева в уравнении (1.7.5) зависит от r, а слагаемое справа не зависит от r, то равенство будет выполняться при следующих двух условиях:

$$\frac{2}{a_0}\frac{\hbar^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 0 \quad \text{if} \quad 7 \quad E_1 + \frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{1}{a_0^2} = 0. \quad (1.7.6)$$

Тогда

$$\frac{2}{a_0}\frac{\hbar^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 0 \Longrightarrow a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{e^2m_e} = \frac{\epsilon_0\hbar^2}{\pi e^2m_e}.$$
 (1.7.7)

Из выражения (1.7.7) видно, что величина *a*₀ соответствует первому Боровскому радиусу (см. формулу (1.4.5)).

А энергия электрона в основном состоянии

$$E_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{a_0^2} = -\frac{m_e e^4}{8\hbar^2 \varepsilon_0^2} = -13,56\,\text{sB}\,. \tag{1.7.8}$$

Плотность вероятности обнаружить электрон в объеме *dV* вблизи некоторой точки равна

$$\frac{dp}{dV} = \left| \Psi_{100} \right|^2 = C^2 e^{-\frac{2r}{a_0}}.$$
(1.7.9)

На рис. 1.7.1 представлен график зависимости плотности вероятности dp/dV, соответствующей основному состоянию, от величины r/a_0 . Из графика 1.7.1 видно, что плотность вероятности $|\psi_{100}|^2$ имеет максимум в начале координат.

Найдем вероятность того, что электрон в основном состоянии находится в интервале расстояний от r до r + dr от ядра, т. е. в шаровом слое с объемом $dV = 4\pi r^2 dr$:

$$dp = \left| \Psi_{100} \right|^2 dV = \left| \Psi_{100} \right|^2 4\pi r^2 dr. \qquad (1.7.10)$$

Радиальная плотность вероятности будет тогда равна:



Рис. 1.7.1

График зависимости радиальной плотности вероятности dp/dr от величины r/a_0 представлен на рис. 1.7.2.



Рис. 1.7.2

Из графика видно, что электрону нельзя приписать строго определенную орбиту в отличие от теории Бора. Однако на рассеянии $r = a_0$ вероятность обнаружить электрон максимальна. Таким образом, электронные орбиты в теории Бора представляют собой геометрическое место точек, где вероятность обнаружить электрон максимальна.



Рис. 1.7.3

Фактически электрон можно представить в виде облака заряда (рис. 1.7.3) с объемной плотностью

$$\rho = e \left| \psi \right|^2, \tag{1.7.12}$$

где е – элементарный заряд.

Но при этом необходимо помнить, электрон в экспериментах всегда проявляет себя в виде единичного заряда.

Рассмотрим *первое возбужденное состояние*. Этому состоянию соответствует главное квантовое число n = 2. Орбитальное квантовое число l в этом случае может принимать значения 0 или 1.

Так как значению l = 0 соответствует магнитное квантовое число m = 0, то волновая функция ψ_{200} будет сферически-симметричная и иметь вид:

$$\Psi_{200} = C_{200} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-\frac{r}{2a_0}}.$$
 1.7.13)

Тогда радиальная плотность вероятности для этого состояния будет равна:

$$\frac{dp}{dr} = \left| \Psi_{200} \right|^2 4\pi r^2 = 4\pi C_{200}^2 r^2 \left(2 - \frac{r}{a_0} \right)^2 e^{-\frac{r}{a_0}}.$$
 (1.7.14)

При l = 1 магнитное квантовое число *m* может принимать значения +1, 0, -1, и волновые функции в этом случае не являются сферически-симметричными:

$$\Psi_{210} = C_{210} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \cos\theta, \qquad (1.7.15)$$

$$\psi_{211} = C_{211} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin \theta e^{i\varphi}, \qquad 1.7.16)$$

$$\Psi_{21-1} = C_{21-1} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin \theta e^{-i\phi}.$$
 (1.7.17)

На рис. 1.7.4 приведены графики зависимости радиальной плотности вероятности dp/dr от величины r/a_0 для первого возбужденного состояния.



Рис. 1.7.4

Из графиков рис. 1.7.4 видно, максимум радиальной плотности вероятности для состояния с квантовыми числами n = 2 и l = 1 наблюдается при $r = 4a_0$, что соответствует радиусу второй боровской орбиты. А для состояния с квантовыми числами n = 2 и l = 0 плотность вероятности имеет два максимума, причем наибольший из них также близок к боровскому радиусу.

Угловые зависимости электронной плотности проявляются при орбитальном квантовом числе $l \neq 0$ и не зависят от радиальной части волновой функции. Например, для состояния с l = 1 и m = 0 плотность вероятности пропорциональна $\cos^2 \theta$ (формула (1.7.15)) и представляет собой гантель (рис. 1.7.5), а для состояния l = 1 и $m = \pm 1$ пропорциональна $\sin^2 \theta$ (формула (1.7.16)) и представляет собой тороид (рис. 1.7.6).



Рис. 1.7.6

Такая форма распределения электронной плотности характерна для всех атомов в *p*-состояниях и играет важную роль при формировании молекулярных связей.



РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ В АТОМАХ. ПОГЛОЩЕНИЕ И ИЗЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ЭНЕРГИИ АТОМАМИ

Лекция 3

2.1. Опыты Штерна и Герлаха. Спин электрона. Магнитное спиновое квантовое число.

2.2. Тонкая структура спектральных линий.

Спин-орбитальное взаимодействие.

2.1. Опыты Штерна и Герлаха. Спин электрона. Магнитное спиновое квантовое число

Экспериментальное определение магнитных моментов атомов было осуществлено немецкими физиками Отто Штерном и Вальтером Герлахом в 1922 г. В их опытах пучок атомов (АП) пропускался через сильно неоднородное магнитное поле (рис. 2.1.1).

На атомы пучка со стороны магнитного поля должна действовать сила, равная

$$F = p_m \frac{\partial B}{\partial x} \cos \alpha , \qquad (2.1.1)$$

где p_m – магнитный момент атома; $\frac{\partial B}{\partial x}$ – градиент магнитного поля; α – угол между вектором магнитного момента \vec{p}_m атома и вектором индукции магнитного поля \vec{B} .



Рис. 2.1.1

Из формулы (2.1.1) видно, что величина и знак силы F зависят от угла α . При хаотическом распределении моментов атомов по направлениям в пучке имеются частицы, для которых значения угла α изменяются в пределах от 0 до π . В соответствии с этим предполагалось, что узкий пучок атомов после прохождения между полюсами магнита образует на экране сплошной растянутый след, края которого соответствуют атомам с ориентациями \vec{p}_m под углами $\alpha = 0$ и $\alpha = \pi$ к направлению магнитного поля (рис. 2.1.2).

Опыт дал неожиданные результаты. Вместо сплошного растянутого следа получились отдельные линии, расположенные симметрично относительно следа пучка, полученного в отсутствие поля (рис. 2.1.2).

Опыт Штерна и Герлаха показал, что углы, под которыми ориентируются магнитные моменты атомов по отношению к магнитному полю, могут иметь только дискретные значения, т. е. что проекция магнитного момента на направление поля квантуется.

Число возможных значений проекции магнитного момента на направление магнитного поля для разных атомов различно. Для атомов серебра, алюминия, меди и щелочных металлов оно равно двум, для ванадия, азота и галогенов – четырем, для кислорода – пяти, марганца – шести, железа – девяти, кобальта – десяти. Некоторые атомы не обнаружили отклонения (ртуть и магний).



У щелочных металлов находится один электрон на внешней оболочке, и его магнитный момент определяет магнитный момент всего атома (так как магнитный момент ядра мал, а магнитные моменты замкнутых оболочек взаимно компенсируются). Так как атомы в пучке находились в основном состоянии, то для них l = 0, момент импульса и магнитный момент должны быть равны нулю. Квантование какого момента импульса было обнаружено на опыте?

Если учесть наличие спина у электрона

$$L_S = \sqrt{S(S+1)}\hbar = \sqrt{3}\hbar/2,$$
 (2.1.2)

где $S = \frac{1}{2}$ – *спиновое квантовое число* электрона, то проекция спина на выбранное направление (например, направление внешнего магнитного поля) будет принимать следующие квантованные значения

$$L_{Sz} = m_S \hbar , \qquad (2.1.3)$$

где $m_s = \pm \frac{1}{2}$ – спиновое магнитное квантовое число электрона.

Так как со спином связан собственный магнитный момент электрона p_S^{3}

³См. электронное издание: Тульев В. В., Бобрович О. Г. Физика. В 5 ч. Ч. 3. Магнитное поле. Электромагнитные волны: тексты лекций по дисциплине «Физика» для студентов спец. 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий». – Минск: БГТУ, 2013. – 84 с. (лекция 5, вопрос 4.1, с. 44–46).

$$\vec{p}_S = -\frac{e}{m_e} \vec{L}_S, \qquad (2.1.4)$$

то и проекция собственного (спинового) магнитного момента электрона будет также принимать квантованные значения.

Используя формулы (2.1.2–2.1.4), получим выражения для спинового магнитного момента электрона и его проекции на выбранное направление:

$$p_{S} = \frac{e}{m_{e}} L_{S} = \frac{e}{m_{e}} \sqrt{S(S+1)} \hbar = \frac{e}{m_{e}} \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2}+1\right)} \hbar = \sqrt{3} \frac{e\hbar}{2m_{e}} = \sqrt{3} \mu_{\rm B}, (2.1.5)$$

$$p_{Sz} = -\frac{e}{m_e} L_{Sz} = \frac{e}{m_e} m_S \hbar = \pm \frac{1}{2} \frac{e}{m_e} \hbar = \pm \mu_{\rm E}, \qquad (2.1.6)$$

где $\mu_{\rm b} = \frac{e\hbar}{2m_e}$ – величина, получившая называние *магнетон Бора*.

Таким образом, проекция собственного момента импульса электрона может принимать значения $-\hbar$ и $+\hbar$, а собственного магнитного момента $-\mu_{\rm b}$ и $+\mu_{\rm b}$.

У валентного электрона в атоме щелочных металлов, а соответственно и у атома возможны две ориентации спинового магнитного момента на направление внешнего поля (2.1.6), что соответственно и было обнаружено на опыте. Таким образом, опыт Штерна и Герлаха явился одним из доказательств существования спина у электрона.

Если не учитывать спин-орбитальное взаимодействие, то состояние электрона в атоме можно характеризовать четырьмя квантовыми числами: главным, орбитальным, магнитным и спиновым магнитным. В этом случае кратность вырождения энергетических уровней становится равной $2n^2$.

2.2. Тонкая структура спектральных линий. Спин-орбитальное взаимодействие

Исследование спектров щелочных металлов при помощи приборов с большой разрешающей силой показало, что каждая линия этих спектров является двойной (дублет). Так, например, характерная для натрия желтая линия состоит из двух линий с длинами волн 589,0 и 589,6 нм. Структура спектра, отражающая расщепление линий на компоненты, называется тонкой структурой. Сложные линии, состоящие из нескольких компонент, получили название мультиплетов. Тонкая структура обнаруживается, кроме щелочных металлов, также и у других элементов, причем число компонент в мультиплете может быть равно двум (дублеты), трем (триплеты), четырем (квартеты) и т. д. В частном случае спектральные линии даже с учетом тонкой структуры могут быть одиночными (синглеты).

Расщепление спектральных линий, очевидно, обусловлено расщепления лением энергетических уровней атома. Для объяснения расщепления уровней американские физики Сэмюэл Гаудсмит и Джордж Уленбек выдвинули в 1925 г. гипотезу о том, что электрон обладает собственным моментом импульса L_s , не связанным с движением электрона в пространстве. Этот собственный момент был назван спином. Спин следует считать внутренним свойством, присущим электрону, подобно тому, как ему присущи заряд и масса. Предположение о спине электрона было подтверждено большим количеством опытных фактов и считается совершенно доказанным.

Возникновение спин-орбитального взаимодействия можно качественно представить следующим образом. В общем случае электрон в атоме обладает как орбитальным моментом импульса (характеризуемый квантовым числом *l*), так и собственным (спиновым) моментом импульса (характеризуемый квантовым числом *S*). Полный момент импульса электрона в атоме будет определяться комбинацией орбитального и спинового моментов импульса. Согласно законам квантовой механики величина полного момента импульса электрона в атоме будет равна:

$$L_j = \sqrt{j(j+1)}\hbar, \qquad (2.2.1)$$

где j = |l - S|, l + S - внутреннее квантовое число.

При этом, если l = 0, то $j = \frac{1}{2}$. А если $l \neq 0$, то $j = l \pm \frac{1}{2}$, которые соответствуют двум возможным взаимным ориентациям орбитального и спинового моментов импульса: параллельной и антипараллельной.

С орбитальным и спиновым моментом импульса связаны орбитальный и спиновый магнитные моменты. Эти магнитные моменты взаимодействуют друг с другом подобно тому, как взаимодействуют два параллельных тока⁴. Это взаимодействие называется *спин*-

⁴См. электронное издание: Тульев В. В., Бобрович О. Г. Физика. В 5 ч. Ч. 3. Магнитное поле. Электромагнитные волны: тексты лекций по дисциплине «Физика» для студентов спец. 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий». – Минск: БГТУ, 2013. – 84 с. (лекция 1, вопрос 1.1, с. 19–20, лекция 3, вопрос 2.1, с. 3–6).

орбитальным, а его энергия зависит от взаимной ориентации орбитального и собственного моментов. Следовательно, состояния с различными значениями *j* должны обладать различной энергией, что приводит к расщеплению энергетических уровней. Так уровень с l=1 расщепляется на два подуровня $j=\frac{1}{2}$; $j=\frac{3}{2}$ с различной энергией. И при переходе с такого уровня на нижележащий в спектре будет наблюдаться две близко расположенные линии (дуплет) (рисунок).



Спин-орбитальное взаимодействие приводит к тому, что проекции орбитального и спинового моментов импульса не сохраняются, т. е. орбитальное l и спиновое S квантовые числа не являются в отдельности квантовыми числами. Сохраняется лишь полный момент импульса электрона. В связи с этим при учете спин-орбитального взаимодействия состояние электрона в атоме характеризуется другим набором квантовых чисел: главным квантовым числом n; орбитальным квантовым числом l; внутренним квантовым числом j, определяющим значение полного момента импульса электрона согласно соотношению (2.2.1).

А четвертое квантовое число $m_j = m + m_s$ обычным образом определяет проекцию полного момента импульса на некоторую ось

$$L_{jz} = m_j \hbar, \qquad (2.2.2)$$

где $m_j = -j, -j+1, ..., j-1, j$.

Таким образом, квантовые числа j и m_j для электрона являются полуцелыми. Учет спин-орбитального взаимодействия приводит к тому, что уровни энергии расщепляются на несколько подуровней, соответствующих различным значениям l и j. 2.3. Фермионы. Принцип Паули.

2.4. Периодическая система элементов Менделеева.

2.5. Атомные спектры. Правила отбора. Атомный

спектральный анализ.

2.3. Фермионы. Принцип Паули

Немецкий физик Вольфганг Паули установил в 1925 г. квантовомеханический закон, называемый принципом Паули или принципом исключения. В своей простейшей формулировке он гласит: в любом атоме не может быть двух электронов, находящихся в одинаковых стационарных состояниях, определяемых набором четырех квантовых чисел: главного n, орбитального l, магнитного m и магнитного спинового m_s .

Принцип Паули в его полном квантовомеханическом истолковании связан с важным положением квантовой механики о неразличимости тождественных частиц и вытекающими из него следствиями. В квантовых статистиках, в отличие от классической статистики, учитывается неразличимость тождественных частиц. Когда в квантовой статистике решается вопрос о распределении частиц по ячейкам фазового пространства, то перемена местами двух тождественных частиц, например двух электронов, не приводит к новому распределению. Состояние системы, состоящей из *n* тождественных частиц, описывается в квантовой механике некоторой полной волновой функцией, зависящей как от координат частиц системы (координатные волновые функции), так и от ориентации их спинов (спиновые волновые функции). Из принципа неразличимости тождественных частиц вытекает, что существует два типа полных волновых функций, описывающих состояние системы тождественных частиц: симметричные и антисимметричные волновые функции.

Различие симметричных и антисимметричных волновых функций состоит в том, что первые не изменяют своего знака при перестановке любой пары a и b частиц системы (т. е. при переходе к состоянию системы, в котором частица a находится в прежнем квантовом состоянии частицы b, а частица b – в прежнем квантовом состоянии частицы a), тогда как вторые изменяют при этом свой знак на противоположный. В квантовой механике доказывается, что тип полной

волновой функции системы тождественных частиц (ее симметричность или антисимметричность) зависит от величины L_{sz} проекции спинов этих частиц на направление внешнего магнитного поля и не изменяется при любых внешних воздействиях на систему частиц. Электроны и другие частицы, у которых L_{sz} равно нечетному числу $\hbar/2$, называются фермионами или частицами с полуцелым спином. Система тождественных фермионов описывается антисимметричной полной волновой функцией и подчиняется квантовой статистике Ферми – Дирака. Частицы, у которых L_{sz} равно нулю или четному числу $\hbar/2$, называются бозонами или частицами с целым спином. Система тождественных бозонов описывается симметричной полной волновой функцией и лодчиняется симметричной полной волновой функцией или частицами с целым спином. Система тождественных бозонов описывается симметричной полной волновой функцией и подчиняется квантовой статистике Бозе – Эйнштейна.

Принцип Паули выражает особенность поведения системы тождественных фермионов: в данной системе тождественных фермионов любые два из них не могут одновременно находиться в одном и том же состоянии. Из этой общей формулировки принципа Паули вытекает как частный случай его простейшая формулировка, приведенная выше.

Применительно к системе электронов в атоме принцип Паули можно записать следующим образом

$$Z(n, 1, m, m_s) = 0$$
 или 1, (2.3.1)

где Z – число электронов, находящихся в состоянии, описываемом набором квантовых чисел n, l, m, m_s .

Пользуясь принципом Паули, можно найти максимальное число электронов в атоме, имеющих заданные значения трех квантовых чиссел (n, l, m). Найдем максимальное число $Z_2(n, l, m)$ электронов, находящихся в состояниях, определяемых набором трех квантовых чисел, т. е. отличающихся лишь ориентацией спинов электронов. Поскольку число m_s может принимать лишь два значения, то

$$Z(n, l, m) = 2. (2.3.2)$$

Найдем число электронов, находящихся в состояниях, определяемых набором двух квантовых чисел (n, l). Так как при заданном числовом значении l вектор момента импульса может иметь 2l + 1 различных ориентации в пространстве, то число электронов будет равно:

$$Z(n, 1) = 2(2l+1).$$
(2.3.3)

Максимальное число Z(n) электронов, находящихся в состояниях, определяемых значением n главного квантового числа, будет равно:

$$Z(n) = 2 n^2. (2.3.4)$$

Принцип Паули сыграл выдающуюся роль в развитии современной атомной и ядерной физики. Так, например, удалось теоретически обосновать периодическую систему элементов Менделеева. Без принципа Паули невозможно было бы создать квантовые статистики и современную теорию твердых тел.

2.4. Периодическая система элементов Менделеева

В 1869 г. русский ученый Дмитрий Иванович Менделеев открыл периодический закон изменения химических и физических свойств элементов в зависимости от их атомных масс. Физический смысл порядкового номера Z элемента в периодической системе элементов был установлен в ядерной модели атома. Z совпадает с числом положительных элементарных зарядов в ядре, закономерно возрастающих на единицу при переходе от предыдущего элемента к последующему. Химические свойства элементов и ряд их физических свойств объясняются поведением внешних (валентных) электронов их атомов. Поэтому периодичность свойств химических элементов должна быть связана с определенной периодичностью в расположении электронов в атомах различных элементов. Важнейшей задачей физики явилось теоретическое истолкование периодического закона Менделеева и объяснение строения периодической системы. Теория периодической системы основывается на следующих положениях:

1) порядковый номер химического элемента равен общему числу электронов в атоме данного элемента;

2) состояние электронов в атоме определяется набором их квантовых чисел n, l, m, m_s . Распределение электронов в атоме по энергетическим состояниям должно удовлетворять принципу минимума потенциальной энергии: с возрастанием числа электронов каждый следующий электрон должен занять возможное энергетическое состояние с наименьшей энергией;

3) заполнение электронами энергетических состояний в атоме должно происходить в соответствии с принципом Паули.

Электроны в атоме, занимающие совокупность состояний с одинаковым значением главного квантового числа n, образуют электронную оболочку (электронный слой). В зависимости от значений n различают следующие оболочки: K при n = 1, L при n = 2, M при n = 3, N при n = 4, O при n = 5 и т. д. По формуле (2.3.4) можно определить максимальное число электронов, которые могут находиться в оболоч-ках (таблица).

В каждой из оболочек электроны распределяются по *подоболочкам* (*по подгруппам*), каждая из которых соответствует определенному значению орбитального квантового числа *l*. Максимальное число электронов, которые могут находиться в состоянии с определенным значением *l*, задается формулой (2.3.3).

п Слой	Число электронов в подгруппе					Максимальное число	
	Слои	S	р	d	f	g	электронов в слое
1	K	2	_		_	_	2
2	L	2	6	-	_	_	8
3	М	2	6	10	_	_	18
4	Ν	2	6	10	14	_	32
5	0	2	6	10	14	18	50

Число электронов в подгруппах и в электронном слое

В атомной физике принято обозначать электронное состояние в атоме символом nl, указывающим значения двух квантовых чисел. Электроны, находящиеся в состояниях, характеризуемых одинаковыми квантовыми числами n и l, называются эквивалентными. Число z эквивалентных электронов указывается показателем степени в символе nl^{z} .

Порядок заполнения электронных состояний в электронных слоях (оболочках) атомов, а в пределах одного слоя – в подгруппах (подоболочках) должен соответствовать последовательности расположения энергетических уровней с данными *n* и *l*. Сначала заполняются состояния с наименьшей возможной энергией, а затем состояния с все более высокой энергией. Для легких атомов этот порядок соответствует тому, что сначала заполняется оболочка с меньшим *n* и лишь затем должна заполняться электронами следующая оболочка. В пределах одной оболочки с заданным *n* сначала заполняются состояния с наименьшим значением *l*. Такой порядок должен был бы соблюдаться, если бы электроны не взаимодействовали с ядром и другими электронами.

Однако следует учесть, что каждый электрон находится в поле ядра и в поле всех остальных электронов, взаимодействующих между собой. Задача об энергетическом состоянии электрона, движущегося в столь сложном поле, является очень трудной в квантовой механике. Но выражение для энергии каждого отдельного электрона атома в рассматриваемом нами простейшем приближении может быть представлено в виде, аналогичном выражению для энергии электрона в водородоподобных атомах:

$$E_{nl} = -Rh \frac{(Z - \sigma_{nl})^2}{n^2} = -Rh \frac{Z_{3\phi\phi}^2}{n^2}, \qquad (2.4.1)$$

где σ_{nl} – постоянная экранирования заряда ядра атома, приближенно учитывающая вклад взаимодействия между электроном в состоянии с квантовыми числами *n*, *l* и остальными электронами атома.

Постоянная экранирования возрастает с увеличением числа n, а при заданном n - c увеличением числа l, потому что чем больше квантовые числа n, l, тем дальше от ядра находится выделенный электрон. Следовательно, большее количество внутренних электронов экранируют действие ядра на рассматриваемый электрон, и тем самым уменьшают энергию электрона. Это приводит к тому, что для достаточно больших главных квантовых чисел состояния с большим n и малым l могут иметь меньшую энергию (т. е. быть энергетически более выгодными), чем состояния с меньшим n, но с большим l. В этом состоит причина отступления в заполнении состояний в реальной периодической системе элементов от идеального заполнения.

Последовательность, с которой возрастают уровни энергии электронов и формируются электронные оболочки и подоболочки в соответствии с принципом Паули, имеет вид:

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, (4s, 3d), 4p, (5s, 4d), 5p, (6s, 4f, 5d), 6p, (7s, 6d, 5f).

Элементы, у которых достраиваются предыдущие электронные подоболочки (3d, 4d, 4f, 5d), при уже частично заполненных последующих подоболочках называют *переходными*.

Сравнив электронные состояния для внешних оболочек атомов, можно понять причину сходства химических свойств элементов, находящихся в одной группе периодической системы Менделеева. Атомы, отнесенные к одной группе, имеют одинаковые внешние электронные состояния, что и определяет близкие химические свойства.

У атомов с одним или двумя электронами во внешней незаполненной подоболочке проявляются *металлические свойства*. Они достаточно легко отдают эти электроны в химических реакциях. Атомы, которым не хватает нескольких электронов для заполнения внешней электронной оболочки, ведут себя как *неметаллы*. Они достаточно легко присоединяют недостающие электроны в химических реакциях.
Если у атомов внешние подоболочки полностью заполнены, то при обычных условиях эти элементы *инертные*, т. е. не вступают в химические реакции. Внешние электроны определяют не только химические, но и магнитные свойства атомов. В заполненном *S*-состоянии спины электронов в соответствии с принципом Паули имеют противоположную ориентацию, поэтому магнитные спиновые моменты скомпенсированы. В заполненных p, d, f состояниях скомпенсированы также магнитные орбитальные моменты электронов, поэтому суммарный магнитный момент атома с полностью заполненными электронными оболочками равен нулю. Такие вещества обладают диамагнитными свойствами. В атомах с незаполненными электронными оболочками ракет приводит в определенном температурном интервале к ферромагнетизму.

2.5. Атомные спектры. Правила отбора. Атомный спектральный анализ

Изолированные атомы в виде разреженного газа или паров металла испускают спектр, состоящий из отдельных спектральных линий. В соответствии с этим спектр испускания атомов называют линейчатым.

Частоту спектральных линий в спектре атома водорода можно представить в виде

$$v = T(n_2) - T(n_1),$$
 (2.5.1)

где $T(n) = \frac{R}{n^2}$ – спектральный терм; R – постоянная Ридберга.

В 1908 г. швейцарский физик Вальтер Ритц установил справедливость принципа, который назвали комбинационным принципом Ритца: частоты спектральных линий излучения любого атома могут быть представлены в виде разности отдельных термов; составляя различные комбинации термов, можно найти все возможные частоты спектральных линий этого атома.

Линейчатые спектры атомов, содержащих более одного электрона, имеют, вообще говоря, значительно более сложную структуру, чем спектр водорода. Относительно более простыми являются линейчатые спектры атомов щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Zs), находящихся в первой группе менделеевской системы. Атомы этих элементов имеют один внешний электрон и заполненные внутренние электронные оболочки. Оптические линейчатые спектры атомов щелочных металлов объясняются поведением внешнего электрона, движущегося в электрическом поле атомного остатка – ядра и заполненных электронных оболочек. В атомном остатке содержится (Z – 1) электронов и общий заряд атомного остатка равен заряду одного протона (+e). Если внешний электрон движется достаточно далеко от атомного остатка, т. е. находится в состоянии, характеризуемом большими квантовыми числами *n*, то при условии сферической симметрии поля атомного остатка можно считать, что внешний, валентный, электрон движется в центральном поле одного заряда, подобном полю ядра атома водорода. Если же валентный электрон подходит близко к атомному остатку, то он своим электрическим полем деформирует атомный остаток (поляризует его) и движется уже в электрическом поле не только точечного заряда, но и диполя или более сложной системы зарядов. Эти качественные соображения позволяют найти энергетические уровни щелочного атома. В первом приближении можно считать, что атомный остаток действует на валентный электрон как система, состоящая из точечного заряда и диполя, центр которого совпадает с точечным зарядом, а ось проходит через валентный (оптический) электрон. Спектральные термы щелочных атомов выражаются следующим образом:

$$T_{nl} = \frac{R}{\left(n + \sigma\right)^2},\tag{2.5.2}$$

где R – постоянная Ридберга, n – главное квантовое число и σ – поправка, зависящая от орбитального квантового числа l.

В отличие от энергии электрона у водородоподобных систем энергия валентного (оптического) электрона в атомах щелочных металлов зависит не только от главного квантового числа n, но и от орбитального квантового числа l. Поэтому энергетические уровни и соответственно спектральные термы при одном и том же значении главного квантового числа n будут различны для s-, p-, d- и т. д. состояний оптического электрона. Этот результат справедлив не только для атомов щелочных металлов, но и для атомов с более сложной структурой. Опыт подтверждает изложенные выше теоретические соображения. Анализ спектров сложных атомов привел Ридберга к выводу, что в первом приближении термы таких атомов имеют вид (2.5.2). Наблюдаемые экспериментально серии спектральных линий могут быть объяснены по комбинационному принципу Ритца, причем в отличие от атома водорода в атомах щелочных металлов практически реализуются лишь

некоторые электронные переходы, называемые *разрешенными*. Разрешенные переходы определяются *правилами отбора*. Эти правила следуют из законов сохранения и в первую очередь – из закона сохранения момента импульса.

Рассмотрим однофотонные процессы излучения (многофотонные процессы излучения маловероятны). Закон сохранения момента импульса при испускании атомом одного фотона будет иметь вид:

$$\vec{L}_a' = \vec{L}_a + \vec{L}_{s\phi}, \qquad (2.5.3)$$

где \vec{L}_a – момент импульса атома до излучения фотона; \vec{L}'_a – момент импульса атома после излучения; $\vec{L}_{s\phi}$ – собственный момент импульса (спин) фотона.

Так как спин фотона равен \hbar , то атом, находясь в начальном состоянии без момента импульса (l = 0), после излучения должен приобрести момент импульса равный \hbar . Аналогичным образом, в конечное состояние без момента импульса атом может перейти только из состояния с моментом импульса равным \hbar . Следовательно, если в начальном или конечном состоянии атома орбитальное квантовое число l = 0, переход с излучением или поглощением возможен только при изменении l на единицу:

$$\Delta l = \pm 1. \tag{2.5.4}$$

Переходы из квантового состояния с l = 0 в другое состояние с таким же l = 0 запрещены.

Если $l \neq 0$, то величина момента импульса атома может измениться на единицу или не измениться совсем, поэтому правило отбора будет иметь вид:

$$\Delta l = 0; \pm 1.$$
 (2.5.5)

Так как проекция момента импульса квантуется на выбранное направление (см. вопрос 1.6), то для магнитного квантового числа также существует правило отбора:

$$\Delta m = 0; \pm 1.$$
 (2.5.6)

Если переход атома с уровня на уровень происходит не с помощью электромагнитного излучения, то правила отбора оказываются другими.

Индивидуальность атомных спектров излучения легла в основу атомного спектрального анализа. Это физический метод качественного и количественного определения состава вещества, проводимый по его атомным спектрам. В качественном спектральном анализе полученный спектр интерпретируют с помощью таблиц и атласов спектров атомов. Этот метод обладает очень высокой чувствительностью, в некоторых случаях для определения химического состава достаточно взять $\sim 10^{-10}$ г вещества. В количественном спектральном анализе определяют содержание исследуемого вещества или его относительную концентрацию по абсолютной или относительной интенсивностям спектральных линий. Чувствительность метода в этом случае может достигать $\sim 10^{-6}$ ат. %.

Лекция 5

2.6. Эффект Зеемана.

2.7. Эффект Штарка.

2.8. Магнитные резонансы.

2.9. Метод Раби. Радиоспектроскопия.

2.6. Эффект Зеемана

Наличие у атомов магнитных моментов и явление их пространственного квантования подтверждаются влиянием на спектр излучения атома внешнего магнитного поля. Голландский физик Питер Зееман в 1896 г. обнаружил, что если поместить источник света между полюсами электромагнита, то спектральные линии источника расщепляются на несколько компонент. В настоящее время эффектом Зеемана называется расщепление спектральных линий и уровней энергии во внешнем магнитном поле. В период времени после создания теории Бора, изучение эффекта Зеемана на спектральных линиях атомов в видимой и ультрафиолетовой областях спектра сыграло существенную роль в развитии учения о строении атома. Однако и до сих пор эффект Зеемана является одним из методов изучения энергетических уровней электронов в атомах и облегчает истолкование спектров сложных атомов.

Схема наблюдения эффекта Зеемана показана на рис. 2.6.1.

Источник света (ИС) помещался между полюсами (N и S) электромагнита. Наблюдение велось в направлении перпендикулярном и параллельном вектору индукции магнитного поля \vec{B} при помощи спектрографа с достаточно большой разрешающей способностью, чтобы спектральные линии можно было наблюдать раздельно.



При наблюдении излучения, распространяющегося перпендикулярно направлению вектора \vec{B} , линия симметрично расщепляется на три компоненты с частотами $v_0 - \Delta v$, v_0 и $v_0 + \Delta v$. При этом все три компоненты линейно поляризованы. У средней компоненты с частотой v_0 , называемой π -компонентой, колебания электрического вектора напряженности \vec{E} направлены вдоль направления внешнего поля \vec{B} . У крайних компонент (так называемых σ -компонент) колебания электрического вектора \vec{E} перпендикулярны направлению \vec{B} . При наблюдении излучения, распространяющегося вдоль направления магнитного поля, линия v_0 исчезает, а крайние линии $v_0 - \Delta v$ и $v_0 + \Delta v$ оказываются поляризованными по кругу с противоположными направлениями направлениями вращения. Указанный тип расщепления спектральных линий называется *нормальным* или *простым* эффектом Зеемана.

Рассмотрим квантовую интерпретацию нормального эффекта Зеемана. Поскольку энергия электрона с орбитальным магнитным моментом p_m в магнитном поле индукцией *B* равна⁵

⁵См. электронное издание: Бобрович О. Г., Тульев В. В. Физика. В 5 ч. Ч. 3. Магнитное поле. Электромагнитные волны: тексты лекций по дисциплине «Физика» для студентов спец. 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий». – Минск: БГТУ, 2013. – 84 с. (лекция 3, вопрос 2.2, с. 20–22).

$$\Delta E = \vec{p}_m \vec{B} \,, \tag{2.6.1}$$

то энергетический уровень E_n электрона с магнитным моментом p_m также приобретает дополнительную энергию ΔE . С учетом того, что

$$\vec{p}_m = -\frac{e}{2m_e}\vec{L}\,,\tag{2.6.2}$$

получим

$$\Delta E = -\frac{e}{2m_e}\vec{L}\vec{B} = -\frac{e}{2m_e}LB\cos(\vec{L},\vec{B}) = \frac{e}{2m_e}L_zB, \qquad (2.6.3)$$

где L_z – проекция момента импульса на направление внешнего магнитного поля.

Так как проекция момента импульса квантуется $L_z = m\hbar$, то до-полнительная энергия

$$\Delta E = \frac{e}{2m_e} m\hbar B = m\mu_{\rm B}B, \qquad (2.6.4)$$

где µ_Б – магнетон Бора.

Поскольку магнитное квантовое число m принимает 2l + 1 значение, то энергетический уровень E_n расщепляется на такое же количество равноотстоящих друг от друга подуровней (рис. 2.6.2), т. е. внешнее магнитное поле снимает вырождение по числу m.



Рис. 2.6.2

Так как фотон обладает собственным моментом импульса, равным \hbar , то при излучательных квантовых переходах момент импульса электрона и его проекция не могут изменяться больше чем на \hbar . Следовательно, для орбитального и магнитного квантовых чисел существуют правила отбора:

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m = 0, \pm 1.$$
 (2.6.5)

То есть возможны переходы, для которых изменение орбитального и магнитного квантовых чисел равно 0 или ± 1 . В соответствии с этим и осуществляется расщепление спектральных линий на три компонента.

При нормальном эффекте Зеемана смещение компонентов спектральных линий равно

$$\Delta v = \frac{\Delta E}{h} = \Delta m \frac{\mu_{\rm B}}{h} B. \qquad (2.6.6)$$

Поэтому при $\Delta m = 0$ испускается спектральная линия с частотой v_0 и колебаниями светового вектора вдоль направления магнитного поля (π -компонент). При $\Delta m = \pm 1$ испускаются линии с частотами $v_0 \pm \Delta v$, и колебаниями светового вектора, перпендикулярными к направлению магнитного поля (σ -компоненты). Если свет от источника распространяется в направлении линий магнитной индукции, то по часовой стрелке поляризован компонент при $\Delta m = +1$, а против часовой стрелки – компонент при $\Delta m = -1$. Средний несмещенный компонент при наблюдении вдоль поля пропадает, так как из-за поперечности световых волн возможны только колебания, перпендикулярные к линии наблюдения.

Нормальный эффект Зеемана наблюдается в сильных магнитных полях, для которых выполняется условие

$$p_m B >> \left| E_i - E_j \right|, \tag{2.6.7}$$

где E_i, E_j – энергия двух соседних уровней. В этом случае энергия взаимодействия орбитальных и спиновых магнитных моментов электрона с внешним магнитным полем превышает спин-орбитальное взаимодействие. Поэтому расщеплением уровней, обусловленным тонкой структурой, можно пренебречь. И поэтому расщепление линий спектра оказывается достаточно простым.

Если магнитное поле слабое

$$p_m B \ll \left| E_i - E_j \right|, \tag{2.6.8}$$

то наблюдается аномальный (или сложный) эффект Зеемана. В этом случае взаимодействие внешнего магнитного поля с орбитальным

и спиновым магнитными моментами электронов существенно меньше спин-орбитального взаимодействия, и в результате расщепление уровней за счет внешнего магнитного поля оказывается меньшим, чем расщепление, обусловленное тонкой структурой. Расщепление линий спектра оказывается более сложным. Число компонентов излучения может быть значительно больше, чем при нормальном эффекте Зеемана.

2.7. Эффект Штарка

Эффект Штарка заключается в расщеплении спектральных линий под действием электрического поля. Он проявляется, в частности, в электрических разрядных трубках. Этот эффект открыл в 1913 г. немецкий физик Йоханнес Штарк, наблюдая явление расщепления оптических линий в электрическом поле. Схема опыта Штарка представлена на рис. 2.7.1.



Рис. 2.7.1

Экспериментальная установка представляла собой разрядную водородную трубку. В узком зазоре (~ 1 мм) между электродом Э и катодом К Штарк создавал сильное электрическое поле (рис. 2.7.1). В этой области непрерывной откачкой поддерживалось состояние высокого вакуума, так что в зазоре практически не происходило ионизации частиц из-за столкновений между ними. Возбуждение свечения атомов газа происходило в другой части трубки, как в обычной газоразрядной трубке. Светящиеся атомы (каналовые лучи) проникали через каналы (отверстия) в катоде и попадали в пространство между Э и К, где и подвергались воздействию внешнего электрического поля.

С помощью такой установки Штарку удалось наблюдать расщепление спектральных линий в электрическом поле. Штарк исследовал расщепление спектральных линий водородной серии Бальмера. Впоследствии явление Штарка было обнаружено и на других атомах. Расщепление в водороде, а также в случае одноэлектронных ионов оказалось пропорциональным напряженности *Е* электрического поля. По этой причине такое расщепление стали называть *линейным эффектом Штарка*.

Картина расщепления спектральных линий оказалась довольно сложной и различной для разных спектральных линий. Каждая спектральная линия водорода расщеплялась на несколько компонент. Для линии водорода H_{α} было найдено расщепление на 15 компонент, для H_{β} – на 20, для H_{γ} – на 27 и для H_{δ} – на 32 компоненты. При наблюдении поперек направления электрического поля компоненты поляризованы линейно, причем часть из них является π компонентами (у которых направление колебаний электрического поля параллельно внешнему полю), а часть σ -компонентами (у которых направление колебаний электрического поля перпендикулярно к внешнему полю). При наблюдении вдоль направления внешнего поля π -компоненты не появляются, а σ -компоненты не поляризованы. Линии атомов или ионов, содержащих более одного электрона, дают не линейный, а *квадратичный эффект Штарка*, в котором расщепление пропорционально квадрату напряженности *E* электрического поля.

Уже с самого начала было выяснено, что классическая теория не в состоянии объяснить явление Штарка. Теория явления Штарка была вначале построена на полуклассической теории Бора (Шварцшильдом и Эпштейном) в 1916 г. Их основные результаты были подтверждены в квантовомеханической теории.

Явление Штарка выглядит по-разному в зависимости от того, имеется у атома (в отсутствие внешнего электрического поля) дипольный электрический момент p_e или нет. В первом случае при наложении электрического поля напряженностью E атом получает дополнительную энергию

$$\Delta E = -p_e E,^{6} \tag{2.7.1}$$

⁶⁾ См. электронное издание: Бобрович О. Г., Тульев В. В. Физика. В 5 ч. Ч. 3. Электростатика. Постоянный электрический ток: тексты лекций по дисциплине «Физика» для студентов спец. 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий». – Минск: БГТУ, 2011. – 83 с. (лекция 4, вопрос 2.3, с. 31–32).

пропорциональную первой степени напряженности электрического поля. Смещение и расщепление спектральных линий получатся также пропорциональными первой степени напряженности электрического поля. Такой эффект и был обнаружен Штарком.

Во втором случае, у атома нет собственного электрического момента, под действием внешнего электрического поля у атома появляется индуцированный дипольный момент

$$p_e = \alpha \varepsilon_0 E,^{7} \qquad (2.7.2)$$

где *а* – поляризуемость атома.

В этом случае приращение потенциальной энергии ΔE атома в электрическом поле ~ E^2 . Эффект Штарка в этом случае называется квадратичным. Он намного меньше линейного эффекта, почему и был обнаружен позднее.

Рассмотрим эффекта Штарка в атоме водорода. При этом не будем учитывать спин электрона, т. е. будем пренебрегать спин-орбитальным взаимодействием. Решение уравнения Шрёдингера для атома водорода в этом случае приводит к результату, что в постоянном электрическом поле энергетический уровень с главным квантовым числом n распадается на 2n-1 подуровней. Переходы между этими подуровнями, подчиняющиеся правилам отбора, и определяют компоненты, на которые расщепляются спектральные линии водорода при наложении электрического поля. Эти правила отбора и определяют возможные переходы. При наличии внешнего электрического поля закон сохранения момента импульса, вообще говоря, не имеет места. Однако в постоянном однородном электрическом поле должна сохраняться проекция момента импульса на направление электрического поля. Поэтому в этом случае сохраняют силу правила отбора по магнитному квантовому числу *m*, определяющему указанную проекцию. При $\Delta m = 0$ возникает π -компонента, а при $\Delta m = \pm 1 - \sigma$ -компоненты.

Простейшей является картина расщепления водородных линий серии Лаймана (рис. 2.7.2). Линии этой серии получаются при переходах с вышележащих уровней на уровень n = 1, который не расщепляется. Уровень n = 2 расщепляется на 2n - 1 = 3 подуровня. Переходы

⁷⁾ См. электронное издание: Бобрович О. Г., Тульев В. В. Физика. В 5 ч. Ч. 3. Электростатика. Постоянный электрический ток: тексты лекций по дисциплине «Физика» для студентов спец. 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий». – Минск: БГТУ, 2011. – 83 с. (лекция 4, вопрос 2.5, с. 33–35).

с этих подуровней на уровень n = 1 дают три компоненты, на которые расщепляется линия L_{α} водорода.



Несколько сложнее расщепляются спектральные линии серии Бальмера атома водорода (рис. 2.7.3). В этом случае переходы совершаются на три подуровня расщепившегося уровня n = 2. Ближайший уровень n = 3 расщепляется на на 5 подуровней. В результате Бальмеровская линия H_{α} , возникающая при переходах с 3 уровня на 2, расщепляется на 15 компонент, как это видно на рис. 2.7.3.



Рис. 2.7.3

Описанная картина штарковского расщепления получается, если не учитывать спин электрона, т. е. пренебречь тонкой структурой спектральных линий. Это можно делать, когда штарковское расщепление значительно превосходит ширину тонкой структуры спектральной линии. В электрических полях напряженностью ~1 МВ/м и выше тонкая структура практически не играет роли. Такие электрические поля (как и в случае магнитных полей в эффекте Зеемана) можно назвать сильными. Когда же штарковское расщепление становится сравнимым или меньше ширины тонкой структуры, то электрическое поле называют слабым. Таким образом, приведенные выше результаты относятся к сильным (в указанном смысле) электрическим полям. В слабых полях эффект Штарка осложняется тонкой структурой.

2.8. Магнитные резонансы

С расщеплением энергетических уровней в магнитном поле, обусловленным наличием у электронов, а также у ядерных частиц магнитных моментов, связано явление магнитного резонанса, играющего большую роль в современных методах исследования строения и свойств вещества.

Магнитным резонансом называется избирательное поглощение энергии переменного электромагнитного поля веществом, находящимся в постоянном магнитном поле. Это явление связано с вынужденными переходами между подуровнями одного и того же зеемановского мультиплета, появившегося в результате действия постоянного магнитного поля. Опыт и теоретические расчеты показывают, что самопроизвольные (спонтанные) переходы между такими подуровнями не происходят, так как они очень маловероятны. Эти переходы соответствовали бы для практически достижимых напряженностей магнитного поля излучению с частотами, лежащими в радиодиапазоне. Например, расщеплению, связанному с электронными магнитными моментами, соответствует излучение в области сантиметровых волн. Однако кроме спонтанных переходов, возможны вынужденные переходы между подуровнями W и $W + \Delta W$ зеемановского расщепления, вызванные наложением на вещество дополнительного переменного магнитного поля с частотой $v = \Delta W / h$, совпадающей с частотой перехода между данными двумя подуровнями. Эти вынужденные переходы и обусловливают явление магнитного резонанса.

Магнитный резонанс, связанный с наличием у электронов магнитных моментов, называется электронным магнитным резонансом.

2.9. Метод Раби. Радиоспектроскопия

Магнитный резонанс может быть использован для определения частоты v_0 прецессии электронов под действием внешнего магнитного поля. По известной частоте v_0 можно определить магнитные моменты электронов.

Существуют два различных метода наблюдения магнитного резонанса: измерение воздействия переменного радиочастотного магнитного поля на молекулярный или атомный пучок и измерение поглощения веществом электромагнитных волн соответствующей частоты.

В первом методе (*методе И. Раби*) пучок частиц, обладающих магнитным моментом, отклоняется в постоянном неоднородном магнитном поле и приемник фиксирует число частиц, испытавших в постоянном магнитном поле некоторое определенное отклонение. Если этот пучок одновременно подвергнуть действию переменного радиочастотного магнитного поля, направленного перпендикулярно направлению постоянного магнитного поля, то оно вызовет переходы между подуровнями зеемановского расщепления. Когда частота v переменного поля не совпадает с частотой переходов (другими словами, с частотой v_0 прецессии вокруг постоянного поля), в приемник попадает то же число частиц, что и в отсутствие переменного поля. При совпадении частоты переменного поля с частотой переходов все частицы, для которых проекция магнитного момента на направление постоянного поля изменилась, будут иначе отклоняться в неоднородном поле и не попадут в приемник.

Экспериментально этот метод может быть реализован в двух вариантах. Задавая определенное значение индукции постоянного магнитного поля, исследуют зависимость интенсивности молекулярного (или атомного) пучка, попавшего в приемник, от частоты и переменного магнитного поля и находят такую частоту V_{min}, при которой интенсивность пучка оказывается наименьшей («резонансный минимум»). Эта частота совпадает с v_0 . Можно, наоборот, фиксировать частоту радиочастотного магнитного поля и изменять индукцию постоянного поля. Резонансные минимумы, полученные таким образом, имеют исключительную ос-троту и позволяют определять магнитные моменты с относительной точностью 10⁻⁴-10⁻⁵. Важной особенностью магнитного резонанса в молекулярных и атомных пучках является то, что он позволяет изучать действие радиочастотного поля на свободные молекулы и атомы, не взаимодействующие между собой. Вместе с тем экспериментальные трудности работы с молекулярными пучками, необходимость специальной вакуумной техники очень усложняют измерения.

Вторым методом изучения магнитного резонанса, практически более удобным, является исследование резонансного поглощения электромагнитных волн веществом, помещенным в постоянное однородное магнитное поле. Если частота переменного магнитного поля совпадает с частотами, соответствующими переходам между подуровнями зеемановского расщепления, то происходит интенсивное поглощение радиоволн веществом. Благодаря высокой чувствительности современных радиотехнических методов можно наблюдать поглощение волн, частоты которых соответствуют переходам между ближайшими подуровнями. Изучение поглощения в радиочастотной области в принципе не отличается от изучения поглощения волн в области оптических частот. Вся экспериментальная методика исследования магнитного резонанса методом резонансного поглощения более проста, чем в методе Раби. Вместе с тем точность этого метода также очень высока. Исследование поглощения веществом электромагнитного излучения радиодиапазона составляет содержание так называемой радиоспектроскопии, которая позволяет раскрыть многие тонкие особенности строения вещества. Принципиальная схема радиоспектроскопических исследований состоит в следующем. От генератора электромагнитных волн излучение поступает в волновод, частично заполненный исследуемым веществом. Волновод представляет собой канал для передачи энергии электромагнитного поля, ограниченный боковой поверхностью (или поверхностями) определенной формы. В простейшем случае волновод имеет вид металлической трубки круглого или прямоугольного сечения. После прохождения сквозь поглощающую среду излучение поступает в детектор, вырабатывающий электрический сигнал, пропорциональный мощности электромагнитного излучения, падающего на детектор. После усиления этот сигнал наблюдается на экране осциллографа или регистрируется измерительным прибором. Для радиоспектроскопических методов характерна весьма высокая разрешающая способность, в сотни тысяч раз превышающая разрешающую способность оптических методов. Методом поглощения исследуются вещества в газообразном и конденсированном состояниях. При исследованиях поглощения в газах генератор должен давать излучение в диапазоне миллиметровых и сантиметровых волн. В конденсированных средах метод радиоспектроскопии широко применяется для определения характера химических связей в веществе. При этом, однако, приходится учитывать, что определенные таким методом магнитные моменты взаимодействующих друг с другом частиц вещества могут существенно отличаться от значений магнитных моментов для свободных частиц. Это сильно затрудняет интерпретацию резонансных пиков поглощения в конденсированных средах.

Важным случаем резонансного поглощения является так называемый электронный парамагнитный резонанс (э.п.р.), открытый Е.К.Завойским (1945) и часто называемый просто парамагнитным резонансом. Явление электронного парамагнитного резонанса состоит в поглощении парамагнитным веществом микроволнового радиоизлучения за счет переходов между подуровнями зеемановского расщепления. Расщепление энергетических уровней обусловлено действием постоянного магнитного поля на магнитные моменты частиц вещества, определяющие его парамагнитные свойства. Во внешнем постоянном магнитном поле магнитные моменты атомов стремятся ориентироваться вдоль поля. Одновременно с этим происходит зеемановское расщепление энергетических уровней и перераспределение по этим уровням атомов. Заселенность атомами подуровней зеемановского расщепления оказывается неодинаковой. На подуровнях с меньшим значением магнитного квантового числа *т* находится большее число атомов, чем на других подуровнях, так как состояния с меньшей потенциальной энергией энергетически более выгодны. Иными словами, должна существовать преимущественная ориентация магнитных моментов атомов вдоль направления магнитного поля, соответствующая намагниченному состоянию парамагнитного вещества. При наложении на вещество переменного магнитного поля с частотами, совпадающими с частотой перехода между подуровнями зеемановского расщепления или кратными ей, будет происходить резонансное поглощение электромагнитных волн. В результате резонансного поглощения энергии переменного магнитного поля атомы будут переходить с более заселенных нижних энергетических уровней на менее заселенные верхние уровни. Поглощение пропорционально числу: поглощающих атомов в единице объема вещества. Чувствительные установки для изучения э.п.р. позволяют обнаруживать поглощение в образцах, имеющих концентрации поглощающих атомов порядка 10¹¹ см⁻³. Особенно эффективен э.п.р. в тех случаях, когда вещество состоит из атомов с одним внешним электроном в *s*-состоянии, которые обладают суммарным магнитным моментом, равным спиновому магнитному моменту *s*-электрона. Химически устойчивые молекулы, как правило, имеют четное число электронов, образующих заполненные оболочки, так что полный механический и магнитный моменты молекулы равны нулю. При химических реакциях таких молекул в качестве промежуточных продуктов могут образовываться так называемые свободные, химически неустойчивые радикалы, обладающие одним электроном с некомпенсированным спином. Метод парамагнитного резонанса позволяет обнаружить эти радикалы и по протеканию химических реакций сделать определенные выводы о характере химических связей.

Особым случаем парамагнитного резонанса является резонансное поглощение электромагнитных волн электронами проводимости в металлах, связанное со спином электронов и спиновым парамагнетизмом электронного газа в металлах. В ферромагнитных веществах наблюдается *ферромагнитный резонанс*, связанный с изменением ориентации электронных моментов внутри доменов или между доменами ферромагнетиков. Этот случай резонанса связан с особым спиновым взаимодействием электронов в ферромагнетиках и используется для изучения этих взаимодействий.



РЕНТГЕНОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

Лекция 6 (начало)

3.1. Получение и природа рентгеновских лучей.

3.2. Тормозное и характеристическое излучение. Закон Мозли.3.3. Рентгеноспектральный анализ. Рентгеноструктурный

анализ.

3.1. Получение и природа рентгеновских лучей

В 1895 г. В. Рентген (Вильгельм Конрад Рентген, немецкий физик, первый из физиков получил Нобелевскую премию в 1901 г.) обнаружил электромагнитное излучение, возникающее при бомбардировке стекла и металлов быстрыми электронами. Это излучение позднее получило название **рентгеновских лучей**.

Для получения рентгеновских лучей служат рентгеновские трубки, представляющие собой стеклянный сосуд с впаянными двумя металлическими электродами (катод К и анод А), из которого удален воздух (давление менее 4 · 10⁻⁶ мм рт. ст.) (рисунок). Катод в разогретом состоянии



является источником свободных электронов. На анод подается высокое напряжение. При этом из катода за счет термоэлектронной эмиссии вылетают электроны и под действием ускоряющего электрического поля (напряжение ~30–60 кВ) анода движутся к нему и тормозятся его веществом. При этом происходит превращение части кинетической энергии электронов в энергию электромагнитного излучения. Однако большая часть энергии электронов превращается в энергию теплового движения частиц анода, что вызывает его сильное

нагревание, поэтому анод необходимо охлаждать проточной водой. В результате процессов торможения электронов возникает излучение, характер которого изменяется в зависимости от режима работы трубки и ее устройства.

Рентгеновские лучи обладают следующими свойствами:

• обладают фотографическим действием;

• не отклоняются в электрическом и магнитном полях, а следовательно, не несут электрического заряда;

• вызывают ионизацию газа;

• способны вызывать люминесценцию в ряде веществ (сернистый цинк, платиносинеродистый барий), т. е. свечение, видимое глазом;

• оптическими свойствами: могут преломляться, отражаться, обладают поляризацией, дают явления интерференции и дифракции.

Рентгеновские лучи – электромагнитное ионизирующее излучение, занимающее спектральную область между гамма- и ультрафиолетовым излучением в пределах длин волн 10^{-3} –100 нм. Энергетический диапазон от 100 эВ до 0,1 МэВ. Рентгеновские лучи с длиной волны $\lambda < 0,2$ нм условно называются жесткими, с $\lambda > 0,2$ нм – мягкими рентгеновскими лучами.

3.2. Тормозное и характеристическое излучение. Закон Мозли

Различают два типа излучения: тормозное и характеристическое, которые составляют спектр рентгеновского излучения. Спектр рентгеновского излучения имеет сложную структуру и зависит как от энергии электронов, так и от материала анода и представляет собой наложение: *сплошного спектра*, ограниченного со стороны коротких длин волн некоторой границей λ_{min} (границей сплошного спектра), и *линейчатого спектра*, представляющего совокупность отдельных линий, появляющихся на фоне сплошного спектра.

Тормозное излучение. Рентгеновское излучение, возникающее при торможении быстрых электронов антикатодом рентгеновской трубки, называется тормозным. Возникновение тормозного излучения можно объяснить следующим образом. Движущиеся электроны, как и всякий электрический ток, образуют вокруг себя магнитное поле. Процесс резкого торможения электронов в веществе анода равносилен ослаблению и исчезновению тока, что приводит к изменению магнитного поля, в результате чего и возникают электромагнитные волны. По теории Максвелла, такие тормозящиеся электроны должны излучать короткие электромагнитные волны. Тормозное рентгеновское излучение имеет сплошной спектр и поэтому часто называется «белым» излучением (по аналогии со сплошным спектром белого света).

Рентгеновский сплошной спектр отличается важнейшей особенностью – он ограничен со стороны малых длин волн некоторой границей $\lambda_{\text{мин}}$, называемой границей сплошного спектра.



Положение этой границы определяется энергией падающих на вещество электронов и не зависит от природы вещества. На рис. 3.2.1 изображены рентгеновские сплошные спектры для вольфрама при различной разности потенциалов между электродами рентгеновской трубки.

Исследования показали, что граничная длина волны $\lambda_{\text{мин}}$ зависит от кинетической энергии W_K электронов, вызывающих тормозное рентгеновское излучение. При увеличении W_K длина волны $\lambda_{\text{мин}}$ уменьшается. Очевидно, что максимальная энергия $hv_{\text{макс}}$ рентгеновского кванта, возникшего за счет энергии электрона, не может превышать эту энергию. Отсюда следует равенство:

$$W_{K} = e\varphi_{0} = hv_{\text{макс}}, \qquad (3.2.1)$$

где φ_0 – разность потенциалов, за счет которой электрону сообщена энергия W_K .

Переходя от частоты к длине волны, получим

$$\lambda_{\text{MAKC}} = \frac{c}{v_{\text{MAKC}}} = \frac{ch}{e\varphi_0} = \frac{ch}{W_K}.$$
(3.2.2)

Малая длина волны рентгеновских лучей (их большая «жесткость») обусловливает высокую проникающую способность этих лучей сквозь вещество и своеобразные закономерности их поглощения. При прохождении рентгеновских лучей сквозь вещество их интенсивность уменьшается вследствие истинного поглощения и рассеяния.

Уменьшение интенсивности *I* параллельного пучка рентгеновских лучей при прохождении ими в веществе пути *x* подчиняется закону Бугера – Ламберта:

$$I = I_0 e^{-\mu x}, (3.2.3)$$

где I_0 – интенсивность падающих на вещество лучей (при x = 0), μ – линейный коэффициент ослабления. Он представляет собой относительную убыль интенсивности рентгеновских лучей на единице длины пути:

$$\mu = -\frac{1}{I}\frac{dI}{dx}.$$
(3.2.4)

Коэффициент ослабления зависит от природы поглощающего вещества и длины волны рентгеновских лучей. В соответствии с физическим смыслом ослабления интенсивности линейный коэффициент ослабления равен сумме линейных коэффициентов истинного поглощения т и рассеяния к:

$$\mu = \tau + \kappa. \tag{3.2.5}$$

Вследствие того, что оба коэффициента τ и к пропорциональны массе поглощающего вещества, на практике чаще применяют массовый коэффициент ослабления $\mu_m = \mu/\rho$, где ρ – плотность вещества.

Например, рентгеновское излучение с $\lambda \approx 0,1$ Å проникает сквозь 0,07 м лист стали, в то время как излучение с $\lambda \approx 1$ Å поглощается практически полностью слоем стали толщиной всего в несколько миллиметров.

Благодаря различному поглощению рентгеновских лучей при прохождении их через неоднородные препятствия эти лучи нашли широкое применение в медицине для просвечивания и в различных областях науки и техники дефектоскопии.

Интенсивность тормозного спектра быстро растет с уменьшением массы бомбардирующих частиц и достигает значительной величины при возбуждении электронами. Сплошной спектр не зависит от материала анода, а определяется только энергией бомбардирующих анод электронов. Сплошной рентгеновский спектр называют тормозным спектром.

Характеристическое излучение. Характеристические рентгеновские лучи образуются при выбивании электрона одного из внутренних энергетических слоев атома с последующим переходом на освободившуюся орбиту электрона с какого-либо внешнего энергетического слоя. Свое название характеристическое излучение получило вследствие того, что этот тип рентгеновских лучей характеризует вещество анода. Характеристическое рентгеновское излучение имеет линейчатый спектр. Как и оптические спектры, линейчатые рентгеновские спектры состоят из линий, составляющих несколько серий. Однако в отличие от серий оптических спектров, имеющих множество линий и обнаруживающих большое разнообразие у атомов разных химических элементов, серии рентгеновских линейчатых спектров имеют небольшое число линий. Между рентгеновскими и оптическими спектрами имеется принципиальная разница: структура характеристического спектра рентгеновских лучей (число, относительное расположение и относительная яркость линий), в отличие от оптического спектра газов, не зависит от вещества (элемента), дающего этот спектр. Особенно важно, что у разных элементов обнаруживаются однотипные серии линий, отличающиеся лишь тем, что у атомов более тяжелых элементов сходные серии линий смещены в сто-



рону более коротких волн. При достаточно большой энергии бомбардирующих анод электронов на фоне сплошного спектра появляются отдельные резкие линии – линейчатый спектр, определяемый материалом анода и называемый потому *характеристическим линейчатым спектром (излучением)* (рис. 3.2.2).

Спектральные линии характеристического спектра рентгеновских лучей образуют закономерные последовательности или серии. Эти серии обозначаются буквами K, L, M, N... В порядке возрастания длин волн серии характеристических рентгеновских лучей называются соответственно K-, L-, M-, N-сериями. Наличие этих серий теснейшим образом связано со строением электронных оболочек атомов.

В атомах с большим атомным номером Z внутренние электронные оболочки К, L, M, и другие полностью заполнены электронами. Характеристические рентгеновские спектры испускают атомы мишени, у которых при столкновении с заряженной частицей высокой энергии или фотоном первичного рентгеновского излучения с одной из внутренних оболочек (К-, L-, М-, ... оболочек) вылетает электрон. Состояние атома с вакансией во внутренней оболочке (его начальное состояние) неустойчиво. Электрон одной из внешних оболочек может заполнить эту вакансию, и атом при этом переходит в конечное состояние с меньшей энергией (состояние с вакансией во внешней оболочке). Переход электрона из более удаленной от ядра оболочки сопровождается излучением рентгеновского кванта. Если, например, электрон удаляется из самой внутренней К-оболочки атома под действием налетающего на атом электрона или первичного жесткого излучения, то на его место может перейти электрон с L-, M-, N- и других оболочек. Такой переход связан с испусканием квантов с определенной

энергией и возникновением линий рентгеновской *К*-серии. Очевидно, что для вырывания электрона из *К*-оболочки, наиболее близкой к ядру, где электроны испытывают наибольшее к ядру притяжение, требуется затрата значительной энергии – работы вырывания электрона. Энергия налетающего электрона или первичного налетающего кванта должна быть, по крайней мере, равна этой работе. Поэтому для каждого атома существует определенная граница возбуждения *К*-серии. Переходу электрона с *L*-оболочки на *К*-оболочку соответствует самая длинноволновая линия K_{α} *К*-серии спектральных линий характеристического излучения. Линия K_{β} соответствует переходу электрона из *М*-оболочки на *К*-оболочки на *К*-

Особенности рентгеновского спектра:

• частоты линий возрастают при переходе со все более удаленных от ядра оболочек. Это связано с увеличением энергии, высвобождающейся при переходе электрона на *К*-оболочку со все более удаленных оболочек;

• интенсивности линий убывают при переходе от линии K_{α} к линиям K_{β} и $K\gamma$, так как вероятность переходов на *K*-оболочку с *L*-оболочки больше, чем с *M*-, *N*- и других оболочек.

Для серий характеристических спектров справедлив комбинационный принцип Ритца, установленный для оптических спектров. Зависимость от природы вещества анода проявляется только в том, что с увеличением порядкового номера элемента в системе Менделеева весь его характеристический рентгеновский спектр смещается в сторону более коротких волн.

В 1913 г. Г. Мозли, исследуя зависимость длин волн линии K_{α} характеристических лучей от атомного номера Z различных элементов, обнаружил справедливость следующего соотношения, называемого законом Мозли:

$$v = R(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right),$$
 (3.2.6)

где v – частота, соответствующая данной линии характеристического рентгеновского излучения; R – постоянная Ридберга, c^{-1} ; σ – постоянная экранирования; m = 1, 2, 3, ... – определяет рентгеновскую серию; n = m + 1 – определяет отдельную линию соответствующей серии.

В общем виде закон Мозли обычно формулируется и записывается следующим образом: квадратный корень из частоты данной спектральной линии связан линейной зависимостью с атомным номером элемента Z

$$\sqrt{v} = C(Z - \sigma), \qquad (3.2.7)$$

где v – частота, с⁻¹; *С* – постоянная для данной серии линий, с⁻¹.

Смысл постоянной экранирования заключается в том, что в тяжелом атоме, содержащем Z электронов, на электрон, совершающий, например, переход, соответствующий линии K_{α} , действует не весь заряд ядра Ze, а заряд $(Z - \sigma)e$, ослабленный экранирующим действием одного электрона, остающегося в K-оболочке.

Закон Мозли сыграл весьма важную роль в физическом обосновании периодической системы Менделеева.

3.3. Рентгеноспектральный анализ. Рентгеноструктурный анализ

В рентгеновской спектроскопии для получения спектра используется явление дифракции лучей на кристаллах или на дифракционных штриховых решетках (в области 15–150 Å), работающих при малых $(1-12^{\circ})$ углах скольжения. Основой рентгеновской спектроскопии высокого разрешения является закон Вульфа – Брэгга, который связывает длину волны λ рентгеновских лучей, отраженных от кристалла в направлении θ (угол скольжения), с межплоскостным расстоянием кристалла *d*

$$2d\sin\theta = \pm m\lambda, \qquad (3.3.1)$$

где m = 1, 2, 3, ... - порядок дифракционного максимума.

Дифракция рентгеновских лучей на кристаллах широко применяется для исследования спектрального состава рентгеновского излучения (*рентгеновская спектроскопия*), а также для изучения структуры кристаллов (*рентгеноструктурный анализ*). Спектральный анализ *рентгеновского излучения* заключается в определении значений λ по известным *d* и измеренным в опыте значениям угла θ для дифракционных максимумов. *Рентгеноструктурный анализ кристаллов* используется для исследования строения кристаллических решеток и заключается в определении межплоскостного расстояния *d* по известной длине волны λ и углу θ для дифракционных максимумов.

Рентгеноспектральный анализ. Важной особенностью характеристических спектров рентгеновских лучей является то обстоятельство, что каждый элемент дает свой спектр независимо от того, возбуждается ли этот элемент к испусканию рентгеновских лучей в свободном состоянии или в химическом соединении. Эта особенность характеристического спектра рентгеновских лучей используется для идентификации различных элементов в сложных соединениях и является основой рентгеноспектрального анализа.

Рентгеноспектральный анализ – это раздел аналитической химии, использующий рентгеновские спектры элементов для химического анализа веществ. Рентгеноспектральный анализ по положению и интенсивности линий характеристического спектра позволяет установить качественный и количественный состав вещества и служит для экспрессного неразрушающего контроля состава вещества.

Рентгеноспектральный анализ основан на использовании зависимости частоты излучения линий характеристического спектра элемента от их атомного номера и связи между интенсивностью этих линий и числом атомов, принимающих участие в излучении.

Рентгеновское возбуждение атомов вещества может возникать в результате бомбардировки образца электронами больших энергий или при его облучении рентгеновскими лучами. Первый процесс называется прямым возбуждением, последний – вторичным или флуоресцентным. В обоих случаях энергия электрона или кванта первичной рентгеновской радиации, бомбардирующих излучающий атом, должна быть больше энергии, необходимой для вырывания электрона из определенной внутренней оболочки атома. Электронная бомбардировка исследуемого вещества приводит к появлению не только характеристического спектра элемента, но и, как правило, достаточно интенсивного непрерывного излучения. Флуоресцентное излучение содержит только линейчатый спектр.

В ходе первичного возбуждения спектра происходит интенсивное разогревание исследуемого вещества, отсутствующее при вторичном возбуждении. Первичный метод возбуждения лучей предполагает помещение исследуемого вещества внутрь откачанной до высокого вакуума рентгеновской трубки, в то время как для получения спектров флуоресценции исследуемые образцы могут располагаться на пути пучка первичных рентгеновских лучей вне вакуума и легко сменять друг друга. Поэтому приборы, использующие спектры, флуоресценции (несмотря на то, что интенсивность вторичного излучения в тысячи раз меньше интенсивности лучей, полученных первичным методом), в последнее время почти полностью вытеснили из практики установки, в которых осуществляется возбуждение рентгеновских лучей с помощью потока быстрых электронов.

Рентгеноспектральный анализ может быть использован для количественного определения элементов от Mg^{12} до U^{92} в материалах

сложного химического состава – в металлах и сплавах, минералах, стекле, керамике, цементах, пластмассах, абразивах, пыли и различных продуктах химических технологий. Наиболее широко рентгеноспектральный анализ применяют в металлургии и геологии для определения макро- (1–100%) и микрокомпонентов (10⁻¹–10⁻³%).

Иногда для повышения чувствительности рентгеноспектрального анализа его комбинируют с химическими и радиометрическими методами. Предельная чувствительность рентгеноспектрального анализа зависит от атомного номера определяемого элемента и среднего атомного номера определяемого образца. Оптимальные условия реализуются при определении элементов среднего атомного номера в образце, содержащем легкие элементы. Точность рентгеноспектрального анализа обычно 2–5 относительных процента, вес образца – несколько граммов. Длительность анализа от нескольких минут до 1–2 ч. Наибольшие трудности возникают при анализе элементов с малым Z и работе в мягкой области спектра.

На результаты анализа влияют общий состав пробы (поглощение), эффекты селективного возбуждения и поглощения излучения элементами – спутниками, а также фазовый состав и зернистость образцов.

Рентгеноспектральный анализ хорошо зарекомендовал себя при определении Pb и Br в нефти и бензинах, серы в газолине, примесей в смазках и продуктах износа в машинах, при анализе катализаторов, при осуществлении экспрессных силикатных анализов и других.

Для возбужения мягкого излучения и его использования в анализе успешно применяется бомбардировка образцов α-частицами (например от полониевого источника).

Важной областью применения рентгеноспектрального анализа является определение толщины защитных покрытий без нарушения поверхности изделий.

В тех случаях, когда не требуется высокого разрешения в разделении характеристического излучения от образца и анализируемые элементы отличаются по атомному номеру более чем на два, с успехом может быть применен безкристальный метод рентгеноспектрального анализа. В нем используется прямая пропорциональность между энергией кванта и амплитудой импульса, который создается им в пропорциональном или сцинтилляционном счетчиках. Это позволяет выделить и исследовать импульсы, соответствующие спектральной линии элемента с помощью амплитудного анализатора.

Важным методом рентгеноспектрального анализа является анализ микрообъемов вещества.

Рентгеноструктурный анализ. Рентгеноструктурный анализ – это метод исследования строения тел, использующий явление дифракции рентгеновских лучей, метод исследования структуры вещества по распределению в пространстве и интенсивностям рассеянного на анализируемом объекте рентгеновского излучения. Дифракционная картина зависит от длины волны используемых рентгеновских лучей и строения объекта. Для исследования атомной структуры применяют излучение с длиной волны ~1Å, т. е. порядка размеров атома.

Методами рентгеноструктурного анализа изучают металлы, сплавы, минералы, неорганические и органические соединения, полимеры, аморфные материалы, жидкости и газы, молекулы белков, нуклеиновых кислот и т. д. Рентгеноструктурный анализ является основным методом определения структуры кристаллов. При исследовании кристаллов он дает наибольшую информацию. Это обусловлено тем, что кристаллы обладают строгой периодичностью строения и представляют собой созданную самой природой дифракционную решетку для рентгеновских лучей. Однако он доставляет ценные сведения и при исследовании тел с менее упорядоченной структурой, таких, как жидкости, аморфные тела, жидкие кристаллы, полимеры и другие. На основе многочисленных уже расшифрованных атомных структур может быть решена и обратная задача: по рентгенограмме поликристаллического вещества, например легированной стали, сплава, руды, лунного грунта, может быть установлен кристаллический состав этого вещества, то есть выполнен фазовый анализ.

В ходе рентгеноструктурного анализа исследуемый образец помещают на пути рентгеновских лучей и регистрируют дифракционную картину, возникающую в результате взаимодействия лучей с веществом. На следующем этапе исследования анализируют дифракционную картину и расчетным путем устанавливают взаимное расположение частиц в пространстве, вызвавшее появление данной картины.

Рентгеноструктурный анализ кристаллических веществ распадается на два этапа.

1) Определение размеров элементарной ячейки кристалла, числа частиц (атомов, молекул) в элементарной ячейке и симметрии расположения частиц (так называемой пространственной группы). Эти данные получают путем анализа геометрии расположения дифракционных максимумов.

2) Расчет электронной плотности внутри элементарной ячейки и определение координат атомов, которые отождествляются с положением максимумов электронной плотности. Эти данные получают анализом интенсивности дифракционных максимумов.

Рентгеноструктурный анализ позволяет объективно устанавливать структуру кристаллических веществ, в том числе таких сложных, как витамины, антибиотики, координационные соединения и т. д. Полное структурное исследование кристалла часто позволяет решить и чисто химические задачи, например установление или уточнение химической формулы, типа связи, молекулярного веса при известной плотности или плотности при известном молекулярном весе, симметрии и конфигурации молекул и молекулярных ионов.

Рентгеноструктурный анализ с успехом применяется для изучения кристаллического состояния полимеров. Ценные сведения дает рентгеноструктурный анализ и при исследовании аморфных и жидких тел. Рентгенограммы таких тел содержат несколько размытых дифракционных колец, интенсивность которых быстро падает с увеличением угла скольжения θ . По ширине, форме и интенсивности этих колец можно делать заключения об особенностях ближнего порядка в той или иной конкретной жидкой или аморфной структуре.

Важной областью применения рентгеновских лучей является рентгенография металлов и сплавов, которая превратилась в отдельную отрасль науки. Понятие «рентгенография» включает в себя, наряду с полным или частичным рентгеноструктурным анализом, также и другие способы использования рентгеновских лучей – рентгеновскую дефектоскопию (просвечивание), рентгеноспектральный анализ, рентгеновскую микроскопию и другое.

Определение структуры чистых металлов и многих сплавов, основанное на рентгеноструктурном анализе, – кристаллохимия сплавов – один из ведущих разделов металловедения. Ни одна диаграмма состояния металлических сплавов не может считаться надежно установленной, если данные сплавы не исследованы методами рентгеноструктурного анализа. Благодаря применению методов рентгеноструктурного анализа оказалось возможным глубоко изучить структурные изменения, протекающие в металлах и сплавах при их пластической и термической обработке.

Методу рентгеноструктурного анализа свойственны и серьезные ограничения. Для проведения полного рентгеноструктурного анализа необходимо, чтобы вещество хорошо кристаллизовалось и давало достаточно устойчивые кристаллы. Иногда необходимо проводить исследование при высоких или низких температурах. Это сильно затрудняет проведение эксперимента. Полное исследование очень трудоемко, длительно и сопряжено с большим объемом вычислительной работы. Для установления атомной структуры средней сложности (~50– 100 атомов в элементарной ячейке) необходимо измерять интенсивности нескольких сотен и даже тысяч дифракционных отражений. Эту весьма трудоемкую и кропотливую работу выполняют автоматические микроденситомеры и дифрактометры, управляемые ЭВМ, иногда в течение нескольких недель и даже месяцев (например, при анализе структур белков, когда число отражений возрастает до сотен тысяч). Благодаря применению в дифрактометре нескольких счетчиков, которые могут параллельно регистрировать отражения, время эксперимента удается сократить. Дифрактометрические измерения превосходят фоторегистрацию по чувствительности и точности.

Позволяя объективно определить структуру молекул и общий характер взаимодействия молекул в кристалле, исследование методом рентгеноструктурного анализа не всегда дает возможность с нужной степенью достоверности судить о различиях в характере химических связей внутри молекулы, так как точность определения длин связей и валентных углов часто оказывается недостаточной для этой цели. Серьезным ограничением метода является также трудность определения положений легких атомов и особенно атомов водорода.



полупроводники

Лекция 6 (окончание)

4.1. Энергетические зоны.

4.2. Собственные и примесные полупроводники. Понятие дырки. Донорные и акцепторные примеси.

4.3. Проводимость полупроводников: собственная и примесная.

4.1. Энергетические зоны

Энергетические зоны – это диапазоны энергий, к которым можно отнести энергии электронов. При сближении атомов уменьшается высота потенциальных барьеров. Это приводит к тому, что валентные электроны в металле перестают быть локализованными в конкретном атоме, а переходят от одного атома к другому. Такие переходы должны приводить к нарушению принципа Паули и в любой момент в атоме может оказаться несколько электронов с одинаковой энергией. Од-

нако при образовании кристалла происходит не только уменьшение высоты потенциального барьера, но и качественное изменение энергетических уровней электронов в атомах. Воспользуемся соотношением неопределенности энергии – времени $\Delta E \Delta t \ge \hbar$, где Δt – время нахождения электрона в энергетическом состоянии, характеризующемся интервалом энергии от *E* до *E* + ΔE . Величина ΔE определяет ширину энергетического уровня, если из-



если известно время пребывания на нем электрона. В изолированном атоме время Δt сколь угодно велико, поэтому ΔE исчезающе мало. В кристалле скорость движения электронов $\upsilon \sim 10^5$ м/с, поэтому около данного узла решетки он находится в течение приблизительно 10^{-15} с. Приняв это значение времени за Δt , получим ширину энергетического уровня $\Delta E \sim 1$ эВ. Такой результат свидетельствует о том, что при образовании кристалла энергетический уровень электрона расщепляется в энергетическую зону (рис. 4.1.1). Эффект расщепления энергетических уровней на зоны для металлического натрия и элементов IV группы Периодической таблицы Менделеева (алмаз, кремний и германий) показан на рис. 4.1.2.



Рис. 4.1.2

Следовательно, при образовании кристалла возникает система энергетических зон. Однако энергетическая зона – это не непрерывный ряд значений энергии электронов, а система близких друг к другу дискретных уровней энергии. Если обобществленные электроны достаточно сильно связаны с атомом, то их потенциальную энергию можно представить как $U = U_e + \delta U$, где U_e – потенциальная энергия электрона в изолированном атоме, а δU – поправочный член, учитывающий влияние соседних атомов. По мере сближения изолированных атомов и образования из них решетки каждый атом попадает во все возрастающее поле своих соседей. Каждый из энергетических

уровней атома расщепляется на N подуровней, где N – количество атомов в кристалле. При ширине уровня 1 эВ и количестве атомов в 1 см³, равном 10²³ атомов/см³, расстояния между подуровнями чрезвычайно малы, и такую область можно рассматривать как энергетическую зону с квазинепрерывным спектром энергетических состояний. Следовательно, моноэнергетический уровень расщепляется в энергетическую зону, получившую название зоны разрешенных энергий. Зоны разрешенных энергий отделены друг от друга зонами запрешенных энергий. Физический смысл существования запрещенных зон выясним, рассмотрев одномерную решетку (линейную цепочку одинаковых атомов) с периодом а. В этом случае распределение электронов по энергиям можно изобразить в виде приведенной зонной диаграммы (рис. 4.1.3). Это распределение характеризуется разрывом при значениях волнового числа $k = \pm \pi/a$, что и создает область запрещенных энергий. В одномерном случае формула Вульфа – Брэггов $2d \sin\theta =$ $= m\lambda \pm$ принимает вид

$$k = \pm \frac{n\pi}{a}.\tag{4.1.1}$$

Первые отражения возникают при условии, что $k = \pm \pi/a$, и первая зона запрещенных энергий (энергетическая щель) оказывается соответствующей именно этим значениям волнового числа. Последующие энергетические щели возникают при следующих положительных и отрицательных значениях k. Отражение при $k = \pm \pi/a$ возникает вследствие того, что волны, отраженные от соседних атомов в цепочке, усиливаются в результате интерференции, причем разность фаз при данном значении волнового числа k будет



составлять $\pm 2\pi$. Область пространства волновых векторов (*k*-пространство) между значениями $-\pi/a$ и $+\pi/a$ в этом примере носит название первой *зоны Бриллюэна*. Внутри зоны Бриллюэна энергия квазинепрерывна, а на границах она имеет разрыв.

В полупроводнике имеется вполне определенная система разрешенных энергетических уровней, которые в зависимости от различных

условий могут быть либо заполнены электронами, либо остаются свободными. Упрощенное изображение зонной энергетической структуры полупроводников включает *валентную зону*, *запрещенную зону* и *зону проводимости*. Зонная энергетическая диаграмма, на которой показаны энергетические зоны, изображена на рис. 4.1.4.

Следует отметить, что в действительности число энергетических уровней очень велико и распределены они неравномерно. Степень заполнения энергетических уровней в зоне проводимости и валентной зоне определяет важнейшие параметры полупроводника, прежде всего электропроводность. Валентной зоной называют такой диапазон энергий, внутри которого находится энергия электрона, который удерживается кристаллической решеткой. Чтобы электрон покинул атом кристаллической решетки, ему необходимо сообщить большую энергию, чем ширина запрещенной зоны. Зоной проводимости именуют диапазон энергий, в котором находится энергия электрона, который больше не связан с определенным атомом кристаллической решетки. Уровень Ферми – это такой энергетический уровень, на котором с вероятностью 1/2 находится электрон, и который постоянен при флюктуациях температуры.



Рис. 4.1.4

По вертикальной оси на рис. 4.1.4 отложена энергия электронов, а горизонтальная ось безразмерна. Между энергетическими зонами проводимости и валентности полупроводников расстояние невелико, и в зоне валентности допустимо появление дырок, а в зоне проводимости – такого же числа электронов, что может обеспе-

чить условия протекания тока. Между зонами проводимости и валентности расположена запрещенная зона.

Полупроводник имеет ширину ΔE запрещенной зоны порядка 0,5– 3,0 эВ. Например, для германия $\Delta E = 0,72$ эВ и для кремния $\Delta E = 1,1$ эВ.

4.2. Собственные и примесные полупроводники. Понятие дырки. Донорные и акцепторные примеси

Собственным полупроводником называют полностью лишенный примесей полупроводник с идеальной кристаллической решеткой без дефектов. Его также называют полупроводником *i*-типа (от слова

intrinsic, что в переводе с английского означает «собственный»). Собственный полупроводник при температуре -273,15°C является диэлектриком, т. е. при температуре абсолютного нуля в собственном полупроводнике отсутствуют свободные носители заряда. При температуре выше абсолютного нуля возникают колебания атомов в узлах кристаллической решетки. При получении большей энергии, нежели ширина запрещенной зоны, они разрывают ковалентные связи, образуя фононы, в результате чего возникают расположенные в непосредственной близости друг от друга пары носителей зарядов: дырок и электронов, которые стали свободными. Дырка – это незаполненная электроном ковалентная связь, которая, аналогично частице, обладает положительным зарядом, равным по модулю отрицательному заряду электрона. Образование электронно-дырочных пар называют генерацией носителей зарядов, обратный процесс – рекомбинацией зарядов. Генерацию пар носителей заряда, вызванную теплом, называют термогенерацией. Кроме того, появление электронно-дырочных пар происходит при облучении материала световым потоком, а также при помещении его в электрическое поле и пр. Последнее может быть как недостатком, так и достоинством. Если в полупроводнике, который поместили в электрическое поле, возникает движение носителей заряда, то его именуют дрейфом, а протекающий ток – дрейфовым током. Под действием электрического тока происходит миграция дырок: место дырки заполняет ближайший электрон, на месте которого возникает дырка, затем очередной электрон, расположенный рядом с дыркой, занимает ее место и так далее. Собственной проводимостью называют проводимость полупроводника *i*-типа, возникшую в результате термогенерации носителей заряда. Если электрический ток был обусловлен неравномерным распределением носителей заряда, то такой ток называют диффузионным. Длительность времени от генерации до момента рекомбинации носителя заряда называют временем жизни, а пройденное им за это время расстояние называют диффузионной длиной.

Примесными полупроводниками называют полупроводники, в которые были введены легирующие добавки. Легирование – это процесс дозированного внесения примесей в полупроводник для придания ему новых свойств, которых не было в исходном материале, например, для изменения типа проводимости. Если при введении примеси в полупроводнике доминировать начнет дырочная проводимость, то есть дырки собственного полупроводника будут «сложены» с дырками примеси, то такой полупроводник называют дырочным, или полупроводником *р-типа*. А если преобладает электронная проводимость, то полупроводник называют электронным, или полупроводником *п-типа*. В полупроводнике *р-типа* основными носителями заряда являются дырки, электроны будут неосновными носителями заряда. В полупроводнике *n-типа* дырки будут неосновными носителями заряда, а электроны – основными. Если при введении примеси концентрация электронов превысит концентрацию дырок, то ее называют донорной примесью. А если с введением примеси концентрация дырок станет больше концентрации электронов, то такую примесь называют акиепторной. В полупроводники, которые легируют при производстве электронных компонентов, обычно вводят в неодинаковых концентрациях и акцепторную, и донорную примеси.



Рис. 4.2.1

Электронная проводимость возникает, когда в кристалл германия с четырехвалентными атомами введены пятивалентные атомы, например, атомы мышьяка As. На рис. 4.2.1 показан пятивалентный атом мышьяка, оказавшийся в узле кристаллической решетки германия. Четыре валентных электрона атома мышьяка включены в образование ковалентных связей с четырьмя соседними атомами германия. Пятый валентный электрон оказался излишним; он легко

отрывается от атома мышьяка и становится свободным. Атом, потерявший электрон, превращается в положительный ион, расположенный в узле кристаллической решетки. Примесь из атомов с валентностью, превышающей валентность основных атомов полупроводникового кристалла, называется донорской примесью. В результате ее введения в кристалле появляется значительное число свободных электронов. Это приводит к резкому уменьшению удельного сопротивления полупроводника – в тысячи и даже миллионы раз.

В кристалле германия с примесью мышьяка есть электроны и дырки, ответственные за собственную проводимость кристалла. Но основным типом носителей свободного заряда являются электроны, оторвавшиеся от атомов мышьяка. В таком кристалле $n_n >> n_p$. Такая проводимость называется электронной, а полупроводник, обладающий электронной проводимостью, называется полупроводником n-muna.

Дырочная проводимость возникает, когда в кристалл германия введены трехвалентные атомы (например, атомы индия, In). На рис. 4.2.2 показан атом индия, который создал с помощью своих валентных электронов ковалентные связи лишь с тремя соседними атомами германия. На образование связи с четвертым атомом германия у атома индия нет электрона. Этот недостающий электрон может быть захвачен атомом индия из ковалентной связи сосед-



них атомов германия. В этом случае атом индия превращается в отрицательный ион, расположенный в узле кристаллической решетки, а в ковалентной связи соседних атомов образуется вакансия. Примесь атомов, способных захватывать электроны, называется *акцепторной примесью*. В результате введения акцепторной примеси в кристалле разрывается множество ковалентных связей и образуются вакантные места (дырки). На эти места могут перескакивать электроны из соседних ковалентных связей, что приводит к хаотическому блужданию дырок по кристаллу.

Наличие акцепторной примеси резко снижает удельное сопротивление полупроводника за счет появления большого числа свободных дырок. Концентрация дырок в полупроводнике с акцепторной примесью значительно превышает концентрацию электронов, которые возникли из-за механизма собственной электропроводности полупроводника: $n_p >> n_n$. Проводимость такого типа называется *дырочной проводимостью*. Примесный полупроводник с дырочной проводимостью называется *полупроводником р-типа*. Основными носителями свободного заряда в полупроводниках *р*-типа являются дырки. Следует подчеркнуть, что дырочная проводимость в действительности обусловлена эстафетным перемещением по вакансиям от одного атома германия к другому электронов, которые осуществляют ковалентную связь.

4.3. Проводимость полупроводников: собственная и примесная

Беспримесный и бездефектный полупроводник с идеальной кристаллической решеткой будем называть *собственным полупроводником*. Если все ковалентные связи заняты электронами, то это означает, что электроны связаны с атомами и находятся в валентной зоне энергетических уровней. Свободных электронов нет, то есть нет носителей зарядов. Значит, подобная структура не должна проводить электрический ток. Полупроводник стал изолятором. Такая картина наблюдается при температуре близкой к абсолютному нулю. Однако в полупроводниках сравнительно небольшие энергетические воздействия, обусловленные, например, нагревом, могут привести к разрыву некоторых валентных связей в решетке. При этом валентный электрон, оторвавшийся от своего атома, переходит в новое устойчивое состояние. В этом состоянии он уже способен перемещаться по кристаллической решетке. Такие подвижные электроны, сорванные с валентных связей, называются электронами проводимости. Они обуславливают электропроводимость полупроводника, которую будем называть электропроводимость полупроводника, которую будем называть

В нормальных условиях с повышением температуры кристалла разрываются ковалентные связи и образуются свободные электроны. Эти свободные электроны являются отрицательно заряженными носителями заряда и могут переносить электрический ток. Однако здесь проявляется одна особенность. Переход электронов из валентной зоны в зону проводимости означает, что эти электроны, оторвавшиеся от атомов решетки, оставляют часть связей незаполненными. То есть получается атом с вакансией электрона и с положительным зарядом, равным по величине заряду электрона. Незаполненная ковалентная связь получила название – «дырка», так как на незаполненную связь легко переходят валентные электроны с соседних связей, чему способствует тепловое движение. Получается эффект хаотического перемещения дырки по решетке. Дырка ведет себя подобно частице с положительным электрическим зарядом. Если приложить внешнее напряжение, то дырка будет двигаться в направлении действия электрического поля. А это будет соответствовать переносу положительного заряда, что означает появление дырочного электрического тока. Такое представление позволяет в полупроводнике рассматривать электрический ток, состоящим из двух компонент: электронного и дырочного.

Образование двух разновидностей носителей заряда – отрицательно заряженных электронов и положительно заряженных дырок – является важнейшей особенностью механизма электропроводимости полупроводников.

Нарушение ковалентных связей и генерация пар электрон – дырка имеет место под действием и других квантов энергии, например,
под воздействием света, ионизирующего излучения. Специфика этих факторов по сравнению с нагревом состоит лишь в том, что их действие локальное. То есть оно ограничено по глубине проникновения вовнутрь кристалла и действует на поверхности полупроводника. Можно сказать так, что облучение полупроводника эквивалентно его локальному нагреву.

Проводимость собственного полупроводника, обусловленную парными носителями заряда теплового происхождения, называют собственной проводимостью.

У собственных полупроводников отсчитанное от потолка валентной зоны значение уровня Ферми равно

$$E_F = \frac{1}{2}\Delta E + \frac{3}{4}kT\ln\frac{m_{\pi}^*}{m_{\Im}^*}, \qquad (4.3.1)$$

где ΔE – ширина запрещенной зоны; m_{A}^{*} и m_{B}^{*} – эффективные массы дырки и электрона, находящегося в зоне проводимости.

Обычно второе слагаемое в уравнении пренебрежимо мало, и можно записать $E_F = \frac{1}{2}\Delta E$. Это означает, что уровень Ферми лежит посередине запрещенной зоны (рис. 4.3.1). Следовательно, для электронов, перешедших в зону проводимости, величина $E - E_F$ мало отличается от половины ширины запрещенной зоны. Вероятность заполнения уровней зоны проводимости электронами



Рис. 4.3.1

В этой формуле $E_g = E - E_F \approx \Delta E/2$.

Следовательно, количество электронов, перешедших в зону проводимости, и количество образовавшихся дырок будет пропорционально f(E). Эти электроны и дырки являются носителями тока и, поскольку проводимость пропорциональна числу носителей, она также должна быть пропорциональна f(E). Следовательно, электропроводность собственных полупроводников быстро растет с температурой, изменяясь по закону

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right),\tag{4.3.3}$$

где ΔE – ширина запрещенной зоны; σ_0 – величина, изменяющаяся с температурой гораздо медленнее, чем экспонента, поэтому ее можно считать в первом приближении константой.



Этот закон подтверждается экспериментально. Тангенс наклона прямой линии на рис. 4.3.2 связан с шириной запрещенной зоны беспримесного полупроводника.

Ток в полупроводнике формируется свободными электронами и дырками, концентрации которых обозначим как n_e и n_p . Тогда плотность тока в полупроводнике, помещенном в поле, может быть записана как

$$\vec{j} = n_e \vec{v}_e e + n_p \vec{v}_p e , \qquad (4.3.4)$$

где \vec{v}_e и \vec{v}_p – дрейфовые скорости электронов и дырок. Сопоставляя формулу (4.3.4) с законом Ома в дифференциальной форме и с формулой плотности тока, получаем, что \vec{v}_e и \vec{v}_p пропорциональны напряженности электрического поля. Введем новую величину – *подвиж*-*ность носителя электрического тока* μ с помощью соотношения:

$$\vec{v} = \mu \vec{E} . \tag{4.3.5}$$

Из этого соотношения видно, что подвижность численно равна дрейфовой скорости движения носителя в поле \vec{E} единичной величины. Запись многих сложных соотношений теории полупроводников с помощью понятия подвижность сильно упрощаются. В частности соотношение (4.3.4) можно переписать в виде:

$$\vec{j} = (n_e \mu_e + n_p \mu_p) e \vec{E}$$
. (4.3.6)

Обычно подвижность электронов значительно выше, чем подвижность дырок, поскольку перемещение дырки – более сложный процесс, связанный с перескоками многих электронов. На языке зонной теории для донорных полупроводников появление «легко отрывающихся» электронов соответствует появлению в запрещенной зоне донорных уровней вблизи нижнего края зоны проводимости (рис. 4.3.3). Электрону для перехода в зону проводимости с такого уровня требуется меньше энергии, чем для перехода из валентной зоны (рис. 4.3.3), чему соответствует уход электрона из обычной ковалентной связи.



Рис. 4.3.3

При температурах порядка комнатной основной вклад в проводимость полупроводника будут давать электроны, перешедшие в зону проводимости с донорных уровней, вероятность же перехода электронов из валентной зоны будет очень мала.

При увеличении температуры значительная часть электронов с малого числа донорных уровней перейдет в зону проводимости, кроме того, вероятность перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости станет значительной. Поскольку число уровней в валентной зоне много больше, чем число примесных уровней, то с ростом температуры различие увеличивающихся концентраций электронов и дырок станет менее заметно; они будут отличаться на малую величину – концентрацию донорных уровней. Донорный характер полупроводника при этом будет все менее и менее выражен. При еще большем повышении температуры концентрация носителей заряда в полупроводнике станет очень большой, и донорный полупроводник станет аналогичен беспримесному полупроводнику, а затем – проводнику, зона проводимости которого содержит много электронов.

Уровень Ферми в донорном полупроводнике смещается вверх по шкале энергии, причем это смещение больше при низких температурах, когда концентрация свободных электронов значительно превышает число дырок. При повышении температуры, когда донорный характер полупроводника становится все менее и менее выраженным, уровень Ферми смещается в среднюю часть запрещенной зоны, как в беспримесном полупроводнике.

На языке зонной теории для акцепторных полупроводников переход электрона из полноценной ковалентной связи в связь с недостающим электроном соответствует появлению в запрещенной зоне акцепторных уровней вблизи нижнего края зоны проводимости (рис. 4.3.4). Электрону для такого перехода из валентной зоны на акцепторный уровень (при этом электрон просто переходит из одной ковалентной связи в почти такую же другую связь) требуется меньше энергии, чем для перехода из валентной зоны в зону проводимости (рис. 4.3.4), то есть для «полного ухода» электрона из ковалентной связи.



Рис. 4.3.4

При температурах порядка комнатной основной вклад в проводимость полупроводника будут давать дырки, образовавшиеся в валентной зоне после перехода валентных электронов на акцепторные уровни, вероятность же перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости будет очень мала.

При увеличении температуры значительная часть малого числа акцепторных уровней окажется занятой электронами. Кроме того, вероятность перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости станет значительной. Поскольку число уровней в валентной зоне много больше, чем число примесных уровней, то с ростом температуры различие увеличивающихся концентраций электронов и дырок станет менее заметно, так как они отличаются на малую величину – концентрацию акцепторных уровней. Акцепторный характер полупроводника при этом будет все менее и менее выражен. И, наконец, при еще большем повышении температуры концентрация носителей заряда в полупроводнике станет очень большой, и акцепторный полупроводник станет аналогичен сначала беспримесному полупроводнику, а затем – проводнику.

Уровень Ферми в акцепторном полупроводнике смещается вниз по шкале энергии, причем это смещение больше при низких температурах, когда концентрация дырок значительно превышает концентрацию свободных электронов. При повышении температуры, когда акцепторный характер полупроводника становится все менее и менее выраженным, уровень Ферми смещается в среднюю часть запрещенной зоны, как в беспримесном полупроводнике.

Итак, при постепенном увеличении температуры наблюдается постепенное превращение как донорного, так и акцепторного полупроводника в полупроводник аналогичный беспримесному, а затем – в полупроводник аналогичный по проводимости проводнику. В этом заключается причина отказа при перегреве полупроводниковых устройств, состоящих из нескольких областей полупроводников донорного и акцепторного типов. При увеличении температуры различия между областями постепенно пропадают и в итоге полупроводниковое устройство превращается в монолитный кусок хорошо проводящего ток полупроводника.

Если на полупроводник падает поток квантов электромагнитных излучений с энергией $\hbar\omega$ большей ширины запрещенной зоны ΔE , то возможен внутренний фотоэффект в полупроводнике – переход электронов, поглотивших квант излучения, из валентной зоны в зону проводимости. Из-за этого количество электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне и связанная с ними проводимость полупроводника возрастают. Явление увеличения проводимости полупроводника под влиянием падающих излучений получило название фотопроводимость полупроводников. Это явление очень важно для физики, так как позволяет определить две важных характеристики полупроводника – ширину запрещенной зоны и среднее время жизни носителей в полупроводнике. Ширину запрещенной зоны вычисляют по найденной экспериментально красной границе внутреннего фотоэффекта – максимальной длине волны излучения λ_{кр}, при которой возможен внутренний фотоэффект. Для этого используют соотношение:

$$\Delta E = \hbar \omega_{\rm kp} = \frac{2\pi\hbar c}{\lambda_{\rm kp}} \,. \tag{4.3.7}$$



КОНТАКТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Лекция 7

5.1. *р-п* переход и его вольтамперная характеристика.

5.2. Полупроводниковые приборы с *p-n* переходом.

5.3. Работа выхода электронов из металла. Контактная разность потенциалов.

5.4. Термоэлектрические явления. Термо-ЭДС. Термопары и термогенераторы.

5.1. *р-п* переход и его вольтамперная характеристика. Запирающий слой

При контакте двух полупроводников с разным типом проводимости – электронным (n) и дырочным (p) – возникает *двойной* электрический запирающий слой.

В симметричных переходах $N_a = N_A$, в несимметричных – $N_a \neq N_A$. Рассмотрим несимметричный *p*-*n*-переход, в котором концентрации доноров N_A и акцепторов N_a изменяются скачком на границе раздела (рис. 5.1.1, *a*). Равновесная концентрация дырок в *p*-области значительно превышает их концентрацию в *n*-области ($p_{p0} > p_{n0}$), (рис. 5.1.1, *б*). Вблизи границы раздела возникает запирающий слой (с низким содержанием подвижных носителей заряда и с высоким электрическим сопротивлением). Между областями с различными типами электропроводности возникает собственное электрическое поле напряженностью E_{p-n} , созданное двумя слоями объемных зарядов. Этому полю соответствует контактная разность потенциалов φ_{κ} между *n*и *p*-областями. В *p*-*n*-переходе возникает потенциальный барьер, препятствующий диффузионному переходу носителей. Высота потенциального барьера в равновесном состоянии равна контактной разности потенциалов ϕ_{κ} . Приконтактную область, где имеется собственное электрическое поле, называют *p-n*-переходом.



Рис. 5.1.1

Прямое смещение p-n-перехода. Если приложить к p-n-переходу внешнее электрическое поле, направленное противоположно полю запирающего слоя, то напряженность электрического поля убывает и возобновляется процесс диффузии основных носителей заряда. Толщина запирающего слоя, сопротивление перехода и потенциальный барьер уменьшаются. Через переход будет проходить результирующий ток, определяемый диффузионной составляющей, $j_{диф} >> j_{дp}$. Возникающий ток называют *прямым*, а *p-n*-переход – *открытым*.

Обратное смещение *p*-*n*-*nеpexoda*. Если к *p*-*n*-переходу приложить внешнее электрическое поле, совпадающее с собственным полем перехода E_{p-n} , то это вызовет увеличение поля запирающего слоя, ширина *p*-*n*-перехода возрастет. Через переход будет проходить результирующий ток, определяемый в основном током дрейфа неосновных носителей. Такой ток называют обратным, а переход –закрытым.

Таким образом, *p*-*n*-переход обладает односторонней проводимостью, т. е. выпрямляющими (вентильными) свойствами. Это подобно вакуумному диоду в ламповом выпрямителе, используемому для выпрямления переменного тока.

Вольт-амперная характеристика (ВАХ) – это зависимость тока через *p*-*n*-переход от напряжения i = f(u). Уравнение теоретической ВАХ имеет вид:

$$I = I_0 \left(\exp\left(\frac{U}{\varphi_T}\right) - 1 \right), \tag{5.1.1}$$

где U – напряжение на *p*-*n*-переходе; I_0 – обратный (тепловой) ток насыщения; T – температура в градусах Кельвина, $\varphi_T = \frac{kT}{e}$ – *mепловой потенциал* (k – постоянная Больцмана).

Теоретическая вольтамперная характеристика *p*-*n*-перехода, построенная на основании уравнения (5.1.1), приведена на рис. 5.1.2.



Рис. 5.1.2

Пробой *p*-*n*-перехода – резкое уменьшение обратного сопротивления, сопровождающееся возрастанием обратного тока при увеличении приложенного напряжения. На ВАХ – это участок со слабой зависимостью напряжения от протекающего тока.

Различают два основных вида пробоя электронно-дырочного перехода: электрический и тепловой. В обоих случаях резкий рост тока связан с увеличением числа носителей заряда в переходе. Электрический пробой бывает двух видов – *лавинный* и *туннельный*. Лавинный и туннельный пробои являются обратимыми, тепловой – необратим. Наряду с электропроводностью *p-n*-переход обладает емкостью. Емкость *p-n*перехода подразделяется на две составляющие: барьерную и диффузионную. Для обратносмещенного *p-n*-перехода основную роль играет барьерная емкость, а для прямосмещенного – диффузионная емкость.

5.2. Полупроводниковые приборы с *р-п*-переходом

Диодом называют электронный прибор с резко выраженной односторонней проводимостью электрического тока: он хорошо пропускает через себя ток в одном направлении и очень плохо – в другом.

Схема устройства и условное графическое обозначение полупроводникового диода приведены на рис. 5.2.1.

Диод представляет собой небольшую пластинку германия или кремния, одна область (часть объема) которой обладает электропроводимостью *p*-типа, то есть дырочной, другая — электропроводимостью *n*-типа, то есть электропной. Границу между ними (напоминаем) называют *p*-*n*-переходом. Область *p*-типа исходного полупроводника такого прибора является



анодом (положительным электродом), а область *n*-типа – катодом (отрицательным электродом) диода.

В зависимости от области применения полупроводниковые диоды делят на следующие основные группы: выпрямительные, универсальные, импульсные, сверхвысокочастотные, варикапы, тунельные, стабилитроны, излучающие и фотодиоды. По типу *p*-*n*-перехода различают полупроводниковые диоды плоскостные и точечные. Плоскостным называют диоды с *p*-*n*-переходом, у которого линейные размеры, определяющие его площадь, значительно больше толщины. К точечным диодам относят диоды с переходами, у которых размеры, определяющие площадь, меньше толщины области объемного заряда.

Полупроводниковый прибор, имеющий три электрода и два взаимодействующих между собой *p-n*-перехода, называется биполярным транзистором.

Биполярный транзистор был изобретен американскими физиками Джоном Бардином и Уолтером Браттейном в 1948 г. Они вместе с американским физиком Уильямом Шокли в 1956 г. были награждены Нобелевской премией за исследования полупроводников и открытие транзисторного эффекта.

Биполярным транзистор (БТ) называется потому, что в нем используются носители заряда двух видов: электроны и дырки. Слово «транзистор» (от англ. transfer resistor) означает, что этот прибор согласует низкоомную входную цепь эмиттера с высокоомной выходной цепью коллектора, третий электрод – база – является управляющим. Основными материалами для изготовления биполярных транзисторов служат кремний, германий и арсенид галлия. По технологии изготовления они делятся на сплавные, диффузионные и эпитаксиальные.





Рис. 5.2.2

Устройство, обозначение и включение биполярных транзисторов (БТ) *n-p-n-* и *p-n-p*типа в активном режиме (режим усиления) показано на рис. 5.2.2.

В зависимости от того, какой из электродов транзистора является общей точкой действия входного и выходного напряжений, различают три основные схемы включения БТ: схема с общим эмиттером (ОЭ), схема с общей базой (ОБ) и схема с общим коллектором (OK), называемая также эмиттерным повторителем.

Принцип работы, характеристики и параметры биполярных транзисторов удобно рассматривать на примере широко используемой на практике схемы включения транзистора с общим эмиттером (рис. 5.2.3). Эта схема дает наибольшее усиление по току, напряжению и мощности. На схеме показаны включенные в цепь базы источник питания E_6 с резистором R_6 для задания режима работы транзистора по постоянному току и источник питания E_{κ} цепи коллектора с нагрузочным резистором R_{κ} .



Рис. 5.2.3

В зависимости от того, какие напряжения действуют на переходах, различают три режима работы транзистора:

 – активный режим, или режим усиления, когда эмиттерный переход смещен в прямом направлении, а коллекторный в обратном;

– режим насыщения, когда оба перехода смещены в прямом направлении;

– режим отсечки, когда оба перехода смещены в обратном направлении.

Принцип работы биполярного транзистора заключается в том, что незначительный по величине ток базы I_{6} , возникающий при подаче прямого напряжения U_{6} на переход эмиттер – база, вызывает значительные изменения тока эмиттера I_3 и тока коллектора I_{κ} . Это обусловлено сильной инжекцией электронов из эмиттера, которые втягиваются полем обратно смещенного коллекторного перехода.

Биполярные транзисторы – активные приборы, позволяющие усиливать, генерировать и преобразовывать электрические колебания в широком диапазоне частот и мощностей. В соответствии с этим их можно разделить на:

- низкочастотные (до 3 МГц);
- среднечастотные (3-30 МГц);
- высокочастотные (30-300 МГц);
- сверхвысокочастотные (более 300 МГц).

По мощности их можно разделить на:

- маломощные (не более 0,3 Вт);
- средней мощности (0,3-1,5 Bт);
- большой мощности (более 1,5 Вт).

Полупроводниковые приборы, благодаря своим преимуществам перед электронными лампами (малые габариты, высокие КПД и срок службы, отсутствие накаливаемого катода, что приводит к меньшей потребляемой мощности, отсутствие необходимости создания вакуума и т. д.), совершили революцию в электронике. Сегодня мы имеем безграничную область применения микроэлектроники: ЭВМ, телевизоры, часы и т. д.

5.3. Работа выхода электронов из металла. Контактная разность потенциалов

При контакте двух разных металлов между ними возникает разность потенциалов, которую называют контактной разностью потенциалов. Явление открыто в 1797 г. итальянским ученым Алессандро Вольта, который установил и два закона, носящие его имя.

1-й закон Вольта: при контакте двух разных металлов между ними возникает разность потенциалов, зависящая от их химического состава и температуры.

2-й закон Вольта: разность потенциалов между концами разомкнутой цепи, составленной из нескольких, последовательно соединенных металлических проводников, которые находятся при одинаковой температуре, не зависит от промежуточных проводников и полностью определяется контактной разностью потенциалов крайних проводников. Вольта расположил металлы в следующем порядке: Al, Zn, Sn, Pb, Sb, Bi, Hg, Fe, Cu, Ag, Au, Pt, Pd и установил, что при их контакте металл, стоящий впереди в этом ряду, заряжается положительно, а второй – отрицательно (так называемый ряд Вольты).

Возникновение контактной разности потенциалов удовлетворительно объясняет классическая теория электропроводности, согласно которой существуют две причины ее возникновения:

1) различная работа выхода электронов из металлов;

2) различная концентрация в проводниках свободных электронов.

Согласно классической теории электропроводности свободные электроны в металлах находятся в состоянии непрекращающегося беспорядочного движения. Однако при нормальных температурах металл они не покидают, что говорит о существовании в поверхностном слое металла задерживающего электрического поля. Чтобы покинуть металл, электрон должен совершить работу по преодолению этого поля, которую называют *работой выхода*.

Причины возникновения поля таковы:

1) электроны, участвуя в тепловом движении, могут отрываться от поверхности металла и даже удаляться на небольшие расстояния (порядка нескольких межатомных). Над поверхностью металла возникает тонкое облако из электронов, концентрация которых убывает по мере удаления от поверхности;

2) под слоем электронов на поверхности металла согласно закону сохранения заряда в местах, которые покинули электроны, появляются избыточные положительные заряды. Эти заряды в силу кулоновского взаимодействия заставляют электроны возвращаться обратно. В результате у поверхности металла возникает *двойной электрический слой*, состоящий из приповерхностных электронов и положительных ионов на поверхности.

Работа выхода электрона из металла определяется выражением A = eU, где e – заряд электрона, U – разность потенциалов между точками внутри металла и за пределами двойного электрического слоя, т. е. в вакууме. За пределами двойного электрического слоя (в вакууме) поле отсутствует, и его потенциал полагаем равным нулю.

Работа выхода электронов из металла, как правило, выражается в электронвольтах (эВ). Вспомним, что электронвольт – внесистемная единица измерения энергии, равная энергии, которую приобретает частица с элементарным электрическим зарядом при перемещении в электрическом поле между двумя точками с разностью потенциалов 1 В ($1 \Rightarrow B = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Дж). Для большинства металлов работа выхода

электронов составляет несколько электронвольт (4,5 эВ – для вольфрама; 4,4 эВ – для железа; 1,9 эВ – для цезия и т. д.).

Приведем в соприкосновение два разнородных металла, которые характеризуются различной работой выхода электронов из металла $(A_1 > A_2)$ и концентрацией свободных электронов n_1 и n_2 (рисунок). В силу этих различий будет наблюдаться переход свободных электронов из одного металла в другой и в месте контакта образуется разность потенциалов



$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{A_1 - A_2}{e} + \frac{kT}{e} \ln \frac{n_1}{n_2}.$$
 (5.3.1)

Первое слагаемое содержит разность работ выхода электронов из металла и определяет *внешнюю контактную разность потенциалов*. Ее значение для некоторых пар металлов достигает нескольких вольт и значительно превосходит второе, т. е. диффузионное, слагаемое для *внутренней контактной разности потенциалов*.

5.4. Термоэлектрические явления. Термо-ЭДС. Термопары и термогенераторы

Термоэлектрическими явлениями называют явления, в которых проявляется связь между электрической и молекулярно-тепловой формами движения материи. К таким явлениям принадлежат эффект Зеебека, эффект Пельтье и эффект Томсона.

Эффект Зеебека открыт в 1827 г. немецким ученым Томасом Зеебеком (1770– 1831). Рассмотрим замкнутую цепь, состоящую из двух металлов: A и B. Контакты этих металлов поддерживаются при разных температурах, причем $T_1 > T_2$ (рис. 5.4.1). Концентрация свободных электронов в металлах $n_A > n_B$. Такую цепь называют термопарой или термоэлементом. Согласно выражению (5.3.1) для контактов I и 2:



Рис. 5.4.1

$$\Delta \varphi_{AB} = -\frac{A_A - A_B}{e} + \frac{kT_1}{e} \ln \frac{n_B}{n_A},$$
$$\Delta \varphi_{BA} = -\frac{A_B - A_A}{e} + \frac{kT_2}{e} \ln \frac{n_A}{n_B}.$$

Очевидно, что $\Delta \varphi_{AB} \neq \Delta \varphi_{BA}$. В цепи, состоящей из двух металлов, возникает ЭДС, которую называют *термоэлектродвижущей силой* (*термо-ЭДС*):

$$\varepsilon_T = \Delta \varphi_{AB} + \Delta \varphi_{BA} = -\frac{A_A - A_B}{e} + \frac{kT_1}{e} \ln \frac{n_B}{n_A} - \frac{A_B - A_A}{e} + \frac{kT_2}{e} \ln \frac{n_A}{n_B} =$$
$$= \frac{k}{e} \ln \frac{n_B}{n_A} (T_1 - T_2).$$

Обозначим $\alpha = \frac{k}{e} \ln \frac{n_B}{n_A}$. В таком случае выражение для термоэлек-

тродвижущей силы имеет вид:

$$\varepsilon_T = \alpha (T_2 - T_1) = \alpha \Delta T, \qquad (5.4.1)$$

где α – чувствительность термопары, величина постоянная для данной термопары.

Коэффициент пропорциональности также называют *постоянной термопары* или *удельной термо-ЭДС*. Численно он равен термо-ЭДС, которая возникает в цепи при разности температур контактов в 1 К. На практике для увеличения термо-ЭДС пары металлов или полупроводников подбираются соответствующим образом.

Термопарой (или термоэлементом) называется замкнутая электрическая цепь, состоящая из последовательно соединенных разнородных проводников, контакты которых имеют различную температуру. В такой цепи возникает электрический ток, называемый термоэлектрическим.

Обладая высокой чувствительностью, термопары используются как для измерения очень малых разностей температур, так и для измерения очень высоких и очень низких температурр (например, температуры внутри доменных печей или температуры жидких газов). Помимо большой чувствительности ($\approx 0,01$ K), термопары имеют малую инерционность, позволяют произвести измерения в широком диапазоне температур и допускают дистанционные измерения.

Измерительные термопары бывают простые и дифференциальные. Простая термопара представляет собой один спай (контакт) двух металлов, концы которых подсоединены к гальванометру (рис. 5.4.2, *a*). Зная постоянную α для выбранной пары металлов и замерив термо-ЭДС, всегда можно определить



Рис. 5.4.2

температуру контакта. Такие термопары нашли достаточно широкое применение в различных технологических процессах. Несколько сложнее выглядит дифференциальная термопара (рис. 5.4.2, δ). По сути своей она представляет две соединенные последовательно и навстречу друг другу абсолютно одинаковые термо-ЭДС. Поэтому, если температура спаев 1 и 2 одинаковая, суммарная термо-ЭДС равна нулю. Такой термопарой удобно пользоваться, если поместить один из спаев в сосуд, где поддерживается температура таяния льда (0°С), а второй – в место измерения температуры. В таком случае

$$\varepsilon_T = \alpha (T_2 - T_1) = \alpha t, \qquad (5.4.2)$$

где t – измеряемая температура в градусах по шкале Цельсия. Такая замена возможна потому, что $T_2 - T_1 = t_2 - t_1$. Здесь T_1 , T_2 – температуры, выраженные в градусах Кельвина, а t_1 , t_2 – те же температуры – в градусах Цельсия.

Для увеличения чувствительности термопары объединяют в батареи. Нечетные контакты в таком случае помещаются в среду, где измеряется температура, а четные – в нуль.

Применяют термоэлементы и для прямого преобразования молекулярно-тепловой энергии в электрическую. Такие устройства называются *термогенераторами*. Современные полупроводниковые *термогенераторы* имеют КПД до 10% и применяются на космических кораблях в качестве бортовых источников электроэнергии.

Эффект Пельтье – эффект обратный эффекту Зеебека. Впервые его наблюдал французский физик Жан Шарль Атаназ Пельтье в 1834 г. При протекании тока через контакт (спай) двух металлов или полупроводников выделяется или поглощается энергия.

Пельтье наблюдал явление следующим образом. Два линейных проводника, изготовленные из сурьмы (Sb) и висмута (Bi), спаивались в виде креста (так называемый крест Пельтье) (рис. 5.4.3). Когда через контакт ток протекал в направлении от сурьмы к висмуту, он нагревался. После размыкания ключа K₁ и замыкания ключа K₂ в гальванометре



Рис. 5.4.3

наблюдался ток, который в спае протекал от висмута к сурьме. В 1838 г. Э. Ленц усовершенствовал опыт. В углубление на контакте он помещал каплю воды, которая замерзала при протекании тока от сурьмы к висмуту и плавилась при обратном направлении тока. Через термопару пропускается электрический ток от постороннего источника. В таком случае в одном из спаев выделяется тепло, а в другом поглощается. При изменении направления тока все происходит наоборот. Количество теплоты, поглощенное или выделенное в спае, пропорционально величине заряда, протекшему через спай:

$$Q = \Pi q = \Pi It, \tag{5.4.3}$$

где I – сила тока, протекающего через спаи; t – время протекания тока; П – коэффициент Пельтье, зависящий от свойств контактирующих проводников и их температуры. В системе СИ коэффициент Пельтье измеряется в вольтах, и для большинства пар металлов он лежит в пределах 10^{-2} – 10^{-3} В.

В полупроводниках с различным типом проводимости значения коэффициента Пельтье значительно выше, что позволяет использовать эффект для создания термобатарей. А на их базе созданы холодильники, термостаты, установки микроклимата и т. д.

Эффект Томсона предсказан в 1856 г. У. Томсоном на основании термодинамических соображений. В однородном проводнике, если он нагрет неравномерно, при протекании тока происходит дополнительное выделение или поглощение тепла, помимо выделения тепла согласно закону Джоуля – Ленца.

Схема опыта, подтверждающего это явление, представлена на рис. 5.4.4. В двух одинаковых стержнях создан градиент температуры. Через эти стержни протекает ток и в одном из них направление тока совпадает с направлением градиента температуры, а в другом ток направлен навстречу градиенту. Два спая дифференциальной термопары размещены в точках *a* и *b* соответственно. При отсутствии тока в цепи температура точек одинакова. При наличии в цепи тока гальванометр фиксирует разницу температур в этих точках. В одном из стержней выделяется дополнительно некоторое количество теплоты, а в другом поглощается. При изменении направления тока в проводниках точки *a* и *b* меняются значениями температуры.



Рис. 5.4.4

Знак явления Томсона различен для разных проводников. Если при совпадении направления тока и градиента температуры в проводнике выделяется тепло, то эффект считается положительным (железо, платина, сурьма). А вот в висмуте и цинке при таких условиях тепло поглощается. В них наблюдается отрицательный эффект Томсона. Явление Томсона объясняется диффузией электронов из мест с более высокой температурой в места с более низкой. В результате по длине проводника возникает неоднородность концентрации электронов, и в химически однородном проводнике наблюдается по сути своей эффект Пельтье.

Количество теплоты, выделившееся в проводнике в элементе проводника длиной *dl*, пропорционально градиенту температуры и силе тока, протекающего через проводник:

$$dQ = \sigma_T I \frac{dT}{dl} dl$$
 или $\Delta Q = \sigma_T I \Delta T$, (5.4.4)

где I – сила тока в проводнике; ΔT – разность температур на концах проводника; σ_T – коэффициент Томсона, который зависит от свойств проводника и температуры.

Измеряется коэффициент Томсона в В/К и имеет порядок ${\approx}10^{-5}$ В/К для большинства металлов.



Лекция 8

- 6.1. Спонтанное и вынужденное излучение.
- 6.2. Принцип детального равновесия и формула Планка.
- 6.3. Лазеры.

6.1. Спонтанное и вынужденное излучение

Чтобы понять принцип работы лазера, рассмотрим более внимательно процессы поглощения и излучения атомами квантов света. Атом может находиться в различных энергетических состояниях с энергиями E_1 , E_2 и т. д. В теории Бора эти состояния называются стабильными. Состояние с энергией E_1 представляет собой основное состояние атома. Без внешнего воздействия атом может находиться в этом состоянии неограниченно долго. Все другие энергетические состояния нестабильны. Состояние атома с энергией E_2 представляет собой возбужденное состояние ($E_2 > E_1$). В это состояние атом переходит под действием внешних возбуждающих факторов, сообщающих атому дополнительную энергию. Атом в возбужденном состоянии может пребывать лишь очень короткое время, порядка 10^{-8} с, после



Рис. 6.1.1

этого он самопроизвольно переходит в одно из низших энергетических состояний, испуская квант излучения ħω, частоту которого можно определить из второго постулата Бора. Такое самопроизвольное, не обусловленное внешними причинами излучение возбужденного атома называется спонтанным излучением (рис. 6.1.1).

Переход атома в более высокое энергетическое состояние (возбужденное состояние) может происходить при резонансном

поглощении фотона, энергия которого равна разности энергий атома в конечном и начальном состояниях (рис. 6.1.2).

На некоторых энергетических уровнях атом может пребывать значительно большее время, порядка 10⁻³ с. Такие уровни называются *мета-стабильными*.

Переходы между энергетическими уровнями атома не обязательно связаны с поглощением или испусканием фотонов. Атом может приобрести или отдать часть своей энергии и перейти в другое квантовое состояние в результате взаимодействия с другими атомами или столкновений с электронами. Такие переходы называются *безизлучательными*.

В 1916 г. А. Эйнштейн предсказал, что переход электрона в атоме с верхнего энергетического уровня на нижний может происходить под влиянием внешнего электромагнитного поля, частота которого равна собственной частоте перехода (рис. 6.1.3). Возникающее при этом излучение называют вынужденным или инду-





цированным. Вынужденное излучение обладает удивительным свойством. Оно резко отличается от *спонтанного излучения*. В результате взаимодействия возбужденного атома с фотоном атом испускает еще один фотон той же самой частоты, распространяющийся в том же направлении. На языке волновой теории это означает, что атом излучает электромагнитную волну, у которой частота, фаза, поляризация и направление распространения точно такие же, как и у первоначальной волны. В результате вынужденного испускания фотонов амплитуда волны, распространяющейся в среде, возрастает. С точки зрения квантовой теории в результате взаимодействия возбужденного атома с фотоном, частота которого равна частоте перехода, появляются два совершенно одинаковых фотона-близнеца. Именно индуцированное излучение является физической основой работы лазеров.

6.2. Принцип детального равновесия. Коэффициенты Эйнштейна. Формула Планка

Принцип детального равновесия заключается в том, что при термодинамическом равновесии каждому процессу можно сопоставить обратный процесс, причем скорости и вероятности этих процессов оказываются одинаковы. Принцип указывает на то, что в состоянии термодинамического равновесия вещества и электромагнитного поля должно быть равновесие между процессами испускания и поглощения света. А. Эйнштейн применил принцип детального равновесия и закон сохранения энергии для излучения и поглощения электромагнитных волн в случае черного тела. Он получил формулу Планка исходя из условия, что при равновесии полная вероятность испускания (спонтанного и вынужденного) фотонов равна вероятности поглощения фотонов той же частоты.

В 1916 г. А. Эйнштейн с позиции квантовой теории теоретически рассмотрел проблему равновесного излучения, когда при некоторой температуре *T* вещество находится в термодинамическом равновесии с излучением, заполняющим объем некоторой полости. Рассмотрим физическую модель такого процесса. Будем считать вещество состоящим из одинаковых не взаимодействующих друг с другом атомов, которые могут находиться только в двух квантовых состояниях. Возбуждение атома при поглощении им излучения с частотой ω удовлетворяет квантовому условию $\hbar\omega = E_2 - E_1$. В данной модели излучение в полости будет монохроматическим именно такой частоты. Объемную плотность энергии этого излучения в полости обозначим как $u_{\omega,T}$.

Пусть N_1 – число атомов в рассматриваемой системе, находящихся в основном состоянии, N_2 – число возбужденных атомов, а $N = N_1 + N_2$ – общее число атомов. Величины N_1 и N_2 называют заселенностью (населенностью) соответствующих энергетических уровней.

Энергетические уровни E_2 и E_1 предполагаются невырожденными. Поэтому в состоянии термодинамического равновесия известная формула Больцмана позволяет записать соотношение между N_1 и N_2 при температуре T в виде

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{(E_2 - E_1)}{kT}},\tag{6.2.1}$$

где *k* – постоянная Больцмана.

Из соотношения (6.2.1) следует, что при любой температуре для равновесной системы $N_1 > N_2$, но с увеличением температуры, разница между N_1 и N_2 уменьшается и при больших температурах ($T \rightarrow \infty$) заселенности обоих уровней будут выравниваться, т. е. $N_1 \rightarrow N_2$.

Каждый возбужденный атом имеет определенную вероятность за единицу времени самопроизвольно, без внешнего воздействия

испустить квант энергии. Эта вероятность спонтанного излучения в теории Эйнштейна определяется значением некоторого коэффициента *A*, называемого коэффициентом Эйнштейна для спонтанного излучения.

В рассматриваемой системе в единицу времени будет наблюдаться число Z_{21} спонтанных переходов атомов из возбужденного состояния в основное:

$$Z_{21} = AN_2. (6.2.2)$$

Величину Z_{21} можно назвать скоростью таких переходов, которые увеличивают энергию излучения за счет уменьшения энергии вещества. Спонтанное излучение различных атомов и даже одного атома в различные моменты времени не коррелировано. Это значит, что такое излучение имеет случайное направление распространения и произвольные плоскость поляризации и фазу. Последнее означает, что спонтанное излучение тел неполяризованно и некогерентно, или точнее, имеет очень малое время когерентности. Такое излучение испускают обычные источники света – лампы накаливания, люминесцентные лампы, нагретые тела, Солнце и др.

Для объяснения равновесия в системе «вещество – излучение» следует учесть также другой процесс, когда невозбужденный атом, поглощая излучение, переходит в возбужденное состояние. Такой процесс может произойти только в том случае, если произойдет встреча фотона излучения с невозбужденным атомом. Вероятность такого процесса за единицу времени определяется значением коэффициента B_{12} , который называется коэффициентом Эйнштейна для поглощения излучения. Скорость процесса поглощения энергии излучения ния определяется выражением

$$Z_{12} = B_{12} N_1 u_{\omega,T}. \tag{6.2.3}$$

Такой процесс невозможен, если нет невозбужденных атомов, или нет излучения. Очевидно, что при равновесии в системе «вещество – излучение» скорости рассмотренных двух процессов должны быть равны:

$$Z_{12} = Z_{21}. (6.2.4)$$

В этом случае средние энергии излучения и вещества не будут изменяться со временем. Поэтому для равновесного излучения в полости

$$B_{12}N_1u_{\omega,T} = AN_2. (6.2.5)$$

Эйнштейн отметил, что это условие равновесия не может выполняться при высоких температурах. Действительно, записав выражение (6.2.5) в виде

$$u_{\omega,T} = \frac{A}{B_{12}} \frac{N_2}{N_1} = \frac{A}{B_{12}} e^{-\frac{(E_2 - E_1)}{kT}},$$
(6.2.6)

можно убедиться, что это равенство при возрастании температуры должно нарушиться. Как следует из опыта, плотность энергии равновесного излучения при $T \rightarrow \infty$ неограниченно растет. Однако правая часть равенства в (6.2.6) при неограниченном росте температуры будет стремиться к конечному пределу, равному A/B_{12} .

Эйнштейн отметил, что такое противоречие теории и опыта снимается, если считать, что в рассматриваемой равновесной системе происходит еще один процесс – процесс вынужденного излучения. Его называют еще стимулированным излучением, так как оно стимулируется (индуцируется) излучением, падающим на возбужденный атом. Вероятность такого процесса характеризуется в теории коэффициентом B_{21} , называемым коэффициентом Эйнштейна для вынужденного (индуцированного) излучения. Падающее излучение вынуждает атом излучать. В рассматриваемой системе скорость такого процесса определяется как

$$Z_{21}^* = B_{21} N_2 u_{\omega,T}. \tag{6.2.7}$$

Условие равновесия в системе будет содержать скорости трех процессов и запишется в виде

$$Z_{12} = Z_{21} + Z_{12}^* \tag{6.2.8}$$

или

$$B_{12}N_1u_{\omega,T} = AN_2 + B_{21}N_2u_{\omega,T}.$$
 (6.2.9)

Преобразуем (6.2.9) к виду

$$B_{12}u_{\omega,T} = A\frac{N_2}{N_1} + B_{21}\frac{N_2}{N_1}u_{\omega,T}.$$
 (6.2.10)

Данное выражение теперь непротиворечиво даже при $T \to \infty$. Левая и правая части равенства содержат неограниченно растущий при $T \to \infty$ множитель $u_{\omega,T}$. Учитывая, что $N_2 \to N_1$ при $T \to \infty$, наблюдается равенство коэффициентов $B_{12} = B_{21} = B$.

В пользу гипотезы Эйнштейна о вынужденном излучении атомов говорит тот факт, что из (6.2.10) следует формула Планка для плотности энергии равновесного излучения. Преобразуем уравнение (6.2.10) к виду

$$u_{\omega,T} = \frac{A}{B\left(\frac{N_1}{N_2} - 1\right)} = \frac{A}{B\left(\exp\left(\frac{E_2 - E_1}{kT}\right) - 1\right)} = \frac{A}{B\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1\right)}.$$
(6.2.11)

Сравнение последней формулы с формулой Планка показывает, что эти формулы совпадают, если считать, что между коэффициентами Эйнштейна *A* и *B* есть связь, которая выражается формулой

$$B = \frac{\pi^2 c^3}{\hbar \omega^3} A.$$
 (6.2.12)

В отличие от спонтанного излучения, вынужденное излучение атомов обладает следующими свойствами:

• распространяется строго в том же направлении, что и излучение, его вызвавшее;

• линейно поляризовано с той же плоскостью поляризации, что и падающее излучение;

• фаза волны вынужденного излучения, испускаемого атомом, точно совпадает с фазой падающей волны.

Кванты вынужденного излучения неотличимы от первичных стимулирующих квантов. Поэтому вынужденное излучение при распространении в веществе отличается от спонтанного ничтожно малой расходимостью пучка, а также когерентностью и линейной поляризацией волны. Перечисленные особенности вынужденного излучения являются следствием законов сохранения энергии, импульса и момента импульса.

6.3. Лазеры

Вещество в обычных равновесных условиях поглощает излучение, и по мере распространения излучения в веществе его энергия уменьшается согласно закону Бугера:

$$I(z) = I_0 e^{-\mu z}, (6.3.1)$$

где I_0 – интенсивность излучения на входе в слой вещества; I(z) – его интенсивность в веществе на глубине; μ – коэффициент поглощения вещества.



Для сред, поглощающих излучение, коэффициент поглощения μ – положителен (рис. 6.3.1). Возникает вопрос, существуют ли среды с отрицательным коэффициентом поглощения, при распространении в которых электромагнитное излучение будет усиливаться (рис. 6.3.1).

В 1939 г. В. А. Фабрикант показал, что среда может усиливать вынужденное излучение. Такая среда, называемая иначе активной средой, должна иметь инверсную заселенность энергетических уровней. Инверсия заселенностей уровней соответствует нестандартной заселенности, когда в

среде число атомов в возбужденном состоянии превышает число атомов в основном состоянии.

Направленный пучок вынужденного излучения встречает на пути распространения атомы вещества. Если такой атом находится в основном состоянии, то он может поглотить квант энергии излучения $\hbar\omega$. Если же атом находится в возбужденном состоянии, то под действием падающего излучения он может вынужденно испустить еще один квант излучения, увеличивая энергию распространяющегося в веществе излучения на $\hbar\omega$. Вероятности этих процессов взаимодействия вынужденного излучения с атомами в любом состоянии одинаковы. Поэтому при прохождении за время τ достаточно тонкого слоя вещества, содержащего N_1 невозбужденных атомов и N_2 атомов в возбужденном состоянии, будет наблюдаться относительное изменение энергии излучения, равное

$$\frac{\Delta u_{\omega,T}}{u_{\omega,T}} = B\hbar\omega(N_2 - N_1)\tau.$$
(6.3.2)

Из (6.3.2) следует:

1) если $N_1 > N_2$ и $\Delta u_{\omega,T} < 0$, то среда поглощает излучение;

2) если $N_1 < N_2$ и $\Delta u_{\omega,T} > 0$, то среда усиливает излучение.

В случае, когда энергетические уровни E_1 и E_2 вырождены и кратности их вырождения равны b_1 и b_2 , условие усиления вынужденного излучения имеет вид $\frac{N_2}{b_2} > \frac{N_1}{b_1}$.

В равновесном состоянии вещества, как это следует из формулы Больцмана, число N_1 атомов в основном состоянии всегда больше числа атомов N_2 в возбужденном состоянии. Это означает, что для создания активной среды с инверсной заселенностью уровней необходимы специальные условия, обеспечивающие дополнительную генерацию возбужденных атомов.

Идея усиления и генерации вынужденного излучения активной средой была реализована в 1955 г. *Н. Г. Басовым* и *А. М. Прохоровым* в СССР и в США *Ч. Таунсом, Дж. Вебером* и др.

В первом приборе квантовой электроники – молекулярном генераторе – активной средой являлся пучок молекул аммиака. Молекулярные квантовые генераторы такого типа получили название *мазеров*. Такое название есть аббревиатура английского выражения *Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation* (усиление микроволн с помощью вынужденного излучения).

Возможность усиления и генерации электромагнитного излучения в оптическом диапазоне была обоснована в работах *Н. Г. Басова*, *А. М. Прохорова*, *Ч. Таунса*, *А. Шавлова*. В 1960 г. был создан (Г. Мейман, США) оптический квантовый генератор, получивший название лазера (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation – усиление света с помощью вынужденного излучения).

Среда, в которой создана инверсная населенность уровней, называется активной. Она может служить резонансным усилителем светового сигнала. Для того, чтобы возникала генерация света, необходимо использовать обратную связь. Для этого активную среду нужно расположить между двумя высококачественными зеркалами, отражающими свет строго назад, чтобы он многократно прошел через активную среду, вызывая лавинообразный процесс индуцированной эмиссии когерентных фотонов. При этом в среде должна поддерживаться инверсная населенность уровней. Этот процесс в лазерной физике принято называть накачкой. Начало лавинообразному процессу в такой системе при определенных условиях может положить случайный спонтанный акт, при котором возникает излучение, направленное вдоль оси системы. Через некоторое время в такой системе возникает стационарный режим генерации. Это и есть лазер. Лазерное излучение выводится наружу через одно (или оба) из зеркал, обладающее частичной прозрачностью.

Наиболее простая схема создания инверсной заселенности – это использование трехуровневых систем с определенными свойствами. Накачкой, которая создается с помощью дополнительного излучения



большой мощности, разрядов, столкновений и того подобного, создается возбуждение системы – переход из основного состояния *1* в состояние *3* (рис. 6.3.2). Уровень *3* подбирается таким, чтобы он имел большую энергетическую ширину, т. е. имел бы малое время жизни и быстро распадался. При этом возбужденная система спонтанно переходит на уровень *1* (обратно в основное состояние) и на другой

возбужденный уровень 2. Причем система подобрана таким образом, чтобы вероятность А₃₂ перехода на уровень 2 была достаточно большая. Уровень 2 подбирается долгоживущим, так что за время накачки на нем накапливается значительное число возбуждений и его заселенность становится выше заселенности основного состояния. Так создается инверсная заселенность. Первый твердотельный лазер был рубиновым. Усиливающей средой в нем являлся монокристалл рубина в виде цилиндра длиной около 5 см и диаметра порядка 1 см. Он представлял собой по химическому составу окись алюминия A1₂O₃ с примесью окиси хрома Cr₂O₃ в количестве от 0,03 до 0,05%. В кристаллической решетке окиси алюминия часть атомов А1 заменена ионами Cr³⁺. Активным веществом, в котором осуществляются вынужденные переходы, являются в рубине ионы хрома Cr^{3+.} Схема задействованных уровней аналогична трехуровневой системе (рис. 6.3.3), однако, при этом используются две полосы поглощения: зеленая и голубая. Наряду с ними имеются два узких уровня, при переходе с которых



Рис. 6.3.3

испускается красный свет с длинами волн $\lambda = 694,3$ нм и $\lambda = 692,8$ нм. Более интенсивная линия с длиной волны $\lambda = 694,3$ нм, которая и обычно и усиливается при работе лазера. Однако, генерация возможна на обоих переходах и излучение лазера зависит от выбранных зеркал. Накачка осуществляется при вспышке неоновой лампы при прохождении через нее импульса тока, нагревающего газ до ≥ 1000 К. Непрерывная накачка в этом случае не проходит, поэтому рубиновый лазер – импульсный лазер, мощность излучения может достигать в импульсе 10⁶–10⁹ Вт.

Одним из самых распространенных лазеров в настоящее время является газовый лазер на смеси гелия и неона. Общее давление в смеси составляет порядка 10^2 Па при соотношении компонент Не и Ne примерно 10:1. Активным газом, на котором возникает генерация на длине волны 632,8 нм (ярко-красный свет) в непрерывном режиме, является неон. Гелий является буферным газом, он участвует в механизме создания инверсной населенности одного из верхних уровней неона. Излучение Не-Ne лазера обладает исключительной, непревзойденной монохроматичностью. Расчеты показывают, что спектральная ширина линии генерации Не-Ne лазера составляет примерно $\Delta v \approx 5 \cdot 10^{-4}$ Гц. Достигнутая монохроматичность излучения He–Ne лазера делает этот прибор совершенно незаменимым при решении многих научных и технических задач. Первый гелий-неоновый лазер был создан в 1961 г. На рис. 6.3.4 представлена упрощенная схема уровней гелия и неона и механизм создания инверсной населенности лазерного перехода. Накачка лазерного перехода $E_4 \rightarrow E_3$ в неоне осуществляется следующим образом. В высоковольтном электрическом разряде вследствие соударений с электронами значительная часть атомов гелия переходит в верхнее метастабильное состояния E_2 . Возбужденные атомы гелия неупруго сталкиваются с атомами неона, находящимися в основном состоянии, и передают им свою энергию. Уровень E_4 неона расположен на 0,05 эВ выше метастабильного уровня E₂ гелия. Недостаток энергии компенсируется за счет кинетической энергии соударяющихся атомов. На уровне Е₄ неона возникает инверсная населенность по отношению к уровню Е₃, который сильно обедняется за счет спонтанных переходов на ниже расположенные уровни. При достаточно высоком уровне накачки в смеси гелия и неона начинается лавинообразный процесс размножения идентичных когерентных фотонов. Если кювета со смесью газов помещена между высокоотражающими зеркалами, то возникает лазерная генерация.

Следует отметить, что в устройстве лазеров имеется много различных особенностей. Оптический резонатор лишь в простейшем случае составлен из двух плоскопараллельных зеркал. Применяются и более сложные конструкции резонаторов, с другой формой зеркал.

В состав многих лазеров входят дополнительные устройства для управления излучением, расположенные либо внутри резонатора, либо вне его. С помощью этих устройств отклоняется и фокусируется лазерный луч, изменяются различные параметры излучения. Длина волны у разных лазеров может составлять 0,1-100 мкм. При импульсном излучении длительность импульсов бывает в пределах от 10^{-3} до 10-12 с. Импульсы могут быть одиночными или следовать с частотой повторения до нескольких гигагерц. Достижимая мощность составляет 10^9 Вт для наносекундных импульсов и 10^{12} Вт для сверхкоротких пикосекундных импульсов.



Рис. 6.3.4

Существует множество лазеров разного типа. Они различаются активной средой и способом накачки. В качестве активной среды используются твердые, жидкие и газообразные вещества, а из многих способов накачки наиболее универсальны оптическая накачка и накачка с помощью электрического разряда в самой активной среде. Следует отметить, что накачка может быть непрерывной и импульсной. Последняя удобна для получения импульсного лазерного излучения и выгодна, в частности, тем, что активная среда меньше нагревается и, следовательно, облегчается ее охлаждение.

Рассмотрим основные типы лазеров.

Твердотельные лазеры. Активная среда в таких лазерах – диэлектрический кристалл или специальное стекло. Возможность лазерного излучения существует у нескольких сотен диэлектрических кристаллов. Примером твердотельного лазера может служить лазер на рубине, который был уже рассмотрен. Лазер на рубине дает излучение темнокрасного цвета с длиной волны около 0,69 мкм. Различные стекла для лазеров активируют редкоземельными элементами. Генерируемое излучение у лазеров на стеклах может быть с разной длиной волны, в частности 1 мкм. Для твердотельных лазеров применяют исключительно оптическую накачку, например в виде излучения газоразрядных ламп (импульсных или непрерывного горения) или ламп накаливания. Источником накачки может быть вспомогательный лазер.

Жидкостные лазеры. В качестве активной среды чаще всего используются растворы органических красителей или специальные жидкости, активированные ионами редкоземельных элементов. Известны несколько сотен различных органических красителей, пригодных для лазерной генерации. Они позволяют получать излучение с длиной волны от 0,3 до 1,3 мкм, т. е. от ультрафиолетового до инфракрасного. Для жидкостных лазеров применяют непрерывную или импульсную оптическую накачку от вспомогательного лазера или от газоразрядной лампы.

Газовые лазеры. Существует много разновидностей. Одна из них – фотодиссоционный лазер. В нем применяется газ, молекулы которого под влиянием оптической накачки диссоциируют (распадаются) на две части, одна из которых оказывается в возбужденном состоянии и используется для лазерного излучения. Большую группу газовых лазеров составляют газоразрядные лазеры, в которых активной средой является разреженный газ (давление 1-10 мм рт. ст.), а накачка осуществляется электрическим разрядом, который может быть тлеющим или дуговым и создается постоянным током или переменным током высокой частоты (10-50 МГц). Существует несколько типов газоразрядных лазеров. В ионных лазерах излучение получается за счет переходов электронов между энергетическими уровнями ионов. Примером служит аргоновый лазер, в котором используется дуговой разряд постоянного тока. Лазеры на атомных переходах генерируют за счет переходов электронов между энергетическими уровнями атомов. Эти лазеры дают излучение с длиной волны 0,4–100 мкм. Пример – гелий-неоновый лазер, работающий на смеси гелия и неона под давлением около 1 мм рт. ст. Для накачки служит тлеющий разряд, создаваемый постоянным напряжением примерно 1000 В.

К газоразрядным относятся также *молекулярные лазеры*, в которых излучение возникает от переходов электронов между энергетическими уровнями молекул. Эти лазеры имеют широкий диапазон частот, соответствующий длинам волн от 0,2 до 50 мкм. Наиболее распространен из молекулярных лазер на диоксиде углерода (СО₂-лазер). Он может давать мощность до 10 кВт и имеет довольно высокий КПД – около 40%. К основному углекислому газу обычно еще добавляют примеси азота, гелия и других газов. Для накачки применяют тлеющий разряд постоянного тока или высокочастотный. Лазер на диоксиде углерода создает излучение с длиной волны около 10 мкм. Разновидность СО₂-лазеров – газодинамические. В них инверсная населенность, необходимая для лазерного излучения, достигается за счет того, что газ, предварительно нагретый до 1500 К при давлении 20–30 атм, поступает в рабочую камеру, где он расширяется, а его температура и давление резко снижаются. Такие лазеры могут дать непрерывное излучение мощностью до 100 кВт.

К молекулярным относятся так называемые эксимерные лазеры, у которых рабочей средой является инертный газ (аргон, ксенон, криптон и др.), либо его соединение с хлором или фтором. В таких лазерах накачка осуществляется не электрическим разрядом, а потоком так называемых быстрых электронов (с энергией в сотни кэВ). Излучаемая волна получается наиболее короткой, например, у лазера на аргоне 0,126 мкм. Большие мощности излучения можно получить, если повысить давление газа и применить накачку с помощью ионизирующего излучения в сочетании с внешним электрическим полем. Ионизирующим излучением служит поток быстрых электронов либо ультрафиолетовое излучение. Такие лазеры называются электроионизационными или лазерами на сжатом газе.

Возбужденные молекулы газа за счет энергии химических реакций получаются в *химических лазерах*. Здесь используются смеси некоторых химически активных газов (фтор, хлор, водород, хлористый водород и др.). Химические реакции в таких лазерах должны протекать очень быстро. Для ускорения применяются специальные химические агенты, которые получаются при диссоциации молекул газа под действием оптического излучения, или электрического разряда, или электронного пучка. Примером химического лазера может служить лазер на смеси фтора, водорода и углекислого газа.

Особый тип лазера – *плазменный лазер*. В нем активной средой служит высокоионизированная плазма паров щелочноземельных металлов (магний, барий, стронций, кальций). Для ионизации применяют импульсы тока силой до 300 А при напряжении до 20 кВ. Длительность импульсов 0,1–1,0 мкс. Излучение такого лазера имеет длину волны 0,41–0,43 мкм, но может также быть в ультрафиолетовой области.

Полупроводниковые лазеры. Хотя полупроводниковые лазеры и являются твердотельными, их принято выделять в особую группу.

В этих лазерах когерентное излучение получается вследствие перехода электронов с нижнего края зоны проводимости на верхний край валентной зоны. Существует два типа полупроводниковых лазеров. Первый имеет пластину беспримесного полупроводника, в котором накачка производится пучком быстрых электронов с энергией 50–100 кэВ. Возможна также оптическая накачка. В качестве полупроводников используются арсенид галлия GaAs, сульфид кадмия CdS или селенид кадмия CdSe. Накачка электронным пучком вызывает сильный нагрев полупроводника, отчего лазерное излучение ухудшается. Поэтому такие лазеры нуждаются в хорошем охлаждении. Например, лазер на арсениде галлия принято охлаждать до температуры 80 К.

Накачка электронным пучком может быть поперечной (рис. 6.3.5) или продольной (рис. 6.3.6). При поперечной накачке две противоположные грани полупроводникового кристалла отполированы и играют роль зеркал оптического резонатора. В случае продольной накачки применяются внешние зеркала. При продольной накачке значительно улучшается охлаждение полупроводника. Пример такого лазера – лазер на сульфиде кадмия, генерирующий излучение с длиной волны 0,49 мкм и имеющий КПД около 25%.



Второй тип полупроводникового лазера – так называемый инжекционный лазер. В нем имеется *p*-*n*-переход, образованный двумя вырожденными примесными полупроводниками, у которых концентрация донорных и акцепторных примесей составляет 10¹⁸-10¹⁹ см⁻³. Грани, перпендикулярные плоскости *p-n*-перехода, отполированы и служат в качестве зеркал оптического резонатора. На такой лазер подается прямое напряжение, под действием которого понижается потенциальный барьер в *p-n*-переходе и происходит инжекция электронов и дырок. В области перехода начинается интенсивная рекомбинация носителей заряда, при которой электроны переходят из зоны проводимости в валентную зону и возникает лазерное излучение. Для инжекционных лазеров применяют главным образом арсенид галлия. Излучение имеет длину волны 0,8-0,9 мкм, КПД довольно высок – 50–60%. Миниатюрные инжекционные лазеры с линейными размерами полупроводников около 1 мм дают мощность излучения в непрерывном режиме до 10 мВт, а в импульсном режиме могут иметь мощность до 100 Вт. Получение больших мощностей требует сильного охлаждения.



АТОМНОЕ ЯДРО

Лекция 9

7.1. Спин, электрический и магнитный моменты ядра.

7.2. Строение ядер. Модели ядра.

7.3. Ядерные реакции. Закон радиоактивного распада.

Радиоуглеродный анализ.

7.1. Спин, электрический и магнитный моменты ядра

Первым предположение о существовании спина и магнитного момента у атомного ядра высказал в 1924 г. В. Паули при попытке объяснить сверхтонкую структуру спектральных линий. Первое доказательство существования у ядра электрического квадрупольного момента было получено Х. Шюлером и Т. Шмидтом в 1935 г. Многочисленные измерения ядерных моментов были выполнены О. Штерном и И. Раби с сотрудниками, исследовавшими спектральные линии методом молекулярных пучков. Затем в 1937 и 1946 гг. эти измерения продолжили И. Раби, Н. Рамзей, Э. Парселл, Ф. Блох и другие исследователи с помощью разработанных ими методов радиочастотного резонанса, потом – парамагнитного резонанса, а еще позднее – методами микроволновой и лазерной спектроскопии.

Спин и магнитный момент ядра. Представление о спине и магнитном моменте ядра было введено для объяснения сверхтонкой структуры спектральных линий.

Спин (англ. Spin, букв. – вращение) – собственный момент количества движения микрочастицы, имеющий квантовую природу и не связанный с движением частицы как целого; измеряется в единицах постоянной планка \hbar и может быть целым (0, 1, 2,...) или полуцелым (1/2, 3/2,...).

У протона и нейтрона спин одинаков и равен 1/2.

Существует простая закономерность, связывающая спин с массовым числом. Все ядра с четным А имеют целый спин, а ядра с нечетным А – полуцелый спин. Отсюда следует несправедливость протонно-электронной модели ядра. Так, например, если бы ядро азота состояло из 14 протонов и 7 электронов, то его спин был бы нечетным («азотная катастрофа»), тогда как если ядро состоит из 7 нейтронов и 7 протонов, то спин – четный, как это и имеет место на самом деле.

Полный механический момент сложной частицы слагается из моментов входящих в него частиц, которые обладают собственными и орбитальными моментами. Суммирование моментов производится по правилам векторного сложения. Известно, что спины ядер имеют порядок единиц \hbar . В зависимости от четности числа нуклонов суммарный механический момент будет либо целым либо полуцелым. Это говорит о том, что у большинства пар нуклонов полные механические моменты ориентированы в противоположных направлениях. Полный момент количества движения называют спином ядра, это внутренний момент

Магнитный момент ядра. Магнитные моменты ядер обусловлены спиновыми магнитными моментами нуклонов и орбитальными магнитными моментами протонов, имеют значения порядка ядерного магнетона. Для ядер с нулевым спином магнитный момент также равен нулю.

Благодаря магнитному взаимодействию между спиновыми и орбитальными магнитными моментами, результирующий вектор магнитного момента прецессирует относительно спина. Таким образом четно-четные ядра в основном состоянии, имеющие нулевое значение спина, имеют и нулевые магнитные моменты.

Магнитный момент – векторная величина, характеризующая вещество как источник магнитного поля.

Макроскопический магнитный момент создают замкнутые электрические токи и упорядоченно ориентированные магнитные моменты атомных частиц (например, у электронов в атомах) и спиновые, связанные со спином частицы. Магнитный момент тела определяется векторной суммой частиц, из которых тело состоит.

Магнитный момент нейтрона $\mu_n = -1,913148 \,\mu_B$, протона $\mu_p = +2,79 \,\mu_B$. Отличие магнитного момента протона от одного ядерного магнетона является удивительным результатом. Еще более удивительным представляется существование магнитного момента у не имеющего заряда нейтрона. Эти факты до сих пор не объяснены: возможно они указывают на сложную структуру нуклонов.

Электрические моменты ядер. Кроме магнитных моментов атомные ядра обладают еще (и электрическими моментами, которые зависят от распределения заряда в ядре. Если центр *d* тяжести системы не совпадает с центром заряда (рис 7.1.1), то в электрическом поле такая система может обладать свойствами диполя и ориентироваться по направлению поля.



Возникновение электрического дипольного

Рис. 7.1.1

момента. Опыт показывает, что у ядер отсутствует дипольный момент, что свидетельствует о том, что нейтроны и протоны в ядре «перемешаны» достаточно равномерно.

Многие ядра имеют так называемый квадрупольный электрический момент. Он возникает вследствие нарушения сферической симметрии зарядов. При сферической симметрии зарядов (рис. 7.1.2, б) квадрупольный момент равен нулю. Положительный знак означает, что распределение зарядов вытянуто вдоль спина (рис. 7.1.2, в). Отрицательный знак момента – распределение сплющено в направлении спина (рис. 7.1.2, г). Отклонения от сферичности в распределении зарядов не превышают 10%.

Нейтроны и протоны в ядре располагаются таким образом, что их спины и магнитные моменты взаимно компенсируются (в четночетных ядрах наблюдается полная компенсация). Максимальный спин ядра не превышает нескольких единиц, т. е. он гораздо меньше А/2, чему он должен был бы равняться, если бы спины всех нуклонов складывались. Так же обстоит дело и с магнитными моментами. Тот факт, что магнитный момент ядер не превышает несколько ядерных маг-

нетонов, служит дополнительным свидетельством против протонно-электронной модели ядра. Если бы в состав ядра входили электроны, то магнитные моменты ядер были бы по порядку величины близки к электронному магнетону Бора, т. е. были бы примерно в 1000 раз больше). При вычислении спина и магнитного момента ядра надо учитывать не только спины и магнитные моменты нуклонов, HO и дополнительные механические и магнитные моменты, обусловленные их орбитальным движением в ядре.



В различных состояниях ядро может иметь разные по величине магнитные дипольные и квадрупольные электрические моменты. Последние могут быть отличны от нуля только в том случае, когда спин больше 1/2. Ядерное состояние с определенной четностью не может обладать электрическим дипольным моментом. Более того, даже при несохранении четности для возникновения электрического дипольного момента необходимо, чтобы взаимодействие нуклонов было необратимо во времени (Т-неинвариантно). Поскольку по экспериментальным данным Т-неинвариантные межнуклонные силы по меньшей мере в 10³ раз слабее основных ядерных сил, а эффекты несохранения четности также очень малы, то электрические дипольные моменты либо равны нулю, либо столь малы, что их обнаружение находится вне пределов возможности современного ядерного эксперимента.

Спины и приближенные значения магнитных моментов для некоторых ядер приведены в таблице.

Ядерные моменты			
Ядро	Спин (в ед. <i>h</i> /2 <i>π</i>)	Магнитный момент (в ядерных магнетонах)	Квадрупольный момент* (в ед. 10 ⁻²⁴ см ²)
$_0n^1$	1/2	-1,9131	0
$_1\text{H}^1$	1/2	2,7927	0
$_1\text{H}^2$	1	0,8574	0,00282
$_{1}\text{H}^{3}$	1/2	2,9788	0
₂ He ³	1/2	-2,1275	0
$_2\text{He}^4$	0	0	0
₃ Li ⁶	1	0,8220	_
₃ Li ⁷	3/2	3,2563	_
$_4\mathrm{Be}^9$	3/2	-1,1774	0
$_5\mathrm{Be}^{10}$	3	1,8008	0,06
$_5\mathrm{Be}^{11}$	3/2	2,6885	0,0355
${}_{6}C^{12}$	0	0	0
${}_{6}C^{13}$	1/2	0,7024	0
₆ C ¹⁴	0	0	0
₇ N ¹⁴	1	0,4037	0,02
₇ N ¹⁵	1/2	-0,2831	0
${}_{8}O^{16}$	0	0	0

Спины и приближенные значения магнитных моментов
Ядерные моменты				
Ядро	Спин (в ед. <i>h</i> /2 <i>π</i>)	Магнитный момент (в ядерных магнетонах)	Квадрупольный момент* (в ед. 10 ⁻²⁴ см ²)	
${}_{8}O^{17}$	5/2	-1,8937	-0,026	
₈ O ¹⁸	0	0	0	

*Нулевые значения – теоретические.

Ядерные магнитные дипольные моменты имеют порядок величины ядерного магнетона. Электрические квадрупольные моменты изменяются в очень широких пределах: от величин порядка $e \cdot 10^{-27}$ см² (легкие ядра) до $e \cdot 10^{-23}$ см² (тяжелые ядра, e - 3аряд электрона). В большинстве случаев известны лишь магнитные и электрические моменты основных состояний, поскольку они могут быть измерены оптическими и радиоспектроскопическими методами. Значения моментов существенно зависят от структуры ядра, распределения в нем заряда и токов.

7.2. Строение ядер. Модели ядра

Ядерной физикой называется раздел физики, посвященный изучению строения атомного ядра, процессов радиоактивного распада и механизма ядерных реакций.

Основные свойства и строение ядра. Ядром называется центральная часть атома, в которой сосредоточены практически вся масса атома и его положительный электрический заряд.

Все ядра состоят из элементарных частиц – протонов Z и нейтронов N (протонно-нейтронная модель ядра была предложена российским физиком Д. Д. Иваненко, а впоследствии развита В. Гейзенбергом).

Протон (от греч. protos – первый) – стабильная элементарная частица с зарядом +е, со спином 1/2, магнитным моментом $\mu = 2,79\mu_B$ и массой $m_p \approx 1836m_e$, относящаяся к группе барионов (класс андронов). Положительный заряд протона точно равен элементарному заряду $e = 1,6021773 \cdot 10^{-19}$ Кл, масса протона равна $m_p = 1,6726231 \times 10^{-27}$ кг = 1,00726470 а.е.м. = 938,27231 МэВ.

Нейтрон (от лат. *neuter* – ни тот ни другой) – электрически нейтральная элементарная частица (нулевой заряд) со спином 1/2, магнитным моментом $\mu = -1,91\mu_B$ и массой $m_n \approx 1839m_e$, относится к барионам. $m_n = 1,6749 \cdot 10^{-27}$ кг = 1,008986 а.е.м. = 939,5 МэВ. В свободном состоянии нейтрон нестабилен: он распадается с периодом полураспада 11,7 мин, образуя протон и испуская электрон и антинейтрино (β-распад). Вместе с протонами нейтроны образуют атомные ядра; в ядрах нейтрон стабилен.

Нуклон (от лат. *nucleous* – ядро) – общее название протона и нейтрона, являющихся составными частями атомных ядер.

Общее число нуклонов в атомном ядре называется массовым числом

$$A = N + Z. \tag{7.2.1}$$

Заряд ядра равен Ze, где Z – зарядовое число ядра, равное числу протонов в ядре (и, следовательно, количеством электронов в атомных оболочках) и совпадающее с порядковым номером химического элемента в Периодической системе элементов Менделеева. Заряд определяет химические свойства всех изотопов данного элемента.

Ядро обозначается символом ${}^{A}_{Z}X$, где X – символ химического элемента, Z – атомный номер (число протонов в ядре), A – массовое число (число нуклонов в ядре).

Ядра с одинаковыми Z, но различными A называются изотопами, например, протий ${}^{1}_{1}$ H, дейтерий ${}^{2}_{1}$ H, тритий ${}^{3}_{1}$ H.

Ядра, которые при одинаковом A имеют различные Z, называются *изобарами*, например, берилий ${}^{10}_{4}$ Be, бор ${}^{10}_{5}$ B, углерод ${}^{10}_{6}$ C.

Размер ядра характеризуется *радиусом ядра*, величину которого можно оценить по приближенной формуле

$$R \simeq R_0 A^{1/3},$$
 (7.2.2)

где $R_0 \approx (1, 3-1, 7)^{-15}$ м.

Масса ядра M измеряется в атомных единицах массы. Атомная единица массы (а.е.м.) – единица массы, применяемая для выражения масс микрочастиц. За одну атомную единицу массы (а.е.м.) принимается 1/12 части массы нейтрального атома изотопа ¹²С. Значение атомной единицы массы легко получить в килограммах или выразить через энергетические единицы:

1 а.е.м = 1,6605655 · 10^{-27} кг = 1,5 · 10^{-3} эрг = 1,5 · 10^{-10} Дж = 931,49 МэВ

Таким образом, одной атомной единице массы соответствует энергия 931,5 МэВ, а одной массе электрона – 0,511 МэВ.

Если ядро считать сферой, то объем его будет пропорционален *A*, плотность ядерного вещества

$$\rho_{\pi} = \frac{m_{\pi}}{V_{\pi}} = \frac{m_{\text{нуклона}}A}{\frac{4}{3}\pi \left(1,5\cdot10^{-15}\right)^{3}A} = \frac{1,674\cdot10^{-27}\cdot3}{4\cdot3,14\left(1,5\cdot10^{-15}\right)^{3}} \approx 1,18\cdot10^{17} \frac{\text{K}\Gamma}{\text{M}^{3}}.$$

Это огромная по нашим земным меркам плотность вещества.

Атомное ядро, состоящее из определенного числа протонов и нейтронов, является единым целым благодаря специфическим силам, действующим между нуклонами и получившим название *ядерных сил*. Экспериментально доказано, что ядерные силы имеют очень большую величину, намного превышающую силы электростатического отталкивания между протонами.

Основные особенности ядерных сил следующие:

1. Ядерные силы являются короткодействующими силами притяжения. Они действуют на расстоянии $1 \cdot 10^{-15}$ м. На расстоянии $r = 2-3 \cdot 10^{-15}$ м ядерные силы стремятся к нулю. На расстоянии меньшем $1 \cdot 10^{-15}$ м силы притяжения сменяются силами отталкивания.

2. Ядерные силы обладают свойством *насыщения*. Смысл термина насыщения заключается в том, что каждый нуклон взаимодействует только с ближайшими соседями. Насыщение проявляется в том, что удельная энергия связи нуклонов в ядре (если не учитывать легкие ядра) при увеличении числа нуклонов не растет, а остается приблизительно постоянной.

3. Ядерные силы обладают свойством зарядовой независимости, то есть они не зависят от заряда нуклона: сила взаимодействия между двумя протонами такая же, как между двумя нейтронами и такая же, как между протоном и нейтроном. $F_{p-p} = F_{p-n} = F_{n-n}$. Отсюда следует, что ядерные силы имеют неэлектрическую природу.

4. Ядерные силы не являются *центральнымим*, т. е. действующими по линии, соединяющей центры взаимодействующих нуклонов.

5. Ядерные силы зависят от взаимной *ориентации спинов* взаимодействующих нуклонов. Например, протон и нейтрон образуют дейтрон (ядро изотопа ${}^{2}_{1}$ H) только при условии параллельной ориентации их спинов.

Сложный характер ядерных сил и трудность точного решения уравнений движения всех нуклонов ядра (ядро с массовым числом *A* представляет собой систему из *A* тел) не позволили до настоящего времени разработать единую последовательную теорию атомного ядра. Поэтому на данной стадии прибегают к рассмотрению приближенных ядерных моделей, в которых ядро заменяется некоторой модельной системой, довольно хорошо описывающей только определенные свойства ядра и допускающей более или менее простую математическую трактовку. Из большого числа моделей, каждая из которых обязательно использует подобранные произвольные параметры, согласующиеся с экспериментом, рассмотрим две: капельную и оболочечную.

Капельная модель ядра. Капельная модель ядра является первой моделью (разработана в 1936 г.; Н. Бор и Я. И. Френкель). Она основана на аналогии между поведением нуклонов в ядре и поведением молекул в капле жидкости. Так, в обоих случаях силы, действующие между составными частицами – молекулами в жидкости и нуклонами в ядре, являются короткодействующими и им свойственно насыщение. Для капли жидкости при данных внешних условиях характерна постоянная плотность ее вещества. Ядра же характеризуются практически постоянной удельной энергией связи и постоянной плотностью, не зависящей от числа нуклонов в ядре. Наконец, объем капли, так же, как и объем ядра, пропорционален числу частиц. Существенное отличие ядра от капли жидкости в этой модели заключается в том, что она трактует ядро как каплю электрически заряженной несжимаемой жидкости (с плотностью, равной ядерной), подчиняющуюся законам квантовой механики. Капельная модель ядра позволила получить полуэмпирическую формулу для энергии связи нуклонов в ядре, объяснила механизм ядерных реакций и особенно реакции деления ядер (рис. 7.3.1).

Оболочечная модель ядра. Данная модель разработана в 1949– 1950 гг. американским физиком М. Гепперт-Майер и немецким физиком Х. Иенсен. Оболочечная модель предполагает распределение нуклонов в ядре по дискретным энергетическим уровням (оболочкам), заполняемым нуклонами согласно принципу Паули, и связывает устойчивость ядер с заполнением этих уровней. Считается, что ядра с полностью заполненными оболочками являются наиболее устой-чивыми. Такие особо устойчивые (магические) ядра действительно существуют. Оболочечная модель ядра позволила объяснить спины и магнитные моменты ядер, различную устойчивость атомных ядер, а также периодичность изменений их свойств. Эта модель особенно хорошо применима для описания легких и средних ядер, а также для ядер, находящихся в основном (невозбужденном) состоянии.

По мере дальнейшего накопления экспериментальных данных о свойствах атомных ядер появлялись все новые факты, не укладываю-

щиеся в рамки описанных моделей. Так возникли обобщенная модель ядра (синтез капельной и оболочечной моделей), оптическая модель ядра (объясняет взаимодействие ядер с налетающими частицами) и другие модели.

7.3. Ядерные реакции. Закон радиоактивного распада. Радиоуглеродный анализ

Ядерными реакциями называются превращения атомных ядер, вызванные взаимодействием их друг с другом либо с элементарными частицами. Символически ядерные реакции записываются в следующем виде:

$$A + a \to B + b, \tag{7.3.1}$$

где *А* – исходное ядро; *а* – бомбардирующая частица; *В* – конечное ядро; *b* – испускаемая частица.

В любой ядерной реакции всегда выполняются законы сохранения:

- электрического заряда;
- числа нуклонов;
- энергии;
- -импульса.

Исторически первой ядерной реакцией под действием α-частиц считается реакция, в результате которой в 1919 г. Резерфордом был открыт протон:

$${}^{14}_{7}\text{N} + {}^{4}_{2}\text{He} \rightarrow {}^{17}_{8}\text{O} + {}^{1}_{1}p.$$
 (7.3.2)

Нейтрон был открыт Чедвиком в 1932 г. в реакции радиоактивного превращения ядер бериллия в изотоп углерода при бомбардировке α-частицами:

$${}^{9}_{4}\text{Be} + {}^{4}_{2}\text{He} \rightarrow {}^{12}_{6}\text{C} + {}^{1}_{0}n.$$
 (7.3.3)

В 1938 г. Немецкие ученые О. Ганн и Ф. Штрассман открыли, что ядра урана при бомбардировке его нейтронами образуют другие элементы. Новое явление было названо делением ядра и представляло первую экспериментально наблюдаемую реакцию ядерных превра-щений. Объяснение этому явлению было дано в 1939 г. австрийским физиком Л. Майтнером и английским физиком О. Фришем:

$${}^{235}_{92}\text{U} + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{236}_{92}\text{U} \rightarrow {}^{140}_{55}\text{Cs} + {}^{94}_{37}\text{Rb} + 2{}^{1}_{0}n.$$

Бомбардировка нейтронами дает ²³⁶₉₂U, который распадается на цезий и рубидий.

Позже обнаружили, что при бомбардировке нейтронами $^{235}_{92}$ U образуется 80 различных ядер. Наиболее вероятное деление оказалось:

$${}^{235}_{92} U \left\langle \frac{m_{\pi 36} \text{ Kr}}{m_{\pi 56}^{142} \text{ Ba}} = \frac{2}{3} \right.$$

$${}^{235}_{92} U + {}^{1}_{0} n \rightarrow {}^{139}_{56} \text{ Ba} + {}^{94}_{36} \text{ Kr} + 3n + 200 \text{ M} \Rightarrow \text{B}.$$
(7.3.4)

Этот процесс происходит с выделением энергии 200 МэB = $3,2 \times 10^{-11}$. Энергия выделяется в виде:

- E_{κ} осколков $\approx 2,6 \cdot 10^{-11}$ Дж;
- E_{κ} нейтронов $\approx 0,1 \cdot 10^{-11}$ Дж;
- γ -излучения $\approx 0.5 \cdot 10^{-11}$ Дж;
- β-излучения.

Одним из возможных путей реакции деления урана-235 может быть

$${}^{235}_{92}\text{U} + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{139}_{54}\text{Xe} + {}^{95}_{38}\text{Sr} + 2n + 200 \text{ M} \ni \text{B}.$$
(7.3.5)

В среднем на акт деления образуется 2,43 нейтрона.

Объяснение реакции деления урана под действием нейтронов удобно провести на капельной модели ядра. Вначале ядро урана представляется в виде капли жидкости (рисунок). При попадании в него нейтрона оно деформируется и при достаточной энергии есть вероятность превратиться в гантелю, которая затем под действием кулоновского электростатического отталкивания разлетается на 2 осколка и на 2 (или 3) нейтрона. Процесс деления протекает примерно за 10^{-12} с. Ядерные реакции под действием нейтронов замечательны тем, что нейтрон, будучи электрически нейтральной частицей, не испытывает кулоновского отталкивания и поэтому легко проникает в ядро, принося тем самым в ядро избыточную энергию, энергию возбуждения.

$$\stackrel{^{1}n}{\circ} \stackrel{\circ}{\circ} \stackrel{\circ}{\circ}$$

Цепные ядерные реакции. Осколки деления в момент своего образования обладают избытком нейтронов над протонами. Избыточные нейтроны, испускаемые осколками, называются нейтронами деления. Нейтроны деления подразделяются на мгновенные и запаздывающие. Мгновенные испускаются непосредственно при делении ядра за время порядка 10⁻¹⁴ с, запаздывающие испускаются продуктами деления спустя некоторое время (от 1 до 90 с). Каждый из мгновенных нейтронов, возникших в реакции деления, взаимодействует с соседними ядрами делящегося вещества и вызывает в них реакцию деления. В результате появляются новые (вторичные) нейтроны, которые в свою очередь вступают в реакцию деления и так далее. Следовательно, наблюдается лавинообразное нарастание числа актов деления – цепная реакция деления. Цепная реакция деления характеризуется коэффициентом размножения k, который равен отношению числа нейтронов в данном поколении к числу нейтронов в предыдущем поколении. Необходимым условием для развития цепной реакции деления является требование того, чтобы коэффициент размножения был больше единицы с учетом на неизбежные потери нейтронов вследствие их поглощения и утечки. Минимальное количество делящегося вещества, в котором возможно поддерживать цепную ядерную реакцию деления, называют критической массой. В зависимости от устройства установок и типа горючего критическая масса изменяется от 250 г до сотен килограммов.

Цепная реакция деления ядер урана – это реакция, в которой частицы (нейтроны), вызывающие эту реакцию, образуются в процессе деления ядра. Для осуществления цепной реакции пригодны лишь ядра $^{235}_{92}$ U. Естественный уран состоит из $^{235}_{92}$ U (0,7%), $^{238}_{92}$ U (97,3%). Ядра $^{235}_{92}$ U делятся как быстрыми, так и медленными нейтронами, $^{238}_{92}$ U – только быстрыми с энергией 1 МэВ. Нейтронов с такой энергией при делении 60%, но только один из пяти производит деление.

Цепную реакцию деления чистого изотопа ${}^{238}_{92}$ U осуществить медленными нейтронами невозможно. Для ее течения необходимо, чтобы коэффициент размножения k нейтронов был ≥ 1 . В этом случае число нейтронов ${}^{0}_{0}n$ убывает и цепная реакция невозможна. Для стационарного течения цепной реакции коэффициент размножения нейтронов должен быть равен единице (k = 1). Коэффициент размножения нейтронов должен быть равен единице (k = 1). Коэффициент размножения увеличивается при захвате медленных ${}^{0}_{0}n$ ядром ${}^{235}_{92}$ U или быстрых ${}^{0}_{0}n$ ядрами ${}^{238}_{92}$ U и ${}^{235}_{92}$ U с последующим делением; уменьшается при захвате нейтрона ядром без последующего деления, при вылете нейтрона из делящегося вещества, при захвате нейтрона

115

продуктами деления, замедлителями и конструктивными элементами установки. С целью уменьшения вылета ${}_0^1 n$ с куска урана увеличивают массу урана. Количество распавшихся ядер пропорционально массе урана, которая растет быстрее, чем площадь его поверхности, если форма урана с критической массой шарообразна.

Существуют два вида ядерных реакций: *неуправляемая* цепная реакция и *управляемая* цепная реакция.

Неуправляемая цепная реакция протекает, если k > 1. В качестве ядерного горючего используется в основном $^{235}_{92}$ U или $^{239}_{94}$ Pu, если их масса больше или равна критической массе. Если каждый из нейтронов, вылетевший при делении, взаимодействует с соседними ядрами делящегося вещества и вызывает в них следующую реакцию деления, то происходит лавинообразное нарастание числа актов деления: один нейтрон – первое поколение, два нейтрона – второе поколение, четыре нейтрона – третье поколение, восемь нейтронов – четвертое по-коление и т. д. Быстрое выделение энергии в такой системе приводит к взрыву.

Управляемая цепная реакция осуществляется в ядерном реакторе. Устройство, в котором осуществляется управляемая цепная реакция деления, называется *ядерным реактором*. По назначению они делятся на следующие типы:

1. Исследовательские.

2. Энергетические.

3. Воспроизводящие (реакторы на быстрых нейтронах).

4. Транспортные.

5. Реакторы для промышленного получения изотопов различных химических элементов.

Реакторы, работающие на тепловых нейтронах, состоят из делящегося вещества (изотоп урана, торий или плутоний), замедлителя нейтронов (графит, тяжелая вода, обычная вода), отражателя нейтронов (вещество, которое служит замедлителем), системы управления ходом цепной реакции деления (управляющие стержни из соединения бора и кадмия, эффективно поглощающие нейтроны), системы охлаждения, предназначенной для отвода тепла из активной зоны реактора (вода, жидкие металлы, некоторые органические жидкости), системы дозиметрического контроля и биологической защиты окружающей среды от протонов, нейтронов и γ-излучений.

Условием возникновения цепной реакции в реакторе является наличие размножения нейтронов при делении ядер и при k = 1.

Управление реактором осуществляется стержнями, которые поглощают нейтроны. Если эти стержни полностью ввести в активную зону, то k < 1; если их постепенно выводить из активной зоны, то k > 1. Энергия деления ядер выделяется в виде тепла, которое используется для получения пара, вращающего турбину.

Реакторы на быстрых нейтронах имеют преимущество: при их работе образуется значительное количество плутония, который затем можно использовать как ядерное топливо. Реакцию можно поддерживать лишь в обогащенной смеси, содержащей не менее 15% изотопа $^{235}_{92}$ U. В реакторах-размножителях *k* может быть равен 1,5 т. е. при делении 1 кг урана получается 1,5 кг плутония. В обычных реакторах *k* = 0,6–0,7. Таким образом, при делении ядер $^{235}_{92}$ U реактор одновременно воспроизводит ядерное горючее $^{239}_{94}$ Pu в количестве, превосходящем израсходованное. Выделение нескольких нейтронов при делении ядер создает возможность для осуществления цепной реакции. Вероятность захвата медленных нейтронов с последующим делением в сотни раз больше, чем быстрых. Контролируя среду, в которой делятся ядра, можно создать условия, где на каждую реакцию деления в среднем приходится один вылетающий нейтрон, вызывающий последующую реакцию деления.

Неуправляемая цепная ядерная реакция деления Pu-239 идет в атомной бомбе, управляемая реакция деления U-235 осуществлена в ядерных реакторах, являющихся основой *ядерной энергетики*. Пуск первого в мире ядерного реактора был осуществлен в США Э. Ферми в 1942 г.; в СССР – И. Курчатовым в 1946 г.

Термоядерная реакция синтеза. Ядерным синтезом называется реакция слияния протонов и нейтронов или отдельных легких ядер. Простейшими ядерными реакциями синтеза являются:

$${}^{2}_{1}H + {}^{2}_{1}H \rightarrow {}^{3}_{1}H + {}^{1}_{1}H + 4,0 \text{ M} \ni B.$$
 (7.3.6)

$${}^{2}_{1}\text{H} + {}^{3}_{1}\text{H} \rightarrow {}^{4}_{2}\text{He} + n + 17,6 \text{ M} \Rightarrow \text{B}.$$
 (7.3.7)

$${}_{1}^{3}\text{H} + {}_{1}^{3}\text{H} \rightarrow {}_{2}^{4}\text{He} + 2n + 11,3 \text{ M} \ni \text{B}.$$
 (7.3.8)

Для осуществления термоядерной реакции необходимо ядра дейтерия и трития сблизить до расстояния, равного радиусу действия ядерных сил ($r \sim 10^{-15}$). Этому противодействует кулоновское отталкивание ядер, энергия которого

$$E_{\rm K} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{\left(1,6\cdot10^{-19}\right)^2}{4\cdot3,14\cdot8,85\cdot10^{-12}\cdot1,5\cdot10^{-15}} \approx 1,54\cdot10-13 \; \text{Дж} \approx 0,96 \; \text{M} \Rightarrow \text{B}.$$

Для преодоления этого отталкивания ядрам дейтерия и трития необходимо придать большую скорость, которую можно достичь, сильно разогрев вещество. Если кинетическая энергия $E_{\rm K} = \frac{3}{2}kT$ превысит энергию кулоновского отталкивания, то реакция начнется, т. е. $\frac{3}{2}kT \ge \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$.

Отсюда можно определить необходимую температуру вещества

$$T = \frac{2e^2}{3k \cdot 4\pi\varepsilon_0 r} = \frac{2\cdot (1, 6\cdot 10^{-19})^2}{3\cdot 1, 38\cdot 10^{-23}\cdot 4\cdot 3, 14\cdot 8, 85\cdot 10^{-12}\cdot 1, 5\cdot 10^{-15}} \approx 7, 4\cdot 10^9 \text{ K}.$$

При такой температуре вещество будет находиться в состоянии высокотемпературной плазмы. Реакции синтеза легких ядер, протекающие при сверхвысоких температурах, превышающих температуру центральных областей Солнца ($T \approx 1,3 \cdot 10^7$ K), называются *термоядерными реакциями синтеза*. Для осуществления этих реакций кроме высокой температуры необходимо, чтобы концентрация *n* частиц и время τ их удержания в плазме удовлетворяли условию, называемому *критерием Лоусона*. Для управляемой реакции синтеза дейтерия и трития

$$n\tau > 10^{15} \text{ c/cm}^3$$
; $T > 10^9 \text{ K}$. (7.3.9)

Впервые неуправляемая термоядерная реакция синтеза осуществлена в СССР в 1953 г., а затем через полгода в США в виде взрыва водородной (термоядерной) бомбы. Взрывчатым веществом служила смесь дейтерия и трития, а запалом – «обычная» атомная бомба, при взрыве которой возникает необходимая температура.

Работы по осуществлению управляемой термоядерной реакции проводились коллективом ученых ИАЭ им. И. В. Курчатова под руководством академика Л. А. Арцимовича, результатом которых явился пуск летом 1975 г. в ИАЭ крупнейшей в мире термоядерной установки «Токамак-10». В этой установке плазма создается в тороидальной камере, находящейся в сильном магнитном поле, а само плазменное образование – плазменный шнур – также имеет форму шара. Плазма с температурой $T \approx (7-8) \cdot 10^6$ К и плотностью $n \sim 10^{14}$ част/см³ – создается в объеме $V \sim 5$ м³ на время $\tau \sim 1$ с. Однако следует заметить, что до осуществления критерия Лоусона еще остается значительный «путь»:

- ~ 20 раз по *n*т;
- ~ 10 раз по температуре.

Сложность и масштабность проблем получения электрической энергии на основе термоядерной реакции потребовало от международного сообщества объединения их научных, экономических и технических потенциалов. Центром такого объединения стал международный научный центр в Кадаракше во Франции, в который вошли Объединенная Европа, Китай, Япония, Южная Корея, Россия и США. Прогнозируется, что к 2016–2020 г. удастся построить демонстрационную станцию с управляемой термоядерной реакцией и получить электрическую энергию.

Закон радиоактивного распада. Под радиоактивным распадом понимается превращение неустойчивых изотопов одного химического элемента в изотопы другого элемента, сопровождающееся радиоактивным излучением.

Радиоактивность подразделяют на естественную и искусственную.

Естественная радиоактивность наблюдается у неустойчивых существующих в природе изотопов ⁴⁰₁₉K, ⁸⁷₃₇Pb, ¹¹⁵₄₉In, ¹³⁸₅₇La, ¹⁷⁵₇₁Lu. *Искусственной радиоактивностью* называется радиоактивность изотопов, полученных в результате ядерных реакций.

Будем предполагать, что число распавшихся ядер (то есть их убыль) – dN пропорционально числу ядер и времени dt:

$$dN = \lambda N dt, \qquad 7.3.10$$

где λ – постоянная распада, она зависит только от изотопа и не зависит ни от температуры, ни от давления, ни от других факторов. Разделяя переменные в (7.3.10), запишем $dN/N = -\lambda dt$. Интегрируя полученное дифференциальное уравнение, найдем изменение числа радиоактивных ядер со временем – закон радиоактивного распада:

$$N = N_0 e^{-\lambda t}, (7.3.11)$$

где *N* – число нераспавшихся ядер в данный момент времени; *N*₀ – число ядер в начальный момент времени.

Характеристикой устойчивости ядер является *период полураспада* $T_{1/2}$ – время, в течение которого распадается половина ядер: $N/N_0 = 1/2$; $1/2 = e^{-\lambda t}$; $1/2 = 1/e^{\lambda t}$; $2 = e^{\lambda t}$; $\ln 2 = \lambda T_{1/2}$:

$$T_{1/2} = \ln 2/\lambda = 0,693/\lambda = 0,693\tau$$
. (7.3.12)

Величину $\tau = 1/\lambda$ называют *средней продолжительностью жизни* радиоактивного изотопа.

Интенсивность самопроизвольного распада атомных ядер в радиоактивном элементе определяется числом ядер, распавшихся в единицу времени, и называется *активностью* этого элемента:

$$A = \left| dN/dt \right| = \lambda N_0 e^{-\lambda t} = \lambda N.$$
(7.3.13)

Единица активности *A* в СИ – *беккерель* (Бк). 1 Бк соответствует одному распаду за 1 секунду. Иногда используется внесистемная единица активности – кюри (Ки). 1 Ки = $3,7 \cdot 10^{10}$ Бк.

При радиоактивном распаде сохраняется электрический заряд и массовое число.

Радиоуглеродный анализ. Радиоуглеродный метод датировки был разработан американским ученым Уиллардом Либби в конце 40-х годов двадцатого века (за это открытие В. Либби был удостоен Нобелевской премии по химии 1960 г.).

В основе метода лежат следующие физические соображения.

1. У углерода есть три природных изотопа: углерод-12 (98,9%), углерод-13 (1,1%) и углерод-14, присутствующий в малом количестве ~10–7% (также синтезирован искусственно углерод 11). Изотопы ¹²С и ¹³С – стабильны, углерод-14 распадается электронным β-распадом в азот-14 с периодом полураспада 5730 лет (углерод-11 – позитронным β-распадом с периодом полураспада 20 минут). В природе изотоп углерода-14 образуется в верхних слоях атмосферы благодаря захвату азотом вторичных нейтронов, образующихся при попадании частиц космического излучения в атмосферу:

$${}_{0}^{1}n + {}_{7}^{14}N = {}_{6}^{14}C + {}_{1}^{1}p$$
.

2. Скорость образования углерода-14 примерно постоянна. В среднем образуется по естественным причинам около 7,5 кг углерода-14 в год, а его общее естественное содержание в атмосфере оценивается в 75 тонн.

3. Углерод (оксид углерода) участвует в круговороте элементов, поглощается живыми организмами с дыханием, откладывается в живых тканях.

4. Таким образом, если образец живого происхождения был изолирован от окружающей среды (идеальный случай), то по измерению концентрации углерода-14 по сравнению с углеродом-12, зная их исходную относительную концентрацию и период полураспада углерода-14, можно вычислить возраст образования исследуемого образца.

Метод радиоуглеродного анализа применяется к образцам живого происхождения, позволяет достаточно надежно датировать образцы возрастом от 100–200 лет и до 60–70 тысяч лет в прошлое. Верхний предел связан в основном с относительно малым (на этом масштабе) периодом полураспада: за 60 000 лет проходит около 10 периодов полураспада, то есть концентрация углерода-14 уменьшается в $2^{10} \approx 2000$ раз, при том, что и исходная концентрация была ничтожна.

Тема 1. СТРОЕНИЕ АТОМА ВОДОРОДА	
Лекция 1	
Лекция 2	
Тема 2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ В АТОМАХ. ПОГЛОЩЕНИЕ И ИЗЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ЭНЕРГИИ АТОМАМИ	26
Лекция 3	
Лекция 4	
Лекция 5	
Тема 3. РЕНТГЕНОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ	53
Лекция 6 (начало)	
Тема 4. ПОЛУПРОВОДНИКИ	65
Лекция 6 (окончание)	65
Тема 5. КОНТАКТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ	
Лекция 7	
Тема 6. ЛАЗЕРЫ	
Лекция 8	
Тема 7. АТОМНОЕ ЯДРО	105
Лекция 9	105

Учебное издание

Бобрович Олег Георгиевич Тульев Валентин Валентинович



В 5-ти частях Часть 5

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВА

Тексты лекций

Редактор Ю. Д. Нежикова Компьютерная верстка В. В. Терахович Корректор Ю. Д. Нежикова

Издатель:

УО «Белорусский государственный технологический университет». Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий № 1/227 от 20.03.2014. Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.