

## Глава 29

### Элементы современной физики атомов и молекул

#### § 223. Атом водорода в квантовой механике

Решение задачи об энергетических уровнях электрона для атома водорода (а также водородоподобных систем: иона гелия  $\text{He}^+$ , двукратно ионизованного лития  $\text{Li}^{++}$  и др.) сводится к задаче о движении электрона в кулоновском поле ядра.

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

$$U(r) = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r, \quad (223.1)$$

где  $r$  — расстояние между электроном и ядром. Графически функция  $V(r)$  изображена жирной кривой на рис. 302, неограниченно убывающей (возрастающей по модулю) при уменьшении  $r$ , т. е. при приближении электрона к ядру.

Состояние электрона в атоме водорода описывается волновой функцией  $\psi$ , удовлетворяющей

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0, \quad (223.2)$$

где  $m$  — масса электрона,  $E$  — полная энергия электрона в атоме. Так как поле, в котором движется электрон, является центрально-симметричным, то для решения уравнения (223.2) обычно используют сферическую систему координат:  $r$ ,  $\theta$ ,  $\varphi$ . Не вдаваясь в математическое решение этой задачи,

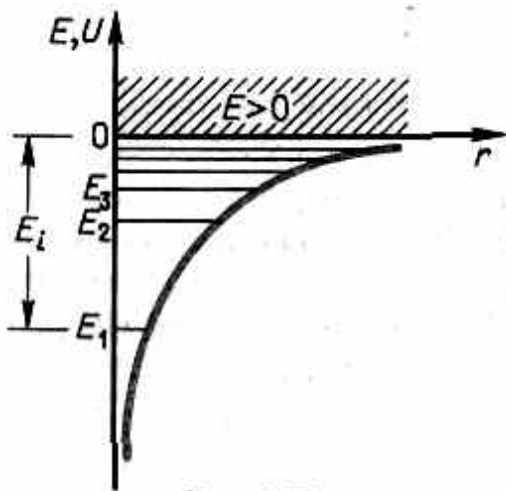


Рис. 302

важнейших результатов, которые из него следуют, пояснив их физический смысл.

**1. Энергия.** В теории дифференциальных уравнений доказывается, что уравнения типа (223.2) имеют решения, удовлетворяющие требованиям однозначности, конечности и непрерывности волновой

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

$$(223.3)$$

т. е. для дискретного набора отрицательных значений энергии.

Таким образом, как и в случае «потенциальной ямы» с бесконечно высокими «стенками» (см. § 220) и гармонического осциллятора (см. §222), решение уравнения Шредингера для атома водорода приводит к появлению дискретных энергетических уровней. Возможные значения  $E_1, E_2, E_3 \dots$  показаны на рис. 302 в виде горизонтальных прямых. Самый нижний уровень  $E_1$ , отвечающий минимальной возможной энергии,— **основной**, все остальные ( $E_n > E_1$   $n=2, 3, \dots$ ) — **возбужденные** (см. §212). При  $E < 0$  движение электрона является **связанным** — он находится внутри гиперболической «потенциальной ямы». Из рисунка следует, что по мере роста главного квантового числа  $n$  энергетические уровни располагаются теснее и при  $n = \infty$   $E_\infty = 0$ . При  $E > 0$  движение электрона является **свободным**; область непрерывного спектра  $\mathcal{E} > 0$  (заштрихована на рис. 302) соответствует **ионизованному атому**. Энергия ионизации атома водорода равна

$$E_i = -E_1 = me^4 / (8h^2 \epsilon_0^2) = 13,55 \text{ эВ.}$$

Выражение (223.3) совпадает с формулой (212.3), полученной Бором для энергии атома водорода. Однако если Бору пришлось вводить дополнительные гипотезы (постулаты), то в квантовой механике дискретные значения энергии, являясь следствием самой теории, вытекают непосредственно из решения уравнения Шредингера.

**2. Квантовые числа.** В квантовой механике доказывается, что уравнению Шредингера (223.2) удовлетворяют собственные функции  $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ , определяемые тремя квантовыми числами: главным  $n$ , орбитальным  $l$  и магнитным  $m_l$ .

**Главное квантовое число  $n$** , согласно (223.3), определяет **энергетические уровни электрона** в атоме и может принимать любые целочисленные значения начиная с единицы:

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

Из решения уравнения Шредингера вытекает, что **момент импульса** (механический орбитальный момент) **электрона квантуется**, т. е. не может быть произвольным, а принимает дискретные значения, определяемые формулой

$$L_e = h \sqrt{l(l+1)}, \quad (223.4)$$

где  $l$  — **орбитальное квантовое число**, которое при заданном  $n$  принимает значения

$$l=0, 1, \dots, (n-1), \quad (223.5)$$

т. е. всего  $n$  значений, и определяет **момент импульса электрона в атоме**.

Из решения уравнений Шредингера следует также, что вектор  $L_e$  момента импульса электрона может иметь лишь такие ориентации в пространстве, при которых его проекция  $L_{ez}$  на направление  $z$  внешнего магнитного поля принимает квантованные значения, кратные  $h$

$$L_{ez} = h m_l, \quad (223.6)$$

где  $m_l$  — **магнитное квантовое число**, которое при заданном  $l$  может принимать значения

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l, \quad (223.7)$$

т. е. всего  $2l+1$  значений. Таким образом, **магнитное квантовое число  $m_l$**  определяет **проекцию момента импульса электрона на заданное направление**, причем вектор момента импульса электрона в атоме может иметь в пространстве  $2l+1$  ориентации.

Наличие квантового числа  $m_l$  должно привести в магнитном поле к расщеплению уровня с главным квантовым числом  $n$  на

$2l+1$  подуровней. Соответственно в спектре атома должно наблюдаться расщепление спектральных линий. Действительно, расщепление энергетических уровней в магнитном поле было обнаружено в 1896г. голландским физиком П. Зеemanом (1865—1945) и получило название **эффекта Зеемана**. Расщепление уровней энергии во внешнем электрическом поле, тоже доказанное экспериментально, называется **эффектом Штарка**.

Хотя энергия электрона (223.3) и зависит только от главного квантового числа  $n$ , но каждому собственному значению  $E_n$  (кроме  $E_1$ ) соответствует несколько собственных функций  $\psi_{nlm}$ , отличающихся

значениями  $l$  и  $m_l$ . Следовательно, атом водорода может иметь одно и то же значение энергии, находясь в нескольких различных состояниях. Так как при данном  $n$  орбитальное квантовое число  $l$

может изменяться от 0 до  $n-1$  (см. (223.5)), а каждому значению  $l$  соответствует  $2l+1$  различных

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2. \quad (223.8)$$

Квантовые числа и их значения являются следствием решений уравнений Шредингера и условий однозначности, непрерывности и конечности, налагаемых на волновую функцию  $\psi$ . Кроме того, поскольку при движении электрона в атоме существенны волновые свойства электрона, квантовая механика вообще отказывается от классического представления об электронных орбитах. Согласно квантовой механике, каждому энергетическому состоянию соответствует волновая функция, квадрат модуля которой определяет вероятность обнаружения электрона в единице объема.

Вероятность обнаружения электрона в различных частях атома различна. Электрон при своем

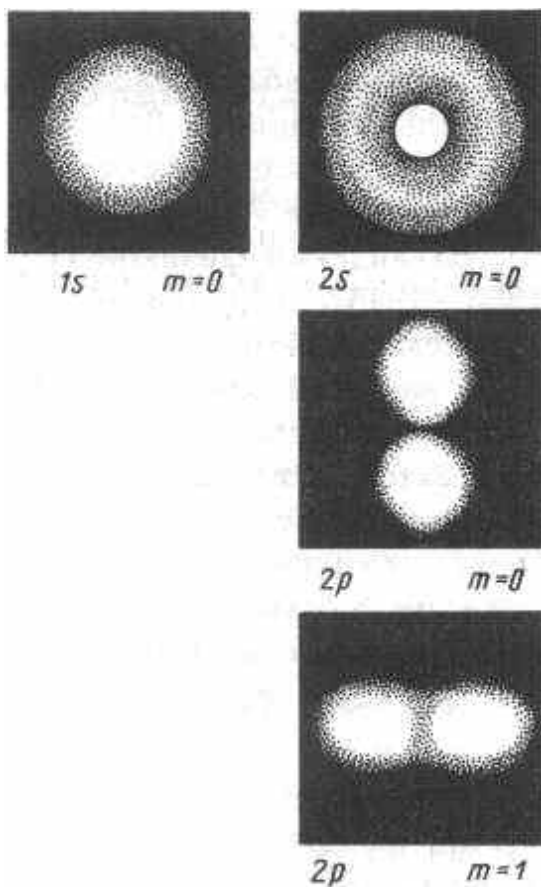


Рис. 303

облако, плотность (густота) которого характеризует вероятность нахождения электрона в различных точках объема атома. Квантовые числа  $n$  и  $l$  характеризуют размер и форму электронного облака, а квантовое число  $m_l$  характеризует ориентацию электронного облака в пространстве.

В атомной физике, по аналогии со спектроскопией, состояние электрона, характеризующееся квантовыми числами  $l=0$ , называют  $s$ -состоянием (электрон в этом состоянии называют  $s$ -электроном),  $l=1$  —  $p$ -состоянием,  $l=2$  —  $d$ -состоянием,  $l=3$  —  $f$ -состоянием и т.д. Значение главного квантового числа указывается перед условным обозначением орбитального квантового числа. Например, электроны в состояниях  $n=2$  и  $l=0$  и  $1$  обозначаются соответственно символами  $2s$  и  $2p$ .

На рис. 303 для примера приведено распределение электронной плотности (формы электронного облака) для состояний атома водорода при  $n=1$  и  $n=2$ , определяемое  $|\psi_{nlm_l}|^2$ . Как видно из рисунка, оно зависит от  $n$ ,  $l$  и  $m_l$ . Так, при  $l=0$  электронная плотность отлична от нуля в центре и не зависит от

направления (сферически-симметрична), а для остальных состояний в центре равна нулю и зависит от направления.

**3. Спектр.** Квантовые числа  $n$ ,  $l$  и  $m_l$  позволяют более полно описать спектр испускания (поглощения) атома водорода, полученный в теории Бора (см. рис. 294).

В квантовой механике вводятся **правила отбора**, ограничивающие число возможных переходов электронов в атоме, связанных с испусканием и поглощением света. Теоретически доказано и экспериментально подтверждено, что для дипольного излучения электрона, движущегося в центрально-симметричном поле ядра, могут осуществляться только такие переходы, для которых: 1) изменение орбитального квантового числа  $\Delta l$  удовлетворяет условию

$$\Delta l = \pm 1; \quad (223.9)$$

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

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

В оптических спектрах указанные правила отбора в основном выполняются. Однако в принципе могут наблюдаться и слабые «запрещенные» линии, например возникающие при переходах с  $\Delta l = 2$ . Появление этих линий объясняется тем, что строгая теория, запрещающая дипольные переходы, разрешает переходы, соответствующие излучению более сложных систем зарядов, например квадрупольей. Вероятность же квадрупольных переходов (переходы с  $\Delta l = 2$ ) во много раз меньше вероятности дипольных переходов, поэтому «запрещенные» линии и являются слабыми.

Учитывая число возможных состояний, соответствующих данному  $n$ , и правило отбора (223.9), рассмотрим спектральные линии атома водорода (рис. 304): серии Лаймана соответствуют переходы  $np \rightarrow 1s$  ( $n=2,3,\dots$ );

серии Бальмера —  $np \rightarrow 2s$ ,  $ns \rightarrow 2p$ ,  $nd \rightarrow 2p$  ( $n=3, 4, \dots$ )

и т. д.

Переход электрона из основного состояния в возбужденное обусловлен уве-

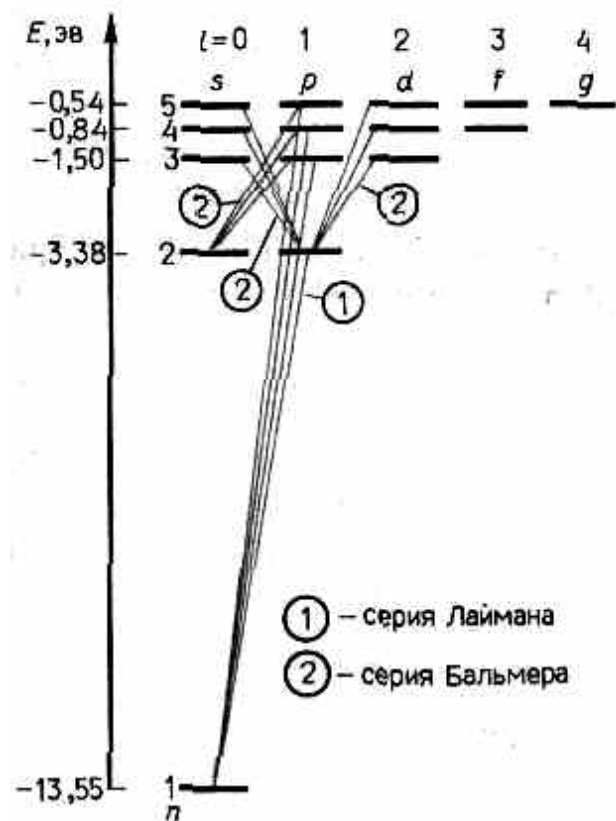


Рис. 304

личением энергии атома и может происходить только при сообщении атому энергии извне, например за счет поглощения атомом фотона. Так как поглощающий атом находится обычно в основном состоянии, то спектр атома водорода должен состоять из линий, соответствующих переходам  $1s \rightarrow np$  ( $n=2, 3, \dots$ ), что находится в полном согласии с опытом.

### §224. 1s-Состояние электрона в атоме водорода

1s-Состояние электрона в атоме водорода является сферически-симметричным, т. е. не зависит от углов  $\theta$  и  $\varphi$ . Волновая функция  $\psi$  электрона в этом состоянии определяется только расстоянием  $r$  электрона от ядра, т. е.  $\psi = \psi_{100}(r)$ , где цифры 100 соответственно указывают, что  $n=1$ ,  $l=0$  и  $m_l=0$ . Уравнению Шредингера для 1s-состояния электрона в атоме водорода удовлетворяет функция вида  $\psi = Ce^{-r/a}$ , (224.1)

где, как можно показать,  $\alpha = h^2 4\pi\epsilon_0 / (me^2)$  — величина, совпадающая с первым боровским радиусом  $a$  (см. (212.2)) для атома водорода,  $C$  — некоторая постоянная, определяемая из условия нормировки вероятностей (216.3).

Благодаря сферической симметрии  $\psi$ -функции вероятность обнаружения электрона на расстоянии  $r$  одинакова по всем направлениям. Поэтому элемент объема  $dV$ , отвечающий одинаковой плотности вероятности, обычно представляют в виде объема сферического слоя радиусом  $r$  и толщиной  $dr$ :

$$1 = \int_0^{\infty} |\psi|^2 dV = \int_0^{\infty} C^2 e^{-2r/a} 4\pi r^2 dr.$$

После интегрирования получим

$$C = 1/\sqrt{\pi a^3}. \quad (224.2)$$

Подставив выражение (224.2) в формулу (224.1), определим нормированную волновую функцию,

$$\psi_{100}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}. \quad (224.3)$$

Вероятность обнаружить электрон в элементе объема (см. (216.2)) равна

$$dW = |\psi|^2 dV = |\psi|^2 4\pi r^2 dr.$$

Подставив в эту формулу волновую функцию (224.3), получим

$$dW = \frac{1}{\pi a^3} e^{-2r/a} 4\pi r^2 dr.$$

Вычислим те расстояния  $r_{\max}$  от ядра, на которых электрон может быть обнаружен с наибольшей вероятностью. Исследуя выражения  $dW/dr$  на максимум, получим, что  $r_{\max} = a$ . Следовательно, электрон может быть обнаружен с наибольшей вероятностью на расстояниях, равных боровскому радиусу, т. е. имеется равная и наибольшая вероятность обнаружения электрона во всех точках, расположенных на сферах радиуса  $a$  с центром в ядре атома. Казалось бы, квантово-механический расчет дает полное согласие с теорией Бора. Однако, согласно квантовой механике, плотность вероятности лишь при  $r=a$  достигает максимума, оставаясь отличной от нуля во всем пространстве

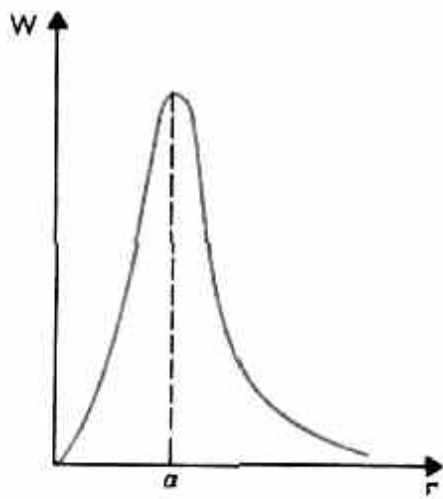


Рис. 305

(рис.305). Таким образом, в основном состоянии атома водорода наиболее вероятным расстоянием от электрона до ядра является расстояние, равное боровскому радиусу. В этом заключается квантово-механический смысл боровского радиуса.

### § 225. Спин электрона. Спиновое квантовое число

О. Штерн и В. Герлах, проводя прямые измерения магнитных моментов (см. § 131), обнаружили в 1922 г., что узкий пучок атомов водорода, заведомо находящихся в s-состоянии, в неоднородном магнитном поле расщепляется на два пучка. В этом состоянии момент импульса электрона равен нулю (см. (223.4)). Магнитный момент атома, связанный с орбитальным движением электрона, пропорционален механическому моменту (см. (131.3)), поэтому он равен нулю и магнитное поле не должно оказывать влияния на движение атомов водорода в основном состоянии, т. е. расщепления быть не должно. Однако в дальнейшем при применении спектральных приборов с большой разрешающей способностью было доказано, что спектральные линии атома водорода обнаруживают тонкую структуру (являются дублетами) *даже* в отсутствие магнитного поля.

Для объяснения тонкой структуры спектральных линий, а также ряда других трудностей в атомной физике американские физики Д. Уленбек (1900—1974) и С. Гаудсмит (1902—1979) предположили, что электрон обладает **собственным неуничтожимым механическим моментом импульса**, не связанным с движением электрона в пространстве, — **спином** (см. § 131).

Спин электрона (и всех других микрочастиц) — квантовая величина, у нее нет классического аналога; это внутреннее неотъемлемое свойство электрона, подобное его заряду и массе.

Если электрону приписывается собственный механический момент импульса (спин)  $L_s$ , то ему соответствует собственный магнитный момент  $\mathbf{p}_{ms}$ . Согласно общим выводам квантовой механики, *спин квантуется по закону*

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

где  $s$  — **спиновое квантовое число**.

По аналогии с орбитальным моментом импульса, проекция  $L_{sz}$  спина квантуется так, что вектор  $\mathbf{L}_s$  может принимать  $2s+1$  ориентации. Так как в опытах Штерна и Герлаха наблюдались только две ориентации, то  $2s+1=2$ , откуда  $s=1/2$ . Проекция спина на направление внешнего магнитного поля, являясь квантованной величиной, определяется выражением, аналогичным (223.6):

$$L_{sz} = hm_s,$$

где  $m_s$  — **магнитное спиновое квантовое**

**число**; оно может иметь только два значения:  $m_s = \pm 1/2$ .

Таким образом, опытные данные привели к необходимости характеризовать электроны (и микрочастицы вообще) добавочной внутренней степенью свободы. Поэтому для полного описания состояния электрона в атоме необходимо наряду с главным, орбитальным и магнитным квантовыми числами задавать еще магнитное спиновое квантовое число.

## § 226. Принцип неразличимости тождественных частиц. Фермионы и бозоны

Если перейти от рассмотрения движения одной микрочастицы (одного электрона) к многоэлектронным системам, то проявляются особые свойства, не имеющие аналога в классической физике. Пусть квантово-механическая система состоит из

363

одинаковых частиц, например электронов. Все электроны имеют одинаковые физические свойства — массу, электрический заряд, спин и другие внутренние характеристики (например, квантовые числа). Такие частицы называют **тождественными**.

Необычные свойства системы одинаковых тождественных частиц проявляются в *фундаментальном* принципе квантовой механики — **принципе неразличимости тождественных частиц**, согласно которому невозможно экспериментально различить тождественные частицы.

В классической механике даже одинаковые частицы можно различить по положению в пространстве и импульсам. Если частицы в какой-то момент времени пронумеровать, то в следующие моменты времени можно проследить за траекторией любой из них. Классические частицы, таким образом, обладают индивидуальностью, поэтому классическая механика систем из одинаковых частиц принципиально не отличается от классической механики систем из различных частиц.

В квантовой механике положение иное. Из соотношения неопределенностей вытекает, что для микрочастиц вообще неприменимо понятие траектории; состояние микрочастицы описывается волновой функцией, позволяющей вычислять лишь вероятность ( $|\psi|^2$ ) нахождения микрочастицы в окрестностях той или иной точки пространства. Если же волновые функции двух тождественных частиц в пространстве перекрываются, то разговор о том, какая частица находится в данной области, вообще лишен смысла: можно лишь говорить о вероятности нахождения в данной области одной из тождественных частиц. Таким образом, в квантовой механике тождественные частицы полностью теряют свою индивидуальность и становятся неразличимыми. Следует подчеркнуть, что принцип неразличимости тождественных частиц не является просто следствием вероятностной интерпретации волновой функции, а вводится в квантовую механику как новый принцип, который, как уже указывалось, является фундаментальным.

Принимая во внимание физический смысл величины  $|\psi|^2$ , принцип неразличимости тождественных частиц можно записать в виде

$$|\psi(x_1, x_2)|^2 = |\psi(x_2, x_1)|^2. \quad (226.1)$$

где  $x_1$  и  $x_2$  — соответственно совокупность пространственных и спиновых координат первой и второй частиц. Из выражения (226.1) вытекает, что возможны два случая:

$$\psi(x_1, x_2) = \pm \psi(x_2, x_1),$$

т. е. принцип неразличимости тождественных частиц ведет к определенному свойству симметрии волновой функции. Если при перемещении частиц местами волновая функция не меняет знака, то она называется **симметричной**, если меняет — **антисимметричной**. Изменение знака волновой функции не означает изменения состояния, так как физический смысл имеет лишь квадрат модуля волновой функции. В квантовой механике доказывается, что характер симметрии волновой функции не меняется со временем. Это же является доказательством того, что свойство симметрии или антисимметрии — признак данного типа микрочастиц.

Установлено, что симметрия или антисимметрия волновых функций определяется спином частиц. В зависимости от характера симметрии все элементарные частицы и построенные из них системы (атомы, молекулы) делятся на два класса. Частицы с полуцелым спином (например, электроны, протоны, нейтроны) описываются антисимметричными волновыми функциями и подчиняются статистике Ферми — Дирака; эти частицы называются **фермионами**. Частицы с нулевым или целочисленным спином (например,  $\pi$ -мезоны, фотоны) описываются симметричными волновыми функциями и подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна; эти частицы называются **бозонами**.

Сложные частицы (например, атомные ядра), составленные из нечетного числа фермионов, являются фермионами (суммарный спин — полуцелый), а из четного — бозонами (суммарный спин целый). Зависимость характера симметрии волновых функций системы тождественных частиц от спина частиц теоретически обос-

364

нована швейцарским физиком В. Паули (1900—1958), что явилось еще одним доказательством того, что спин является фундаментальной характеристикой микрочастиц.

### § 227. Принцип Паули. Распределение электронов в атоме по состояниям

Если тождественные частицы имеют одинаковые квантовые числа, то их волновая функция симметрична относительно перестановки частиц. Отсюда следует, что два одинаковых фермиона, входящих в одну систему, не могут находиться в одинаковых состояниях, так как для фермионов волновая функция должна быть антисимметричной. Обобщая опытные данные, В. Паули сформулировал принцип, согласно которому системы фермионов встречаются в природе только в состояниях, описываемых антисимметричными волновыми функциями (квантово-механическая формулировка принципа Паули).

Из этого положения вытекает более простая формулировка принципа Паули, которая и была введена им в квантовую теорию (1925) еще до построения квантовой механики: в системе одинаковых фермионов любые два из них не могут одновременно находиться в одном и том же состоянии. Отметим, что число однотипных бозонов, находящихся в одном и том же состоянии, не лимитируется.

Напомним, что состояние электрона в атоме однозначно определяется набором четырех квантовых чисел: главного  $n$  ( $n=1, 2, 3, \dots$ ), орбитального  $l$  ( $l=0, 1, 2, \dots, n-1$ ), магнитного  $m_l$  ( $m_l = -l, \dots, -1, 0, +1, \dots, +l$ ), магнитного спинового  $m_s$  ( $m_s = +1/2, -1/2$ ).

Распределение электронов в атоме подчиняется принципу Паули, который может быть использован в его простейшей формулировке: в одном и том же атоме не может быть более одного электрона с одинаковым набором четырех квантовых чисел  $n, l, m_l$  и  $m_s$ , т. е.

$Z(n, l, m_l, m_s) = 0$  или 1,

где  $Z(n, l, m_l, m_s)$  — число электронов, находящихся в квантовом состоянии, описываемом набором четырех квантовых чисел:  $n, l, m_l, m_s$ . Таким образом, принцип Паули утверждает, что два электрона, связанные в одном и том же атоме, различаются значениями по крайней мере одного квантового числа.

Согласно формуле (223.8), данному  $n$  соответствует  $n^2$  различных состояний, отличающихся значениями  $l$  и  $m_l$ . Квантовое число  $m_s$  может принимать лишь два значения ( $\pm 1/2$ ). Поэтому максимальное



Т а б л и ц а 6

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

365

число электронов, находящихся в состояниях, определяемых данным главным квантовым числом,

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

Совокупность электронов в многоэлектронном атоме, имеющих одно и то же главное квантовое число  $n$ , называют **электронной оболочкой**. В каждой из оболочек электроны распределяются по **подоболочкам**, соответствующим данному  $l$ . Поскольку орбитальное квантовое число принимает значения от 0 до  $n-1$ , число подоболочек равно порядковому номеру  $n$  оболочки. Количество электронов в подоболочке определяется магнитным и магнитным спиновым квантовыми числами: максимальное число электронов в подоболочке с данным  $l$  равно  $2(2l+1)$ . Обозначения оболочек, а также распределение электронов по оболочкам и подоболочкам представлены в табл. 6.

### § 228. Периодическая система элементов Менделеева

Принцип Паули, лежащий в основе систематики заполнения электронных состояний в атомах, позволяет объяснить **Периодическую систему элементов Д. И. Менделеева (1869)** — *фундаментального закона природы*, являющегося основой современной химии, атомной и ядерной физики.

Д. И. Менделеев ввел понятие порядкового номера  $Z$  химического элемента, равного числу протонов в ядре и соответственно общему числу электронов в электронной оболочке атома. Расположив химические элементы по мере возрастания порядковых номеров, он получил периодичность в изменении химических свойств элементов. Однако для известных в то время 64 химических элементов некоторые клетки таблицы оказались незаполненными, так как соответствующие им элементы (например, Ga, Se, Ge) тогда еще не были известны. Д. И. Менделеев, таким образом, не только правильно расположил известные элементы, но и предсказал существование новых, еще не открытых, элементов и их основные свойства. Кроме

того, Д. И. Менделееву удалось уточнить атомные веса некоторых элементов. Например, атомные веса Be и U, вычисленные на основе таблицы Менделеева, оказались правильными, а полученные ранее экспериментально — ошибочными.

Так как химические и некоторые физические свойства элементов объясняются внешними (валентными) электронами в атомах, то периодичность свойств химических элементов должна быть связана с определенной периодичностью в расположении электронов в атомах. Поэтому для объяснения таблицы будем считать, что каждый последующий элемент образован из предыдущего

прибавлением к ядру одного протона и соответственно прибавлением одного электрона в электронной оболочке атома. Взаимодействием электронов пренебрегаем, внося, где это необходимо, соответствующие поправки. Рассмотрим атомы химических элементов, находящиеся в основном состоянии.

Единственный электрон атома водорода находится в состоянии  $1s$ , характеризуемом квантовыми числами  $n=1$ ,  $l=0$ ,  $m_l=0$  и  $m_s=\pm 1/2$  (ориентация его спина произвольна). Оба электрона атома He находятся в состоянии  $1s$ , но с антипараллельной ориентацией спина. Электронная конфигурация для атома He записывается как  $1s^2$  (два  $1s$ -электрона). На атоме He заканчивается заполнение K-оболочки, что соответствует завершению I периода Периодической системы элементов Менделеева (табл.7).

Третий электрон атома Li ( $Z=3$ ), согласно принципу Паули, уже не может разместиться в целиком заполненной K-оболочке и занимает наинизшее энергетическое состояние с  $n=2$  (L-оболочка), т. е.  $2s$ -состояние. Электронная конфигурация для атома Li:  $1s^2 2s$ . Атомом Li начинается II период Периодической системы элементов. Четвертым электроном Be ( $Z=4$ ) заканчивается заполнение подоболочки  $2s$ . У следующих шести элементов от B ( $Z=5$ ) до Ne ( $Z=10$ ) идет заполнение подоболочки  $2p$  (табл. 7). II период Периодической системы заканчивается неоном — инертным газом, для которого под-оболочка  $2p$  полностью заполнена.

Таблица 7

Период	Z	Элемент	K		L			M			N			
			1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f		
I	1	H	1											
	2	He	2											
II	3	Li	2	1										
	4	Be	2	2										
	5	B	2	2	1									
	6	C	2	2	2									
	7	N	2	2	3									
	8	O	2	2	4									
	9	F	2	2	5									
	10	Ne	2	2	6									
III	11	Na	2	2	6	1								
	12	Mg	2	2	6	2								
	13	Al	2	2	6	2	1							
	14	Si	2	2	6	2	2							
	15	P	2	2	6	2	3							
	16	S	2	2	6	2	4							
	17	Cl	2	2	6	2	5							
	18	Ar	2	2	6	2	6							
IV	19	K	2	2	6	2	6	—	1					
	20	Ca	2	2	6	2	6	—	2					
	21	Sc	2	2	6	2	6	1	2					
	22	Ti	2	2	6	2	6	2	2					
	23	V	2	2	6	2	6	3	2					
	24	Cr	2	2	6	2	6	5	1					
	25	Mn	2	2	6	2	6	5	2					
	26	Fe	2	2	6	2	6	6	2					
	27	Co	2	2	6	2	6	7	2					
	28	Ni	2	2	6	2	6	8	2					
IV	29	Cu	2	2	6	2	6	10	1					
	30	Zn	2	2	6	2	6	10	2					
	31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1				
	32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2				
	33	As	2	2	6	2	6	10	2	3				
	34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4				
	35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5				
	36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6				

Одиннадцатый электрон Na ( $Z=11$ ) размещается в M-оболочке ( $n=3$ ), занимая наинизшее состояние  $3s$ . Электронная конфигурация имеет вид  $1s^2 2s^2 2p^6 3s$ .  $3s$ -электрон (как и  $2s$ -электрон Li) является валентным электроном, поэтому оптические свойства Na подобны свойствам Li. С  $Z=12$  идет последовательное заполнение M-оболочки. Ar ( $Z=18$ ) оказывается подобным He и Ne: в его наружной оболочке все s- и p-состояния заполнены. Ar является химически инертным и завершает III период Периодической системы.

Девятнадцатый электрон K ( $Z=19$ ) должен был бы занять  $3d$ -состояние в M-оболочке. Однако и в оптическом, и в химическом отношении атом K схож с атомами Li и Na, которые имеют внешний валентный электрон в s-состоянии. Поэтому 19-й валентный электрон K должен также находиться в s-состоянии, но это может быть только s-состояние новой оболочки (M-оболочки), т.е. заполнение N-оболочки для K начинается при незаполненной M-оболочке. Это означает, что в результате взаимодействия электронов состояние  $n=4, l=0$  имеет меньшую энергию, чем состояние  $n=3, l=2$ . Спектроскопические и химические свойства Ca ( $Z=20$ ) показывают, что его 20-й электрон также находится в  $4s$ -состоянии N-оболочки. В последующих элементах происходит заполнение M-оболочки (от Sc ( $Z=21$ ) до Zn ( $Z=30$ )). Далее N-оболочка заполняется до Kr ( $Z=36$ ), у которого опять-таки, как и в случае Ne и Ar, s- и p-состояния наружной оболочки заполнены полностью. Криптоном заканчивается IV период Периодической системы.

Подобные рассуждения применимы и к остальным элементам таблицы Менделеева, однако эти данные можно найти в справочниках. Отметим лишь, что и начальные элементы последующих периодов Rb, Cs, Fr являются щелочными металлами, а их последний электрон находится в s-состоянии. Кроме того, атомы инертных газов (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) занимают в таблице особое положение — в каждом из них s- и p-состояния наружной оболочки полностью заполнены и ими завершаются очередные периоды Периодической системы.

Каждую из двух групп элементов — лантаниды (от лантана ( $Z=57$ ) до лютеция ( $Z=71$ )) и актиниды (от актиния ( $Z=89$ ) до лоуренсия ( $Z=103$ )) — приходит-

367

ся помещать в одну клетку таблицы, так как химические свойства элементов в пределах этих групп очень близки. Это объясняется тем, что для лантанидов заполнение подоболочки  $4f$ , которая может содержать 14 электронов, начинается лишь после того, как полностью заполнятся подоболочки  $5s$ ,  $5p$  и  $6s$ . Поэтому для этих элементов внешняя P-оболочка ( $6s^2$ ) оказывается одинаковой. Аналогично, одинаковой для актинидов является Q-оболочка ( $7s^2$ ).

Таким образом, открытая Менделеевым периодичность в химических свойствах элементов объясняется повторяемостью в структуре внешних оболочек у атомов родственных элементов. Так, инертные газы имеют одинаковые внешние оболочки из 8 электронов (заполненные s- и p-состояния); во внешней оболочке щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) имеется лишь один s-электрон; во внешней оболочке щелочноземельных металлов (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) имеется два s-электрона; галоиды (F, Cl, Br, I, At) имеют внешние оболочки, в которых недостает одного электрона до оболочки инертного газа, и т. д.

### § 229. Рентгеновские спектры

Большую роль в выяснении строения атома, а именно распределения электронов по оболочкам, сыграло излучение, открытое в 1895 г. немецким физиком В. Рентгеном (1845—1923) и названное **рентгеновским**. Наиболее распространенным источником рентгеновского излучения является рентгеновская трубка, в которой сильно ускоренные электрическим полем электроны бомбардируют анод (металлическая мишень из тяжелых металлов, например W или Pt), испытывая на нем резкое торможение. При этом возникает рентгеновское излучение, представляющее собой электромагнитные волны с длиной волны примерно  $10^{-12}$ — $10^{-8}$  м. Волновая природа рентгеновского излучения доказана опытами по его дифракции, рассмотренными в § 182.

Исследование спектрального состава рентгеновского излучения показывает, что

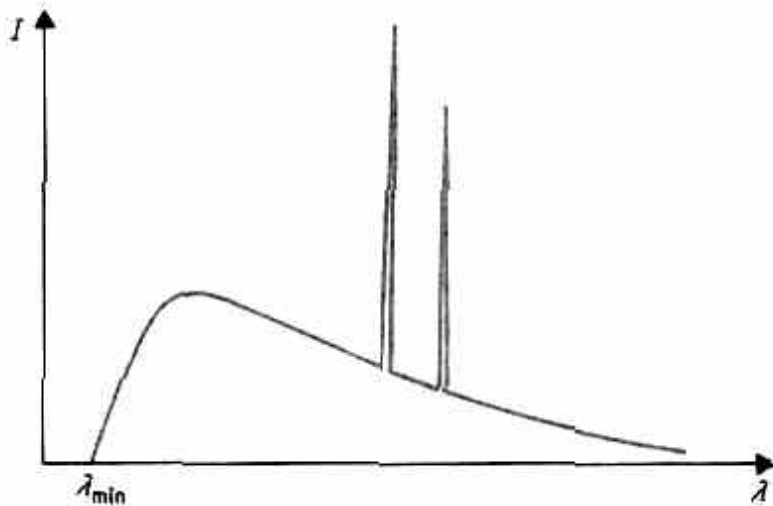


Рис. 306

его спектр имеет сложную структуру (рис. 306) и зависит как от энергии электронов, так и от материала анода. Спектр представляет собой наложение сплошного спектра, ограниченного со стороны коротких длин волн некоторой границей  $\lambda_{\min}$ , называемой **границей сплошного спектра**, и линейчатого спектра — совокупности отдельных линий, появляющихся на фоне сплошного спектра. Исследования показали, что характер сплошного спектра совершенно не зависит от материала анода, а определяется только энергией бомбардирующих анод электронов. Детальное исследование свойств этого излучения показало, что оно испускается бомбардирующими анод электронами в результате их торможения при взаимодействии с атомами мишени. Сплошной рентгеновский спектр поэтому называют **тормозным спектром**. Этот вывод находится в согласии с классической теорией излучения, так как при торможении движущихся зарядов должно действительно возникать излучение со сплошным спектром.

Из классической теории, однако, не вытекает существование коротковолновой границы сплошного спектра. Из опытов следует, что чем больше кинетическая энергия электронов, вызывающих тормозное рентгеновское излучение, тем меньше  $\lambda_{\min}$ . Это обстоятельство, а также наличие самой границы объясняются квантовой теорией. Очевидно, что предельная энергия кванта соответствует такому случаю торможения, при котором вся кинетическая энергия электрона переходит в энер-

368

гию кванта, т. е.

$$E_{\max} = h\nu_{\max} = eU,$$

где  $U$  — разность потенциалов, за счет которой электрону сообщается энергия  $E_{\max}$ ,  $\nu_{\max}$  — частота, соответствующая границе сплошного спектра. Отсюда граничная длина волны

$$\lambda_{\min} = c/\nu_{\max} = ch/(eU) = ch/E_{\max}, \quad (229.1)$$

что полностью соответствует экспериментальным данным. Измеряя границу рентгеновского сплошного спектра, по формуле (229.1) можно определить экспериментальное значение постоянной Планка  $h$ , которое наиболее точно совпадает с современными данными.

При достаточно большой энергии бомбардирующих анод электронов на фоне сплошного спектра появляются отдельные резкие линии — линейчатый спектр, определяемый материалом анода и называемый потому **характеристическим рентгеновским спектром (излучением)**.

По сравнению с оптическими спектрами характеристические рентгеновские спектры элементов совершенно однотипны и состоят из нескольких серий, обозначаемых  $K$ ,  $L$ ,  $M$ ,  $N$  и  $O$ . Каждая серия, в свою очередь, содержит небольшой набор отдельных линий, обозначаемых в порядке убывания

длины волны индексами  $\alpha, \beta, \gamma, \dots$  ( $K_\alpha, K_\beta, K_\gamma, \dots, \lambda_\alpha, \lambda_\beta, \lambda_\gamma, \dots$ ). При переходе от легких элементов к тяжелым структура характеристического спектра не изменяется, лишь весь спектр смещается в сторону коротких волн. Особенность этих спектров заключается в том, что атомы каждого химического элемента, независимо от того, находятся ли они в свободном состоянии или входят в химическое соединение, обладают определенным, присущим только данному элементу линейчатым спектром характеристического излучения. Так, если анод состоит из нескольких элементов, то и характеристическое рентгеновское излучение представляет собой наложение спектров этих элементов.

Рассмотрение структуры и особенностей характеристических рентгеновских спектров приводит к выводу, что их возникновение связано с процессами, происходящими во внутренних, застроенных электронных оболочках атомов, которые имеют сходное строение.

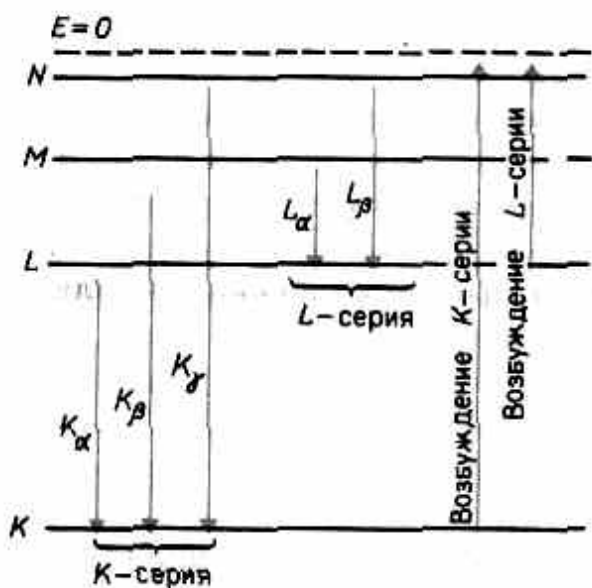


Рис. 307

Разберем механизм возникновения рентгеновских серий, который схематически показан на рис. 307. Предположим, что под влиянием внешнего электрона или высокоэнергетического фотона вырывается один из двух электронов К-оболочки атома. Тогда на его место может перейти электрон с более удаленных от ядра оболочек L, M, N, ... . Такие переходы сопровождаются испусканием рентгеновских квантов и возникновением спектральных линий К-серии:  $K_\alpha$  ( $L \rightarrow K$ ),  $K_\beta$  ( $M \rightarrow K$ ),  $K_\gamma$  ( $N \rightarrow K$ ) и т. д. Самой длинноволновой линией К-серии является линия  $K_\alpha$ . Частоты линий возрастают в ряду  $K_\alpha \rightarrow K_\beta \rightarrow K_\gamma$ , поскольку энергия, высвобождаемая при переходе электрона на К-оболочку с более удаленных оболочек, увеличивается. Наоборот, интенсивности линий в ряду  $K_\alpha \rightarrow K_\beta \rightarrow K_\gamma$  убывают, так как вероятность переходов электронов с L-оболочки на К-оболочку больше, чем с более удаленных оболочек M и N. К-серия сопровождается обязательно другими сериями, так как при испускании ее линий появляются вакансии в оболочках L, M, ..., которые будут заполняться электронами, находящимися на более высоких уровнях.

Аналогично возникают и другие серии, наблюдаемые, впрочем, только для тяжелых элементов. Рассмотренные линии характеристического излучения могут иметь тонкую структуру, поскольку уровни, опре-

Исследуя рентгеновские спектры элементов, английский физик Г. Мозли (1887—1915) установил в 1913г. соотношение, называемое **законом Мозли**:

$\nu = R(Z - \sigma)^2 (1/m^2 - 1/n^2)$ , (229.2) где  $\nu$  — частота, соответствующая данной линии характеристического рентгеновского излучения,  $R$  — постоянная Ридберга,  $\sigma$  — постоянная экранирования,  $m=1, 2, 3, \dots$  (определяет рентгеновскую серию),  $n$  принимает целочисленные значения с  $m+1$  (определяет отдельную линию соответствующей серии). Закон Мозли (229.2) подобен обобщенной формуле Бальмера (209.3) для атома водорода.

Смысл постоянной экранирования заключается в том, что на электрон, совершающий переход, соответствующий некоторой линии, действует не весь заряд ядра  $Ze$ , а заряд  $(Z - \sigma)e$ , ослабленный экранирующим действием других электронов. Например, для  $K_\alpha$ -линии  $\sigma=1$ , и закон Мозли

$$\nu = R (Z - 1)^2 \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right).$$

### §230. Молекулы, химические связи. понятие об энергетических уровнях

Молекула — наименьшая частица вещества, состоящая из одинаковых или различных атомов, соединенных между собой химическими связями, и являющаяся носителем его основных химических и физических свойств. Химические связи обусловлены взаимодействием внешних, валентных электронов атомов. Наиболее часто в молекулах встречается два типа связи: **ионная и ковалентная** (см. § 71).

Ионная связь (например, в молекулах NaCl, KBr) осуществляется электростатическим взаимодействием атомов при переходе электрона одного атома к другому, т. е. при образовании положительного и отрицательного ионов. Ковалентная

связь (например, в молекулах H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>, CO) осуществляется при обобществлении валентных электронов двумя соседними атомами (спины валентных электронов должны быть антипараллельны). Ковалентная связь объясняется на основе принципа неразличимости тождественных частиц (см. § 226), например электронов в молекуле водорода. Неразличимость частиц приводит к специфическому взаимодействию между ними, называемому **обменным взаимодействием**. Это чисто квантовый эффект, не имеющий классического объяснения, но его можно себе представить так, что электрон каждого из атомов молекулы водорода проводит некоторое время у ядра другого атома и, следовательно, осуществляется связь обоих атомов, образующих молекулу. При сближении двух водородных атомов до расстояний порядка борковского радиуса возникает их взаимное притяжение и образуется устойчивая молекула водорода.

Молекула является квантовой системой; она описывается уравнением Шредингера, учитывающим движение электронов в молекуле, колебания атомов молекулы, вращение молекулы. Решение этого уравнения — очень сложная задача, которая обычно разбивается на две: для электронов и ядер.

Энергия изолированной молекулы

$$E \approx E_{эл} + E_{кол} + E_{вращ}, \quad (230.1)$$

где  $E_{эл}$  — энергия движения электронов относительно ядер,  $E_{кол}$  — энергия колебаний ядер (в результате которых периодически изменяется относительное положение ядер),  $E_{вращ}$  — энергия вращения ядер (в результате которых периодически изменяется ориентация молекулы в пространстве). В формуле (230.1) не учтены энергия поступательного движения центра масс молекулы и энергия ядер атомов в молекуле. Первая из них не квантуется, поэтому ее изменения не могут привести к возникновению молекулярного спектра, а вторую можно не учитывать, если не рассматривать сверхтонкую структуру спектральных линий. Отношения

$$E_{эл} : E_{кол} : E_{вращ} = 1 : \sqrt{m/M} : m/M, \quad \text{где } m \text{ —}$$

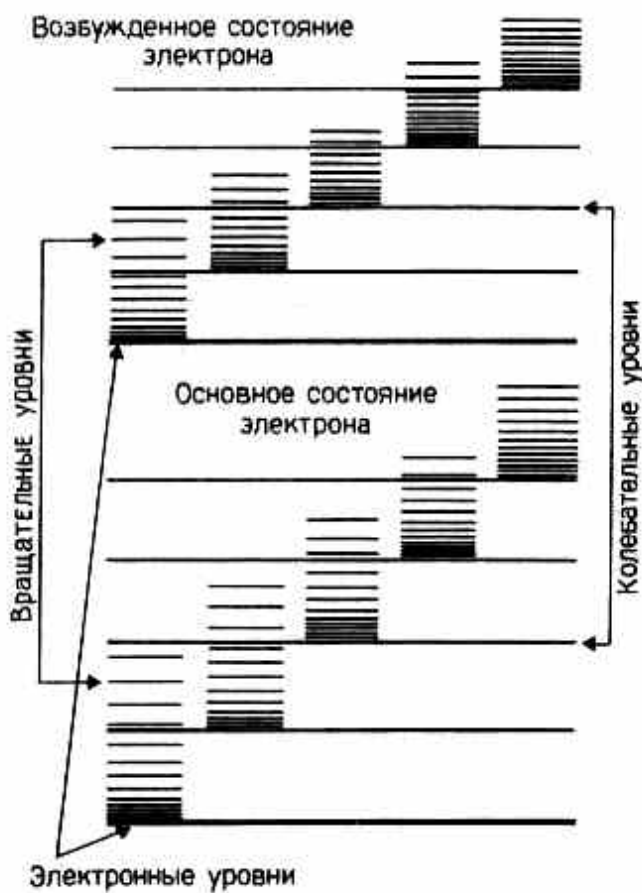


Рис. 308

масса электрона,  $M$  — величина порядка массы ядер атомов в молекуле,  $m/M \approx 10^{-5} - 10^{-3}$ . Поэтому  $E_{эл} \gg E_{кол} \gg E_{вращ}$ . Доказано, что  $E_{эл} \approx 1 - 10$  эВ,  $E_{кол} \approx 10^{-2} - 10^{-1}$  эВ,  $E_{вращ} \approx 10^{-5} - 10^{-3}$  эВ.

Каждая из входящих в выражение (230.1) энергий квантуется (ей соответствует набор дискретных уровней энергии) и определяется квантовыми числами. При переходе из одного энергетического состояния в другое поглощается или испускается энергия  $\Delta E = h\nu$ . При таких переходах одновременно изменяются энергии движения электронов, энергии колебаний и вращения. Из теории и эксперимента следует, что расстояние между вращательными уровнями энергии  $\Delta E_{вращ}$  гораздо меньше расстояния между колебательными уровнями  $\Delta E_{кол}$ , которое, в свою очередь, меньше расстояния между электронными уровнями  $\Delta E_{эл}$ . На рис. 308 схематически представлены уровни энергии двухатомной молекулы (для примера рассмотрены только два электронных уровня — показаны жирными линиями).

Как будет показано в § 231 структура энергетических уровней молекул определяет их спектр излучения, возникающий при квантовых переходах между соответствующими энергетическими уровнями.

### § 231. Молекулярные спектры. Комбинационное рассеяние света

Строение молекул и свойства их энергетических уровней проявляются в **молекулярных спектрах** — спектрах излучения (поглощения), возникающих при квантовых переходах между уровнями энергии молекул. Спектр излучения молекулы определяется структурой ее энергетических уровней и соответствующими правилами отбора (так, например, изменение квантовых чисел, соответствующих как колебательному, так и вращательному движению, должно быть равно  $\pm 1$ ).

Итак, при разных типах переходов между уровнями возникают различные типы молекулярных спектров. Частоты спектральных линий, испускаемых молекулами, могут соответствовать переходам с одного электронного уровня на другой (**электронные спектры**) или с одного колебательного



(вращательного) уровня на другой (**колебательные (вращательные) спектры**). Кроме того, возможны и переходы с одними значениями  $E_{\text{кол}}$  и  $E_{\text{вращ}}$  на уровни, имеющие другие значения всех трех компонентов, в результате чего возникают **электронно-колебательные и колебательно-вращательные спектры**. Поэтому спектр молекул довольно сложный.

Типичные молекулярные спектры — полосатые, представляющие собой совокупность более или менее узких полос в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях. Применяя спектральные приборы высокой разрешающей способности, можно видеть, что полосы представляют собой настолько тесно расположенные линии, что они с трудом разрешаются. Структура молекулярных спектров различна для разных молекул и с увеличением числа атомов в молекуле усложняется (наблюдаются лишь сплошные широкие полосы). Колебательными и вращательными спектрами обладают только многоатомные молекулы, а двухатомные их не имеют. Это объясняется тем, что двухатомные молекулы не имеют дипольных моментов (при колебательных и вращательных переходах отсутствует изменение дипольного момен-

371

та, что является необходимым условием отличия от нуля вероятности перехода).

В 1928 г. советские ученые Г. С. Ландсберг (1890—1957) и Л.И.Мандельштам и одновременно индийские физики Ч. Раман (1888—1970) и К. Кришнан (р. 1911) открыли явление **комбинационного рассеяния света**. Если на вещество (газ, жидкость, прозрачный кристалл) падает строго монохроматический свет, то в спектре рассеянного света помимо несмещенной спектральной линии обнаруживаются новые линии, частоты которых представляют собой суммы или разности частоты  $\nu$  падающего света и частот  $\nu_i$  собственных колебаний (или вращений) молекул рассеивающей среды.

Линии в спектре комбинационного рассеяния с частотами  $\nu - \nu_i$ , меньшими частоты  $\nu$  падающего света, называются **стоксовыми (или красными) спутниками**, линии с частотами  $\nu + \nu_i$ , большими  $\nu$ , — **антистоксовыми (или фиолетовыми) спутниками**. Анализ спектров комбинационного рассеяния приводит к следующим выводам: 1) линии спутников располагаются симметрично по обе стороны от несмещенной линии; 2) частоты  $\nu_i$  не зависят от частоты падающего на вещество света, а определяются только рассеивающим веществом, т. е. характеризуют его состав и структуру; 3) число спутников определяется рассеивающим веществом; 4) интенсивность антистоксовых спутников меньше интенсивности стоксовых и с повышением температуры рассеивающего вещества увеличивается, в то время как интенсивность стоксовых спутников практически от температуры не зависит.

Объяснение закономерностей комбинационного рассеяния света дает квантовая теория. Согласно этой теории, рассеяние света есть процесс, в котором один фотон поглощается и один фотон испускается молекулой. Если энергии фотонов одинаковы, то в рассеянном свете наблюдается несмещенная линия. Однако возможны процессы рассеяния, при которых энергии поглощенного и испущенного фотонов различны. Различие энергий фотонов связано с переходом молекулы из нормального состояния в возбужденное (испущенный фотон будет иметь меньшую частоту — возникает стоксов спутник) либо из возбужденного состояния в нормальное (испущенный фотон будет иметь большую частоту — возникает антистоксов спутник).

Рассеяние света сопровождается переходами молекулы между различными колебательными или вращательными уровнями, в результате чего и возникает ряд симметрично расположенных спутников. Число спутников, таким образом, определяется энергетическим спектром молекул, т. е. зависит только от природы рассеивающего вещества. Так как число возбужденных молекул гораздо меньше, чем число невозбужденных, то интенсивность антистоксовых спутников меньше, чем стоксовых. С повышением температуры число возбужденных молекул растет, в результате чего возрастает и интенсивность антистоксовых спутников.

Молекулярные спектры (в том числе и спектры комбинационного рассеяния света) применяются для исследования строения и свойств молекул, используются в молекулярном спектральном анализе, лазерной спектроскопии, квантовой электронике и т. д.

### § 232. Поглощение, спонтанное и вынужденное излучения

Как отмечалось выше, атомы могут находиться лишь в квантовых состояниях с дискретными значениями энергии  $E_1, E_2, E_3, \dots$ . Ради простоты рассмотрим только два из этих состояний (1 и 2) с энергиями  $E_1$  и  $E_2$ . Если атом находится в основном состоянии 1, то под действием внешнего излучения может осуществиться вынужденный переход в возбужденное состояние 2 (рис. 309, а), приводящий к поглощению излучения. Вероятность подобных переходов пропорциональна плотности излучения, вызывающего эти переходы.

Атом, находясь в возбужденном состоянии 2, может через некоторый промежуток времени спонтанно, без каких-либо внешних воздействий, перейти в состояние с низшей энергией (в нашем случае в основное), отдавая избыточную

372

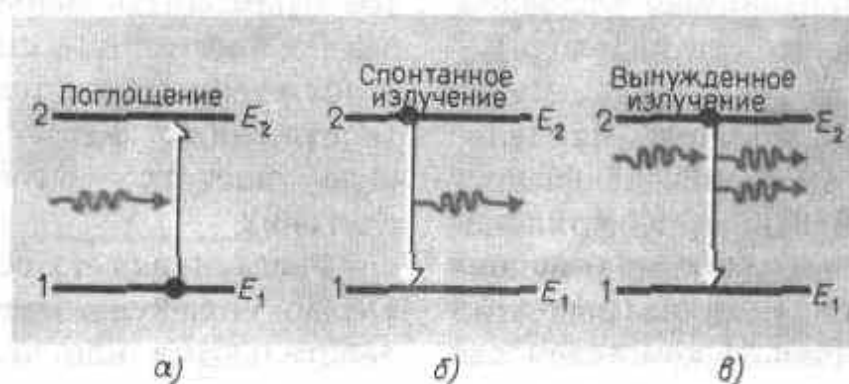


Рис. 309

энергию в виде электромагнитного излучения (испуская фотон с энергией  $h\nu = E_2 - E_1$ ). Процесс испускания фотона возбужденным атомом (возбужденной микросистемой) без каких-либо внешних воздействий называется **спонтанным** (или **самопроизвольным**) **излучением** (рис. 309, б). Чем больше вероятность спонтанных переходов, тем меньше среднее время жизни атома в возбужденном состоянии. Так как спонтанные переходы взаимно не связаны, то спонтанное излучение некогерентно.

В 1916 г. А. Эйнштейн для объяснения наблюдавшегося на опыте термодинамического равновесия между веществом и испускаемым и поглощаемым им излучением постулировал, что помимо поглощения и спонтанного излучения должен существовать третий, качественно иной тип взаимодействия. Если на атом, находящийся в возбужденном состоянии 2, действует внешнее излучение с частотой, удовлетворяющей условию  $h\nu = E_2 - E_1$ , то возникает **вынужденный (индуцированный) переход** в основное состояние 1 с излучением фотона той же энергии  $h\nu = E_2 - E_1$  (рис. 309, в). При подобном переходе происходит излучение атомом фотона *дополнительно* к тому фотону, под действием которого произошел переход. Возникающее в результате таких переходов излучение называется **вынужденным (индуцированным) излучением**. Таким образом, в процесс вынужденного излучения вовлечены два фотона: первичный фотон, вызывающий испускание излучения возбужденным атомом, и вторичный фотон, испущенный атомом. Существенно, что вторичные фотоны *неотличимы* от первичных, являясь *точной их копией*.

В статистической физике известен

**принцип детального равновесия**, согласно которому при термодинамическом равновесии каждому процессу можно сопоставить обратный процесс, причем скорость их протекания одинакова. А. Эйнштейн применил этот принцип и закон сохранения энергии для излучения и поглощения электромагнитных волн в случае черного тела. Из условия, что при равновесии полная вероятность

испускания (спонтанного и вынужденного) фотонов равна вероятности поглощения фотонов той же частоты, Эйнштейн получил выведенную ранее Планком формулу (200.3).

Эйнштейн и Дирак показали, что вынужденное излучение (вторичные фотоны) *тождественно* вынуждающему излучению (первичным фотонам): оно имеет такую же частоту, фазу, поляризацию и направление распространения, как и вынуждающее излучение. Следовательно, вынужденное излучение *строго когерентно* с вынуждающим излучением, т. е. испущенный фотон неотличим от фотона, падающего на атом.

Испущенные фотоны, двигаясь в одном направлении и встречая другие возбужденные атомы, стимулируют дальнейшие индуцированные переходы, и число фотонов растет лавинообразно. Однако наряду с вынужденным излучением возможен и конкурирующий процесс — поглощение. Поэтому для усиления падающего излучения необходимо, чтобы число актов вынужденного излучения фотонов (оно пропорционально заселенности возбужденных состояний) превышало число актов поглощения фотонов (оно пропорционально заселенности основных состояний). В системе атомов, находящейся в термодинамическом равновесии, поглощение падающего излучения будет преобладать над вынужденным, т. е. падаю-

373

щее излучение при прохождении через вещество будет ослабляться.

Чтобы среда усиливала падающее на нее излучение, необходимо создать *неравновесное состояние системы*, при котором число атомов в возбужденных состояниях было бы больше, чем их число в основном состоянии. Такие состояния называются **состояниями с инверсией населенностей**. Процесс создания неравновесного состояния вещества (перевод системы в состояние с инверсией населенностей) называется **накачкой**. Накачку можно осуществить оптическими, электрическими и другими способами.

В средах в инверсном состоянии вынужденное излучение может превысить поглощение, вследствие чего падающий пучок света при прохождении через эти среды будет усиливаться (эти среды называются **активными**). В данном случае явление протекает так, как если бы в законе Бугера  $I = I_0 e^{-\alpha x}$  (см. (187.1)) коэффициент поглощения  $\alpha$ , зависящий, в свою очередь, от интенсивности излучения, стал отрицательным. Активные среды поэтому можно рассматривать в качестве сред с отрицательным коэффициентом поглощения.

Впервые на возможность получения сред, в которых свет может усиливаться за счет вынужденного излучения, указал в 1939 г. советский физик В. А. Фабрикант, экспериментально обнаружив вынужденное излучение паров ртути, возбужденных при электрическом разряде. Открытие явления усиления электромагнитных волн и изобретенный способ их усиления (В. А. Фабрикант, М. М. Вудынский, Ф. А. Бутаева; авторское свидетельство 1951 г.) легли в основу квантовой электроники, разработавшей «чудо XX в.» — квантовые усилители и квантовые генераторы света.

### § 233 Оптические квантовые генераторы (лазеры)

Практически инверсное состояние среды осуществлено в *принципиально новых* источниках излучения — **оптических квантовых генераторах**, или **лазерах** (от первых букв английского названия Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation — усиление света с помощью вынужденного излучения). Лазеры генерируют в видимой, инфракрасной и ближней ультрафиолетовой областях (в оптическом диапазоне). Идея качественно нового принципа усиления и генерации электромагнитных волн, примененная в мазерах (генераторы и усилители, работающие в сантиметровом диапазоне радиоволн) и лазерах, принадлежит советским ученым Н. Г. Басову (р. 1922) и А. М. Прохорову (р. 1916) и американскому физику Ч. Таунсу (р. 1915), удостоенным Нобелевской премии 1964 г.

Важнейшими из существующих типов лазеров являются **твердотельные, газовые, полупроводниковые и жидкостные** (в основу такого деления положен тип активной среды). Более точная классификация учитывает также и методы накачки — оптические, тепловые, химические, электроионизационные и др. Кроме того, необходимо принимать во внимание и режим генерации — непрерывный или импульсный.

Лазер обязательно имеет три основных компонента: 1) *активную среду*, в которой создаются состояния с инверсией населенностей; 2) *систему накачки* (устройство для создания инверсии в активной среде); 3) *оптический резонатор* (устройство, выделяющее в пространство избирательное направление пучка фотонов и формирующее выходящий световой пучок).

Первым твердотельным лазером (1960; США), работающим в видимой области спектра (длина волны излучения 0,6943 мкм), был рубиновый лазер (Т. Мейман (р. 1927)). В нем инверсная населенность уровней осуществляется по трехуровневой схеме, предложенной в 1955 г. Н. Г. Басовым и А. М. Прохоровым. Кристалл рубина представляет собой оксид алюминия  $Al_2O_3$ , в кристаллической решетке которого некоторые из атомов Al замещены трехвалентными ионами  $Cr^{3+}$  (0,03 и 0,05 % ионов хрома соответственно для розового и красного рубина). Для оптической накачки используется импульсная газоразрядная лампа. При интенсивном облучении рубина светом мощной им-

374

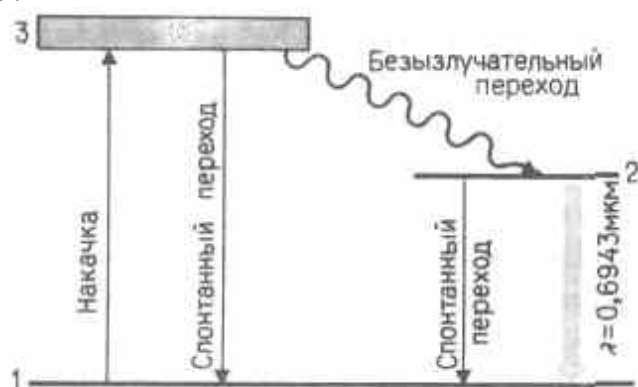


Рис. 310

пульсной лампы атомы хрома переходят с нижнего уровня 1 на уровни широкой полосы 3 (рис. 310). Так как время жизни атомов хрома в возбужденных состояниях мало (меньше  $10^{-7}$  с), то осуществляются либо спонтанные переходы  $3 \rightarrow 1$  (они незначительны), либо наиболее вероятные безызлучательные переходы на уровень 2 (он называется метастабильным) с передачей избытка энергии решетке кристалла рубина. Переход  $2 \rightarrow 1$  запрещен правилами отбора, поэтому длительность возбужденного состояния 2 атомов хрома порядка  $10^{-3}$  с, т.е. примерно на четыре порядка больше, чем для состояния 3. Это приводит к «накоплению» атомов хрома на уровне 2. При достаточной мощности накачки их концентрация на уровне 2 будет гораздо больше, чем на уровне 1, т.е. возникает среда с инверсной населенностью уровня 2.

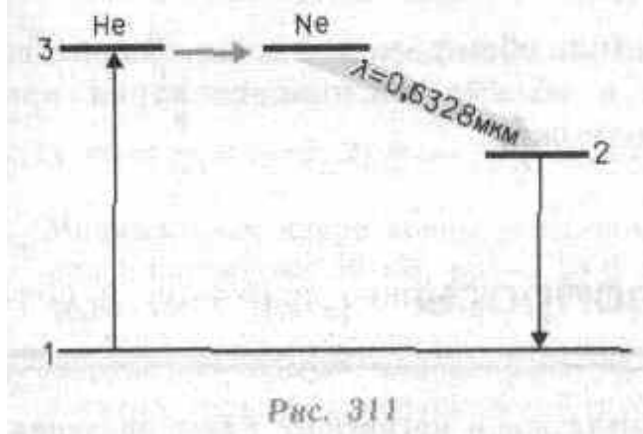
Каждый фотон, случайно родившийся при спонтанных переходах, в принципе может инициировать (порождать) в активной среде множество вынужденных переходов  $2 \rightarrow 1$ , в результате чего появляется целая лавина вторичных фотонов, являющихся копиями первичных. Таким образом и зарождается лазерная генерация. Однако спонтанные переходы носят случайный характер, и спонтанно рождающиеся фотоны испускаются в разных направлениях. Тем самым в самых разных направлениях распространяются и лавины вторичных фотонов. Следовательно, излучение, состоящее из подобных лавин, не может обладать высокими когерентными свойствами.

Для выделения направления лазерной генерации используется принципиально важный элемент лазера — **оптический резонатор**. В простейшем случае им служит пара обращенных друг к другу параллельных (или вогнутых) зеркал на общей оптической оси, между которыми помещается

активная среда (кристалл или кювета с газом). Как правило, зеркала изготавливаются так, что от одного из них излучение полностью отражается, а второе — полупрозрачно. Фотоны, движущиеся под углами к оси кристалла или кюветы, выходят из активной среды через ее боковую поверхность. Те же из фотонов, которые движутся вдоль оси, многократно отразятся от противоположных торцов, каждый раз вызывая вынужденное испускание вторичных фотонов, которые, в свою очередь, вызовут вынужденное излучение, и т. д. Так как фотоны, возникшие при вынужденном излучении, движутся в том же направлении, что и первичные, то поток фотонов, параллельный оси кристалла или кюветы, будет лавинообразно нарастать. Многократно усиленный поток фотонов выходит через полупрозрачное зеркало, создавая строго направленный световой пучок огромной яркости. Таким образом, оптический резонатор «выясняет» направление (вдоль оси) усиливаемого фотонного потока, формируя тем самым лазерное излучение с высокими когерентными свойствами.

Первым газовым лазером непрерывного действия (1961) был лазер на смеси атомов неона и гелия. Газы обладают узкими линиями поглощения, лампы же излучают свет в широком интервале длин волн; следовательно, применять их в качестве накачки невыгодно, так как используется только часть мощности лампы. Поэтому в газовых лазерах инверсная населенность уровней осуществляется электрическим разрядом, возбуждаемым в газах.

В гелий-неоновом лазере накачка происходит в два этапа: гелий служит носителем энергии возбуждения, а лазерное излучение дает неон. Электроны, образующиеся в разряде, при столкновениях возбуждают атомы гелия, которые переходят в возбужденное состояние 3 (рис.311). При столкновениях возбужденных атомов гелия с атомами неона происходит их возбуждение и они переходят на один из верхних уровней неона,



который расположен вблизи соответствующего уровня гелия. Переход атома неона с верхнего уровня 3 на один из нижних уровней 2 приводит к лазерному излучению с  $\lambda=0,6328$  мкм.

Лазерное излучение обладает следующими свойствами:

1. *Временная и пространственная когерентность* (см. § 171). Время когерентности составляет  $10^{-3}$  с, что соответствует длине когерентности порядка  $10^5$  м ( $l_{\text{ког}}=c\tau_{\text{ког}}$ ), т.е. на семь порядков выше, чем для обычных источников света.

2. *Строгая монохроматичность* ( $\Delta\lambda < 10^{-11}$  м).

3. *Большая плотность потока энергии*. Если, например, рубиновый стержень при накачке получил энергию  $W=20$  Дж и высветился за  $10^{-3}$  с, то поток излучения  $\Phi_e=20/10^{-3}$  Дж/с =  $2 \cdot 10^4$  Вт. Фокусируя это излучение на площади  $1 \text{ мм}^2$ , получим плотность потока энергии  $\Phi_e/S=2 \cdot 10^4/10^{-6}$  Вт/м<sup>2</sup>= $2 \cdot 10^{10}$  Вт/м<sup>2</sup>.

4. *Очень малое угловое расхождение в пучке*. Например, при использовании специальной фокусировки луч лазера, направленный с Земли, даст на поверхности Луны световое пятно диаметром примерно 3 км (луч прожектора осветил бы поверхность диаметром примерно 40000 км).

К. п. д. лазеров колеблется в широких пределах — от 0,01 % (для гелий-неонового лазера) до 75 % (для лазера на стекле с неодимом), хотя у большинства лазеров к. п. д. составляет 0,1 — 1 %. Создан мощный CO<sub>2</sub>-лазер непрерывного действия, генерирующий инфракрасное излучение ( $\lambda=10,6$  мкм), к.

п. д. которого (30%) превосходит к. п. д. существующих лазеров, работающих при комнатной температуре.

Необычные свойства лазерного излучения находят в настоящее время широкое применение.

Применение лазеров для обработки, резания и микросварки твердых материалов оказывается экономически более выгодным (например, пробивание калиброванных отверстий в алмазе лазерным лучом сократило время с 24 ч до 6—8 мин). Лазеры применяются для скоростного и точного обнаружения дефектов в изделиях, для тончайших операций (например, луч CO<sub>2</sub>-лазера в качестве бескровного хирургического ножа), для исследования механизма химических реакций и влияния на их ход, для получения сверхчистых веществ. Широко применяется лазерное разделение изотопов, например такого важного в энергетическом отношении элемента, как уран.

Одним из важных применений лазеров является получение и исследование высокотемпературной плазмы. Эта область их применения связана с развитием нового направления — лазерного управляемого термоядерного синтеза.

Лазеры широко применяются в измерительной технике. Лазерные интерферометры (в них источником света служит лазер) используются для сверхточных дистанционных измерений линейных перемещений, коэффициентов преломления среды, давления, температуры. Например, рассмотренный выше гелий-неоновый лазер из-за излучения высокой стабильности, направленности и монохроматичности (полоса частот 1 Гц при частоте  $10^{14}$  Гц) незаменим при юстировочных и нивелировочных работах. Сила лазера «прощупала» поверхность Луны и помогла советским ученым скорректировать ее карту.

Интересное применение лазеры нашли в голографии (см. § 184). Для создания систем голографической памяти с высокой степенью считывания и большой емкостью необходимы газовые лазеры видимого диапазона еще более высокой монохроматичности и направленности излучения.

Очень перспективны и интересны полупроводниковые лазеры, так как они обладают широким рабочим диапазоном (0,7—30 мкм) и возможностью плавной перестройки частоты их излучения. Применения лазеров в настоящее время столь обширны, что даже их перечисление в объеме настоящего курса просто невозможно.