

Физика и химия
поверхности

Книга I

Физика поверхности

В двух томах

Том 1



НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ им. А.А. ЧУЙКО

Физика и химия поверхности

Книга I

Физика поверхности

В двух томах

Том 1

Под редакцией академика НАН Украины
Н.Т. Картеля
и
доктора химических наук, профессора
В.В. Лобанова



НБ ПНУС



799058

КИЕВ

2015

Авторский коллектив:

Горбик П.П., Горелов Б.М., Гребенюк А.Г., Гречко Л.Г.,
Гулько В.М., Картель Н.Т., Козырев Ю.Н., Лерман Л.Б.,
Лобанов В.В., Розенбаум В.М., Семчук А.Ю., Туров В.В.

Ф 48 Физика и химия поверхности. Книга I. Физика поверхности (в 2-х томах) / Под ред. Картеля Н.Т. и Лобанова В.В. – Киев: Институт химии поверхности им. А.А.Чуйко НАН Украины; ООО «НПП «Интерсервис», 2015.
Т.1. – 2015. – 588 с.: ил.

ISBN 978-617-696-302-8

В книге I (в 2-х томах), являющейся первой книгой издания «Физика и химия поверхности», изложены современные представления о физике поверхности в соответствии с паспортом утвержденной ВАК Украины специальности 01.04.18 «физика и химия поверхности». Первый том содержит основные положения квантовой механики, квантовой химии, статистической физики (части I – II), необходимые при изучении свойств объемной фазы твердого тела, чему посвящена часть III. Во втором томе книги (части IV – VIII) непосредственно рассмотрены свойства твердофазной поверхности и определяемые ими явления, протекающие в наночастицах и составленных на их основе наносистемах.

Книга предназначена для аспирантов, преподавателей, научных сотрудников и специалистов, занимающихся фундаментальными и прикладными аспектами поверхности твердого тела, межфазными явлениями, а также исследованиями в области физики, химии и технологии квантово-размерных систем.

Рецензенты:

Остафийчук Б.К. Член-корреспондент НАН Украины, доктор физико-математических наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники Украины, заведующий кафедрой Прикарпатского национального университета имени Василя Стефаника.

Лысенко В.С. Член-корреспондент НАН Украины, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий отделом Института физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины.

Марченко А.А. Член-корреспондент НАН Украины, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий отделом Института физики НАН Украины.

Рекомендовано к печати ученым советом Института химии поверхности им. А.А.Чуйко НАН Украины (протокол № 15 от 11 декабря 2014 г.)

© Прикарпатский национальный университет
© Институт химии поверхности им. А.А.Чуйко НАН Украины, 2015
© Коллектив авторов, 2015
© ООО «НПП «Интерсервис», 2015

НАУКОВА БІБЛІОТЕКА

ІНВ. №

79 90 58

ISBN 978-617-696-302-8

ПРЕДИСЛОВИЕ

Естественный процесс развития любой науки приводит к отпочкованию от нее тех или иных ветвей, которые со временем приобретают относительную автономность, обусловленную разработкой своих методов и подходов. Так, из общей химии выделялись физическая, неорганическая, органическая, коллоидная и т.п. Физическая химия, в свою очередь, предусматривает деление на химическую термодинамику, кинетику, катализ, электрохимию, теорию строения вещества, учение о межфазных явлениях и ряд других важных разделов. Учение о межфазных явлениях рассматривает в основном термодинамические аспекты процессов, происходящих на границе раздела фаз «твердое тело – жидкость», «твердое тело – газ», «жидкость – газ», «жидкость – жидкость». При этом практически не затрагиваются вопросы о химических превращениях, сопровождающих непосредственный контакт фаз различного агрегатного состояния. Все это послужило предпосылкой выделения в самостоятельный раздел физической химии, а затем и самой химии, науки, получившей название «физика и химия поверхности». Значения этой науки все более возрастало по мере достижения более высокой раздробленности твердого вещества. При степени дисперсности, когда доля атомов, выходящих на поверхность частиц, становится соизмеримой с долей атомов объемной фазы, роль физики и химии поверхности становится определяющей при изучении свойств наночастиц и систем на их основе.

Во многих высших учебных заведениях химического профиля существуют кафедры для подготовки специалистов по классическим направлениям химии. Однако, насколько нам известно, напрочь отсутствуют кафедры, специализирующиеся в области физики и химии поверхности, хотя соответствующие специалисты весьма востребованы, особенно в связи с развитием комплекса наук о наносостоянии вещества.

Поэтому учеными Института химии поверхности им. А.А.Чуйко НАН Украины предпринята попытка создания учебного пособия по физике и химии твердофазной поверхности. Отдавая себе отчет в том, что относительно полное изложение материала по данной специальности выливается в учебник в несколько тысяч страниц, было принято решение разбить его на две книги. В первой из них «Физика поверхности», состоящей из двух томов, изложены основные положения, касающиеся физических явлений, происходящих на межфазных границах «твердое тело–газ» и «твердое тело–жидкость», а также рассмотрены особенности взаимодействия электромагнитного излучения с высокодисперсными веществами, т.е. эту книгу можно еще назвать химической физикой поверхности. Вторую книгу учебного пособия под рабочим названием «Химия поверхности» планируется посвятить сугубо химическим превращениям на упомянутых границах и ее можно отнести к физической химии поверхности. Такое построение учебного пособия подчеркивает неразрывную связь физики и химии поверхности.

Сложность науки о поверхности состоит в том, что при экспериментальных измерениях очень трудно вычленить вклад, обусловленный самой поверхностью из общей интенсивности сигнала, дающего представление о значении той или иной физической величины. Для этого приходится разрабатывать специальные методики и подходы. С другой стороны, в теоретических моделях твердого тела само наличие поверхности и нарушение трансляционной симметрии рассматривается как сильное возмущение, требующее специального подхода. Не случайно нобелевский лауреат в области физики Вольфганг Паули «в сердцах» произнес очень меткую фразу: «Объем придуман Богом, а поверхность – порождение дьявола».

Поэтому становится понятным, что подготовка высококвалифицированных исследователей в области физики и химии поверхности требует подхода, интегрирующего

основные положения теории твердого тела, катализа, кинетики гетерофазных реакций, органической, неорганической, физической и квантовой химии, с использованием современных достижений физики и химии.

Предлагаемый вниманию читателя том составлен в соответствии с паспортом специальности «Физика и химия поверхности», утвержденным президиумом ВАК Украины (№ 17-09/1 от 29.01.1998 г. и № 19-09/3 от 26.03.1998 г.). Этот паспорт был в свое время разработан сотрудниками Института химии поверхности НАН Украины и отражал основные направления его научной деятельности, которые постепенно изменялись, что повлекло за собой включение в пособие дополнительного, по сравнению с исходным паспортом, материала. В частности, это относится к главам 2, 5, 9, 11, 24 и 30 – 34.

Книга состоит из трех логически связанных блоков. В первом блоке, включающем части I и II, изложены основные положения квантовой механики, квантовой химии, а также статистической физики. Второй блок (часть III) посвящен описанию физики твердого тела, основные положения которой необходимы для понимания физики поверхности твердого тела. Первый и второй блоки объединены в отдельный, первый том книги. Третий блок (части IV – VIII) оформлен в виде отдельного второго тома книги, в котором описаны свойства поверхности, как таковой, и определяемые ими явления, протекающие в наночастицах и системах на их основе.

Следует сказать несколько слов о стиле изложения материала. Во-первых, необходимо отметить, что авторами его, как уже отмечалось, являются ученые ИХП им. А.А. Чуйко НАН Украины, активно и плодотворно работающие в различных областях физики и химии поверхности, которые основательно знакомы с ее актуальными проблемами. Во-вторых, при написании отдельных частей и глав было стремление к сохранению их автономности, что, однако не всегда возможно. Поэтому по ходу изложения там, где возникала потребность, даны ссылки на части, главы, разделы и подразделы пособия, детализирующие те или иные положения. В-третьих, по мнению научных редакторов, очень важно соблюсти разумные пропорции между строгими математическими выкладками, с одной стороны, и качественными и полуквантитативными – с другой. В тех случаях, когда при обосновании тех или иных вопросов роль исходных положений вполне ясна, используется строгий, квантовомеханически обоснованный подход. В иных случаях, вследствие того, что роль отдельных параметров недостаточно изучена, аксиоматика не совсем обоснована или возникает необходимость привлечения громоздких вычислений, строгий математический анализ заменен рассуждениями общего порядка.

По материалам почти каждой главы пособия (особенно это относится к главам частей I–IV) имеется весьма обширная, ставшая классической, литература, полноценное использование которой при изучении специальности «Физика и химия поверхности» затруднено ввиду ее чрезвычайной перегруженности математическим аппаратом. Тем не менее, ознакомление с соответствующим математическим аппаратом (квантовая механика, квантовая химия, основы статистической физики) чрезвычайно важно для усвоения основных положений физики и химии поверхности.

Обычно о содержании любой книги судят по ее оглавлению. Однако, так как данный труд плод коллективных усилий, то научные редакторы сочли за нужное высказать свое мнение по поводу материала отдельных частей и глав.

В рамках трех блоков пособие разделено на восемь частей. Первая из них посвящена описанию основных положений квантовой механики, так как в дальнейшем при изложении вопросов о свойствах поверхности твердого тела и наносистем там, где это возможно, используется аппарат волновой механики. Часть содержит шесть глав.

В главе I изложен математический аппарат волновой механики, в частности, поданы основные положения теории линейных самосопряженных операторов и аксиоматика квантовой механики. Рассмотрены наиболее часто употребляемые приближенные методы вычислений в квантовой механике. Кратко освещены соотношения между различными типами механики и дано схематическое описание релятивистского уравнения Дирака.

Во второй главе описаны модельные потенциалы, использование которых позволяет получить точные аналитические решения уравнения Шредингера. Ее включение в пособие обусловлено тем, что для многих наносистем очень трудно получить численное решение уравнения Шредингера, однако приближенное описание их свойств возможно с использованием упомянутых рассмотренных потенциалов.

Третья глава посвящена квантовомеханическому описанию теории строения атомов как водородоподобных, допускающих аналитическое описание на основе решения одноэлектронного уравнения Шредингера, так и многоэлектронных с использованием векторной модели.

Весьма обширная четвертая глава затрагивает основные вопросы теории строения молекул и межмолекулярных взаимодействий. Содержание ее весьма важно для трактовки на языке теории химического строения многих явлений, происходящих на поверхности твердого тела в рамках так называемого «супермолекулярного» приближения.

В главе 5 представлены основные приближенные методы квантовохимического расчета электронной и пространственной структуры молекулярных систем, под которыми в «супермолекулярном» приближении можно понимать и адсорбционные комплексы на поверхности твердого тела. Дана иерархия методов учета электронной корреляции в многоэлектронных системах, что весьма важно для правильной интерпретации экспериментальных данных.

Часть заканчивается главой, освещающей основные квантовомеханические закономерности излучения и поглощения электромагнитного излучения атомами, молекулами и кристаллами, т.е. квантовыми системами.

Во второй части систематизированы наиболее важные вопросы статистической физики как классической (глава 7), так и квантовой (глава 8). Усвоение содержания этой части весьма важно для правильного описания и объяснения, измеряемых на эксперименте макроскопических свойств произвольных систем, в том числе «супермолекулярных», задающих адсорбционные комплексы на твердофазной поверхности, исходя из микроскопических свойств частиц, составляющих систему.

В этот блок включена глава 9, посвященная теории активированного комплекса, существенным образом использующая как положения статистической физики, так и представление о многомерной поверхности потенциальной энергии реагирующей системы, расчет которой возможен методами, изложенными в главе 5 первой части.

Часть «Элементы физики твердого тела» открывается весьма обширной главой, описывающей поведение электронов в твердом теле. В ней обсуждена модель свободных электронов в металлах и адаптированный к твердому телу метод сведения N -электронной задачи к решению N одноэлектронных уравнений (метод Хартри–Фока–Рутаана), что позволяет ввести представление о зонной структуре твердого тела и провести ее численный расчет. С использованием положений глав 7 и 8 подробно проанализирована статистика электронов в металлах и полупроводниках. Использовано понятие об элементарных возбуждениях, которое упрощает физическую картину и методы описания широкого круга процессов в твердом теле. С позиции элементарных возбуждений рассмотрены фонон, полярон, экситон, плазмон, дырка, вакансия и магнон.

Следующая глава части посвящена магнетизму твердых тел и дает систематическое описание причин проявления пара- и диамагнетизма, основываясь на квантово-механическом гамильтониане взаимодействия атомов и молекул с внешним магнитным полем. Затронуты основные типы ферро-, антиферро- и ферри-упорядочения магнитных моментов в магнетиках. Освещены причины возникновения доменной структуры вещества.

Общие свойства кристаллических твердых тел, типы, геометрия и симметрия кристаллов изложены в главе 12. В ней также дано представление о наиболее важных простых кристаллических структурах, свойствах, строении и областях применения реальных кристаллов.

Явление сверхпроводимости, проявляющееся в твердых телах, подробно рассмотрено в главе 13. Кратко описана история его открытия, даны критерии деления сверхпроводников на сверхпроводники I и II рода, изложены основные экспериментальные данные, позволившие разработать теорию сверхпроводимости Бардина–Купера–Шифера. Описаны главные свойства высокотемпературных металлоксидных сверхпроводников и проанализированы наиболее важные механизмы сверхпроводимости в них. Глава завершается изложением основных методов получения высокотемпературных сверхпроводников.

Следующая часть, которая посвящена структуре поверхности твердых тел, открывается главой 14 о кристаллографии поверхности. В ней представлены простые решетки Браве, дана их классификация по симметрии и описаны элементы симметрии двумерных решеток. Освещены основные процессы – релаксация и реконструкция, – направленные на уменьшение количества «висячих» связей на свежееобразованной твердотельной поверхности, а также типы структурных дефектов поверхности.

Глава «Методы квантовой механики в теории поверхности» конкретизирует некоторые положения квантовой теории твердого тела в применении к его поверхности. Подробно рассмотрены одномерный и трехмерный варианты модели желе. Дана трактовка элементарным возбуждениям на поверхности твердых тел и их отличиям от аналогичных возмущений в объемной фазе. Это, в частности, относится к поверхностным экситонам, плазмонам и фононам.

Динамика теплового движения поверхностных и приповерхностных атомов рассмотрена в главе 16. В ней также описаны законы дисперсии акустических и оптических колебаний с продольной и поперечной поляризациями, проанализирована равновесная разупорядоченность приповерхностной зоны, даны критерии перехода молекулярно гладких поверхностей в шероховатые в рамках представлений об изменении свободной энергии Гиббса. Представлен критерий Джексона, определяющий условия роста шероховатых поверхностей.

В главе 17 систематизированы основные типы поверхностных состояний, в силу тех или иных причин возникающих на поверхности твердого тела, подчеркнуто, что одна из важных задач теории и эксперимента в физике поверхности твердого тела заключается в установлении связи между микроскопическими параметрами поверхностных состояний и физическими параметрами поверхности, определяемыми непосредственно на опыте. Достаточно внимания в главе уделено выяснению условий формирования области поверхностного заряда и изгиба зон у поверхности, а также связи между ними. Описаны свойства двойного электрического слоя на поверхности кристаллов и поверхностная проводимость.

Строение и свойства поверхности аморфных твердых тел изложены в главе 18, в которой проанализирована роль факторов, способствующих аморфизации, к которым следует отнести размерный, электронный и кристаллохимический, а также особенности

диаграммы состояний компонентов. Подробно рассмотрена функция радиального распределения атомов вблизи поверхности и ее отличия от соответствующей функции объемной фазы. Обсуждаются экспериментальные данные относительно распределения поверхностных гидроксильных групп кремнезема и других оксидов.

Часть «Методы получения твердых тел с заданными поверхностными свойствами» открывается главой, посвященной монокристаллическим материалам (глава 19). Описаны основные методы выращивания кристаллов с указанием недостатков и достоинств, присущих каждому из них. Детализирована техника обработки монокристаллов с целью получения атомарно гладких и чистых поверхностей. Глава завершается обзором физической и химической модификаций поверхности кристаллов.

Следующая глава «Дисперсные материалы» дает критерии классификации дисперсных материалов (по агрегатному состоянию и размерам частиц), описание методов получения наноматериалов, среди которых подробно рассмотрен метод конденсации.

Глава 21 посвящена обзору методов получения наночастиц и наносистем, генетически связанных с дисперсными материалами. Дана их классификация, особое внимание уделено преимуществам и недостаткам каждого из них.

Часть завершается главой 22, в которой изложены основы метода молекулярно-лучевой эпитаксии, который на сегодняшний день является основным при получении квантовых точек с воспроизводимыми свойствами на поверхностях подложек различной химической природы.

Часть «Физические процессы на поверхности твердых тел» открывается главой 23, в которой даны начальные сведения о броуновском движении, что позволяет применить их для описания поверхностной диффузии атомов и молекул на поверхности твердого тела. Усвоение материала этой главы предусматривает достаточно высокий уровень знаний математического анализа. Приведен вывод важной зависимости отношения коэффициентов поверхностной диффузии и диффузии в вязкой среде от отношения амплитуды потенциальной энергии частицы вблизи поверхности к тепловой энергии.

Основные положения главы 23 использованы в следующей главе 24 при рассмотрении так называемых броуновских моторов, теория которых объясняет возникновение направленного движения наночастиц в неравновесных условиях в отсутствие постоянных сил и градиентов концентраций. Изложены схемы функционирования двух подклассов броуновских моторов с флуктуирующей однородной силой и с флуктуирующей потенциальной энергией.

В главе 25 «Электронные явления на поверхности» описаны основные характеристики фотоэффекта, в частности работа выхода электрона из металла, влияние на нее адсорбируемых слоев, а также контактная разность потенциалов.

В главе 26 «Поверхностные группы атомов» проанализированы ориентационные и колебательные состояния адсорбированных молекул и поверхностных групп атомов, проявляющиеся во вращательной структуре линий ИК-спектров. Рассмотрены типы двумерных фазовых переходов, а также колебания адсорбированных молекул и поверхностных групп атомов.

Взаимодействия электронного, атомного, молекулярного и ионного пучков с поверхностью твердого тела детализированы в главах 27 и 28. Подробно проанализирована последовательность процессов, имеющих место при проникновении высокоэнергетических частиц в поверхностные слой и объемную фазу твердотельных образцов. В частности, рассмотрены упругое и неупругое рассеяние электронов, эмиссия Оже-электронов, фотоэлектронная эмиссия, катодолуминесценция, а также электронно-ионная эмиссия и их роль в определении структуры поверхностного слоя. Обращено

внимание на фотоэлектронную спектроскопию и электронную микроскопию при решении ряда важных проблем установления структуры поверхности. Описаны основные методы получения молекулярных и ионных пучков, их использование для исследования строения и свойств твердофазной поверхности с анализом ионизационных потерь энергии частиц облучающего пучка и перезарядки составляющих его ионов. Дана характеристика спектра рассеяния заряженных частиц как отражения тех или иных свойств твердого тела и его поверхности. Затронуты вопросы термической аккомодации и прилипания молекул к поверхности как явления, предшествующие их адсорбции.

В главе 29 дано развернутое описание структурирования поверхности твердых тел, в частности полупроводников, в поле интенсивного лазерного облучения. Подчеркнуто, что процесс образования периодических микро- и наноструктур начинается с формирования периодически промодулированного интерференционного поля в пространстве вблизи поверхности или на самой поверхности. Описаны методы расчета распределения тепла как на самой поверхности полупроводника, так и в зависимости от удаления от нее в глубину объемной фазы, а также интерференционного поля двумерной системы лазеров.

Часть восьмая открывается главой, посвященной теоретическому описанию размерного квантования и квантово-размерных структур. В ней приведена оценка плотности состояний свободных электронов трех-, двух- и одномерных систем для наиболее часто встречающихся случаев законов дисперсии – параболического и линейного. Полученные соотношения для плотности состояний определяются размерностью системы и типом зависимости энергии свободных электронов от волнового числа.

В главе 31 рассмотрены основные типы формирования наноструктур, а именно атомная сборка, самоорганизация и рост на фасетированных поверхностях, дана их характеристика и условия реализации.

В главе 32 изложена специфика квазиульмерных систем, ограниченных по всем направлениям размерами в несколько нанометров, которая определяется, во-первых, особенностями их поведения под влиянием внешних возмущений, а во-вторых, протеканием тех или иных физических процессов в системах, содержащих квантовые точки. К первым, прежде всего, можно отнести особенности спектров поглощения и излучения света квантовыми точками, ко вторым – так называемое явление кулоновской блокады, одноэлектронные процессы и баллистическую проводимость.

В главе 33 показаны энергетическая невыгодность металлического состояния для $1D$ кристаллов при низких температурах и, соответственно, их фазовый переход в диэлектрическое состояние при охлаждении ниже некоторой критической температуры, невозможность одновременного существования различных фаз в одномерных структурах, а также подавление рассеяния $1D$ носителей заряда и обусловленного этим явлением увеличения их подвижности.

В главе 34 детализированы строение и свойства квазидвумерных структур, в частности с иных позиций, по сравнению с изложенными в главе 14, рассмотрены двумерные решетки Браве. Показано, что двумерные кристаллы произвольных размеров, могут быть устойчивыми только при $T = 0 K$. При конечной температуре $T \neq 0 K$ тепловые флуктуации размывают двумерные периодические решетки. Достаточно внимания в главе уделено свойствам графена, описаны его основные характеристики, результаты квантово-химических расчетов и перспективы практического применения.

В восьмой части пособия рассмотрена электродинамика неоднородных сред, в частности дисперсных и гетерогенных систем. Дано определение основным понятиям, относящимися к процессам поглощения и рассеяния электромагнитного излучения дисперсными системами в рамках так называемого электростатического приближения.

Описана одна из оригинальных методик решения обратной задачи, позволяющая по известным характеристикам излучения до и после рассеяния определить многие свойства объекта, на котором произошло рассеяние. Изложена теория Ми, пригодная для детализации отражения, поглощения и рассеяния света сферическим телом, которую с небольшими модификациями можно применить в случае ансамбля малых металлических частиц усложненной формы, находящихся у поверхности твердого тела.

Несмотря на то, что данное пособие адресовано в основном аспирантам, подготовка которых ведется в области физики поверхности по специальности «физика и химия поверхности», оно будет, как мы надеемся, полезным и химикам, специализирующимся в области физики и химии поверхности.

Авторский коллектив хотел бы выразить благодарность сотрудникам издательского отдела ИХП НАН Украины к.х.н. М.И.Теребинской, к.х.н. О.В.Филоненко, А.А.Кравченку, О.И.Ткачук и В.Ф.Кулику за помощь при наборе текста, корректуре рукописи и работе по подготовке большого количества качественных иллюстраций.

Н.Т.Картель, В.В.Лобанов

ЧАСТЬ I

ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ

ГЛАВА 1

ВОЛНОВАЯ МЕХАНИКА

Основы современной квантовой теории были впервые сформулированы одновременно в работах В. Гейзенберга и Э. Шредингера в середине 20-х годов прошлого столетия. Математические аппараты, использованные этими учеными, были различными: описание явлений квантового мира В. Гейзенберга зиждется на матричном исчислении, в то время как в основе подхода Шредингера лежит дифференциальное уравнение, подобное уравнениям классической теории волн. На формулировку Шредингера решающее влияние оказала работа Л. де Бройля, в которой он высказал революционную гипотезу о наличии у материальных частиц волновых свойств.

Как В. Гейзенберг, который не использовал аппарат волновой механики, так и Э. Шредингер, применивший представление о «материальных волнах», выполнили расчеты энергетического спектра атома водорода, результаты которых полностью совпали с экспериментальными данными. Позже В. Паули и Э. Шредингер показали эквивалентность «матричной механики» Гейзенберга и «волновой механики» Шредингера, связь между которыми была со временем установлена «трансформационной теорией» П. Дирака и П. Йордана.

Важность и значение квантовой теории для объяснения строения атомов, молекул и твердых тел была признана присуждением В. Гейзенбергу, Э. Шредингеру и П. Дираку в 1932 г. Нобелевской премии по физике.

1.1. Основные положения квантовой теории излучения

Развитию квантовой механики предшествовало возникновение квантовой теории электромагнитного излучения (ЭМИ). В конце 20-го столетия казалось, что из двух точек зрения на природу ЭМИ – корпускулярной и волновой – окончательно победила волновая в той форме, которую ей придала теория Дж. Максвелла. Опыты Г. Герца с электромагнитными волнами (ЭМВ), установление факта существования давления света П. Лебедевым и другие экспериментальные данные однозначно доказали справедливость максвелловской точки зрения.

В то время как проблемы распространения ЭМИ успешно решались волновой теорией, целый ряд явлений, относящихся к испусканию и поглощению света, не укладывались в рамки волновых представлений.

В 1901 г. М. Планк сформулировал совпадающий с опытом закон распределения энергии в спектре излучения абсолютно черного тела. Этот закон стал исходным пунктом для развития квантовой теории. В его основе лежало допущение о прерывном характере испускания и поглощения ЭМИ веществом конечными порциями – квантами ЭМИ. Энергия такого ЭМИ пропорциональна частоте колебаний ν и может быть выражена следующей формулой:

$$E = h\nu = hc/\lambda, \quad (1.1)$$

где $h = 6,625 \cdot 10^{-27}$ эрг·с – постоянная Планка, c – скорость света и λ – длина волны излучения.

Представление о квантах ЭМИ получило законченную форму после того, как А. Эйнштейн показал необходимость, помимо энергии E , приписать кванту ЭМИ также и импульс \mathbf{p} , абсолютная величина которого равна

$$p = E/c, \quad (1.2)$$

а направление совпадает с направлением распространения ЭМИ.

А. Эйнштейн исходил из специальной теории относительности, согласно которой энергию фотона можно представить в виде

$$E = mc^2. \quad (1.3)$$

Из уравнений (1.1) и (1.3) следует, что импульс фотона равен

$$\mathbf{p} = mc = h \frac{1}{\lambda} \mathbf{k}. \quad (1.4)$$

Величина $\frac{1}{\lambda}$ – волновое число, т.е. число периодов волн монохроматического пучка света, укладываемых в одном сантиметре; \mathbf{k} представляет собой единичный вектор, направление которого задает направление распространения волн.

Необходимость введения единичного вектора \mathbf{k} объясняется тем, что в выражении (1.4) \mathbf{p} является вектором, а величины h и $\frac{1}{\lambda}$ – скалярами. Компоненты вектора \mathbf{k} равны $\cos \alpha, \cos \beta, \cos \gamma$, где α, β, γ – углы, определяющие нормаль к направлению распространения световой волне.

Формулы (1.1) и (1.4) являются основными уравнениями квантовой теории ЭМИ и связывают энергию E и импульс \mathbf{p} кванта ЭМИ с частотой ν и длиной монохроматической волны λ , направление распространения которой определяется вектором \mathbf{k} . Следует обратить внимание на то, что формулы (1.1) и (1.4) справедливы для любой частоты ν ; они столь же справедливы для видимого света, как и для γ -лучей. Именно поэтому вместо кванта света, кванта γ -лучей и т.п. говорят короче «фотон».

Глубокий смысл квантовой теории излучения заключается не в том, что ЭМИ представляется в виде газа, состоящего из частиц с энергией $h\nu$ и импульсом $\mathbf{p} = h \frac{1}{\lambda} \mathbf{k}$ (такое представление полезно ввиду наглядности, но одностороннее), а в том, что обмен энергией и импульсом между микросистемами (электрон, атом, молекула, кристалл и т.п.) и ЭМИ происходит путем порождения одних и уничтожения других квантов света.

На основе развитых представлений А. Эйнштейн в 1905 г. построил количественную теорию фотоэлектрического эффекта, экспериментально установленного Г. Герцем (1887 г.). Суть фотоэффекта состоит в следующем. Когда фотоны поглощаются металлом, их энергия передается электронам металла. Для преодоления электроном силы притяжения, удерживающей его в металле, необходима энергия. Иначе он не в состоянии вырваться из поверхности металла, даже если световой пучок обладает большой интенсивностью. Если отдельный фотон обладает достаточной энергией, он способен выбить из поверхности металла электрон. Когда же энергия фотона больше, чем минимальная энергия, требуемая для высвобождения электрона, избыток энергии фотона переходит в кинетическую энергию испускаемого электрона. Следовательно, кинетичес-

кая энергия испускаемого электрона E_k , равна энергии, поступившей от фотона $h\nu$, минус энергия связи, удерживающей электрон в металле E_{cs} :

$$E_k = h\nu - E_{cs}. \quad (1.5)$$

Экспериментальная проверка теории фотоэффекта Эйнштейна блестяще подтвердила основной вывод о том, что энергия вылетающих электронов зависит только от частоты (но не от интенсивности) падающего ЭМИ, причем фотоэлектроны начинают вылетать тогда, когда частота ЭМИ ν будет превышать некоторое предельное значение

$$\nu > E_{эм\text{И}} / h. \quad (1.6)$$

Согласно волновой теории энергия волнового поля определяется не частотой волн ν , а амплитудами волн, образующих это поле. С другой стороны, не существует общей связи между амплитудой волны и частотой колебаний, которая позволила бы выразить энергию отдельного кванта через амплитуду волны. Если пучок света встречает на своем пути прозрачную пластинку, то часть света от нее отразится, часть пройдет сквозь нее. Из волновой теории следует, что амплитуды падающей, отраженной и прошедшей волн различны. При наличии связи между энергией квантов E и амплитудами волн следует заключить, что энергия квантов в этих трех пучках различная. Но, согласно (1.1), нельзя изменить энергию кванта E , не изменив частоты; «часть кванта» всегда «окрашена» иначе, нежели исходный квант.

Поэтому предположение о зависимости энергии кванта от амплитуды ведет к тому, что «цвет» падающего, отраженного и проходящего пучка должен бы оказаться различным, чего на самом деле при прохождении ЭМИ через прозрачное тело, конечно, не наблюдается.

Несостоятельно также допущение, что квант света представляет собой частицу, находящуюся где-то в пространстве, нечто вроде «поплавка» на волне.

Квант света по самому определению (1.1) и (1.4) ассоциируется с монохроматической плоской волной. Такая волна представляет собой чисто периодический процесс, бесконечный как в пространстве, так и во времени. Предположение, что квант где-то находится, противоречит совершенной периодичности волны; синусоидальная волна, будучи как-то деформированной, уже не есть одна синусоидальная волна, а есть суперпозиция различных синусоидальных волн.

Таким образом, приняв справедливость формул (1.1) и (1.4), необходимо согласиться с недостаточностью классических понятий для описания явлений атомного мира. ЭМИ имеет двойственную природу и обладает как волновыми, так и корпускулярными свойствами.

1.2. Волны де Бройля

Двойственная природа ЭМИ натолкнула де Бройля на мысль о том, нельзя ли распространить законы квантовой теории света на движение материальных частиц.

Де Бройль предположил, что с движением материальной частицы связан некий волновой процесс; соотношение между длиной волны и импульсом частицы определяется таким же уравнением, как и (1.4), т.е.

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} = h\mathbf{k} / \lambda, \quad (1.7)$$

где m – масса частицы, \mathbf{v} – ее скорость.

Таким образом, длина де Бройлевской волны может быть определена соотношением

$$\lambda = h / mv. \quad (1.8)$$

Именно со свободно движущейся частицей, имеющей энергию E и импульс \mathbf{p} , де Бройль связал плоскую волну

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = C \exp[i(2\pi vt - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})], \quad (1.9)$$

где \mathbf{r} – радиус-вектор произвольной точки пространства, t – время. Частота этой волны ν и ее волновой вектор \mathbf{k} связаны с энергией и импульсом частицы теми же уравнениями (1.1) и (1.4), которые справедливы для квантов ЭМИ.

При подстановке в (1.9) ν и \mathbf{k} из (1.1) и (1.4) соответственно получается новое выражение для волн де Бройля, в котором в явном виде установлена связь частоты и длины волны с корпускулярными величинами – энергией частицы E и ее импульсом \mathbf{p} :

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = C \exp[i2\pi(Et - \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) / h]. \quad (1.10)$$

О реальности этих волн можно сделать заключение из экспериментов, проведенных К. Девисоном и Л. Джермером (1927 г.), которые изучали дифракцию электронов при отражении от поверхности кристалла никеля. Независимо от них Дж. Томсон исследовал дифракцию электронов (1928 г.), применяя в качестве дифракционной решетки тонкие металлические листочки. В этих экспериментах показано наличие дифракционных свойств у электронов при их отражении от кристалла и прохождении через листочки металла.

В дальнейшем О. Штерн и И. Эстерман проверили формулу де Бройля (1.8) в экспериментах по отражению атомов He и молекул H_2 от кристаллов LiF. В этих опытах подтвердилась применимость формулы де Бройля к указанным сложным частицам. Дифракционные явления имеют место и для потока нейтронов.

Все эти экспериментально установленные факты с полной очевидностью показывают, что волновыми свойствами обладают все частицы, независимо от их природы и строения, а формула (1.8) де Бройля, связывающая импульс частицы с длиной волны, имеет всеобщую значимость.

1.3. Соотношения неопределенностей

Волновое и корпускулярное представления о материи различны и даже противоречивы; они могут быть действительными только в известных предельных случаях и имеют определенные границы применения, которые задаются соотношениями неопределенностей или соотношениями неточностей.

Прежде всего, отметим, что причина затруднений при учете корпускулярно-волнового дуализма состоит в том, что для построения теории процессов, происходящих в системах атомных размеров, заимствованные из классической механики понятия «скорости», «положения» и т.д. неприменимы. Классическая механика принимает, что положение и скорость частицы в некоторый момент времени принципиально можно определить с любой желаемой точностью. Влияние же различных факторов, искажающих результаты измерения, всегда можно учесть и впоследствии исключить.

Для движения микрочастиц применение этого положения классической механики будет совершенно ошибочным. В системах, состоящих из микрочастиц, точность определения положения и скорости имеет принципиально известные пределы. Эти пределы

определяются соотношениями неопределенностей, установленными Гейзенбергом (1927 г.). Согласно этим соотношениям, если измерение положения микрочастицы дает значение координаты q с точностью Δq (т.е. если из измерения можно заключить, что возможные значения координат микрочастицы лежат между q и $q + \Delta q$), то принципиально невозможно определить ее импульс $p = mv$ с точностью, $\Delta p \sim h / \Delta q$, где $h = h / 2\pi$ – постоянная Дирака.

Таким образом, произведение неопределенностей значений двух сопряженных переменных q и p по порядку величины должно быть не меньше h :

$$\Delta q \cdot \Delta p \geq h. \quad (1.11)$$

Это соотношение неопределенностей применимо к каждой степени свободы в отдельности:

$$\begin{aligned} \Delta x \cdot \Delta p_x &\geq h, \\ \Delta y \cdot \Delta p_y &\geq h, \\ \Delta z \cdot \Delta p_z &\geq h. \end{aligned} \quad (1.12)$$

Итак, согласно соотношениям (1.12) принципиально невозможно точно определить одну из соответствующих (или сопряженных) переменных (q и p), не потеряв в то же время всех сведений о другой из них. В лучшем случае, при одинаковой точности одновременного измерения значений переменных q и p , произведение неточностей Δq и Δp не может быть меньше h .

Соотношения (1.12) дают границы, в пределах которых могут быть применимы понятия корпускулярной теории. Таким образом, выходящее за пределы соотношения неопределенностей (1.12) употребление терминов «положение» и «скорость» системы бессодержательно. Произведение $\Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z \geq h^3$ фактически является ограниченным объемом фазового пространства (фазовая ячейка), внутри которого понятия классической механики не имеют смысла. В пределах фазовой ячейки, объемом h^3 , проявляется волновая природа микрочастиц.

Соотношения неопределенности Гейзенберга применимы также и к общему случаю квантовых систем, которые описываются физическими величинами (динамическими переменными), канонически сопряженными друг с другом (в смысле Гамильтона). Наряду с q и p , к их числу относятся также компоненты вектора момента количества движения M_x, M_y, M_z и углы их поворота φ в плоскостях YOZ, XOZ, XOY соответственно, энергия частицы E и момент времени t , в который она измеряется и т.д. Для этих сопряженных переменных соотношения неопределенностей будут иметь следующий вид:

$$\Delta \varphi \cdot \Delta M_x \geq h, \quad \Delta \varphi \cdot \Delta M_y \geq h, \quad \Delta \varphi \cdot \Delta M_z \geq h, \quad (1.13)$$

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq h, \quad (1.14)$$

где $\Delta \varphi, \Delta M_x, \Delta M_y, \Delta M_z, \Delta E$ и Δt – неопределенности в определении значений угла поворота, проекций момента количества движения на оси декартовой системы координат, энергии и времени соответственно. Согласно выражению (1.14), определение энергии с точностью до ΔE должно занять интервал времени, равный, по меньшей мере, $\Delta t \sim h / \Delta E$.

Так как положение и импульс микрочастицы определяется с известной точностью Δq и Δp , то для описания системы в этой ограниченной области изменения переменных требуется функция, обладающая некоторыми особыми свойствами. Если предположить, что здесь проявляется волновая природа материи, то одной из возможных функций, удовлетворительно описывающих микросистему, может быть волновая функция. Следует отметить, что для нахождения таких функций вовсе не обязательно исходить из волновой природы системы, к таким функциям относятся все, так называемые «регулярные» функции. В предположении, что координаты микрочастицы определяются посредством волновой функции, ее абсолютное значение должно отличаться от нуля в очень малой области, приблизительно равной Δq . Такая волновая функция не может выражать гармоническую волну с определенным значением длины волны λ , ибо она была бы безгранична. Следовательно, волновая функция должна быть построена наложением гармонических волн, которые при интерференции усиливают друг друга в небольшой области Δq , а вне этой области повсюду погашаются. В результате образуется так называемый «волновой пакет».

В университетских курсах квантовой механики показано, что скорость волнового пакета соответствует скорости частицы; однако вследствие того, что в диспергирующей среде этот пакет постепенно рассеивается (распространяется во все стороны), скорость частицы нельзя определить точно. В таких условиях положение частицы можно определить только с некоторой вероятностью, исходя из волновой функции. Так, вероятность того, что в момент времени t частица находится в данной точке, пропорциональна квадрату амплитуды результирующей волны в этой точке.

Возвращаясь к сущности соотношений неопределенностей, заметим, что они ограничивают применение понятий и закономерностей, свойственных макроскопическим системам, к микроскопическим. Однако эти соотношения не ограничивают возможности человеческого познания. Указывая на неприменимость законов классической механики к микрообъектам, эти соотношения выявляют специфические закономерности микромеханики и тем самым дают возможность научного познания в области, недоступной для механики Ньютона.

1.4. Математический аппарат квантовой механики

Оказалось, что созданная ранее до появления квантовой теории математическая теория операторов в так называемом гильбертовом пространстве идеально подходит для описания явлений квантового мира.

1.4.1. Линейные операторы. Если при помощи определенного правила из функции одной или нескольких переменных $u(x_1, x_2, x_3, \dots)$ получается другая функция $v(x_1, x_2, x_3, \dots)$ тех же или других переменных, то этот процесс называется «операцией». Она выражается следующим образом:

$$\hat{F}u = v, \quad (1.15)$$

где \hat{F} – символ оператора, u – первая функция, на которую действует оператор \hat{F} , v – функция, полученная в результате операции.

Примером распространенных операторов, применяемых к функции $f(x)$ от независимой переменной x , являются умножение функции $f(x)$ на эту переменную x и дифференцирование по переменной x :

$$\hat{A}f(x) = xf(x), \quad (1.16 a)$$

где \hat{A} – оператор умножения на x , $\hat{B} = \frac{d}{dx}$ – оператор дифференцирования по x .

Объектами операторов могут быть функции от одной или нескольких переменных. Задавая оператор, необходимо учесть, к функциям от каких переменных он применяется. Например, функцию двух независимых переменных $f(x, y)$ можно продифференцировать по одной из них:

$$\hat{B}f(x, y) = \frac{\partial}{\partial x} f(x, y).$$

Ясно, что здесь $\hat{B} = \frac{\partial}{\partial x}$ является оператором дифференцирования только по x .

Независимые переменные могут быть непрерывными или дискретными (прерывными). В квантовой механике они всегда считаются вещественными. Функции же, к которым применяются операторы, в общем случае могут быть комплексными.

В квантовой механике используются только линейные операторы, т.е. операторы, удовлетворяющие следующим условиям:

$$\hat{F}[f_1(x) + f_2(x)] = \hat{F}f_1(x) + \hat{F}f_2(x), \quad (1.17 a)$$

$$\hat{F}[cf(x)] = c\hat{F}f(x), \quad (1.17 б)$$

где $f_1(x)$ и $f_2(x)$ – произвольные функции, c – произвольная постоянная.

Если \hat{A} и \hat{B} линейные операторы, то линейная комбинация и произведение этих операторов, т.е.

$$\hat{S} = c_1\hat{A} + c_2\hat{B}, \quad (1.18 a)$$

$$\hat{P} = c\hat{A}\hat{B}, \quad (1.18 б)$$

также будут линейными операторами. В выражениях (1.18 a) и (1.18 б) c_1 , c_2 и c – произвольные постоянные.

Если в уравнении $\hat{A}f(x) = 0$, в котором \hat{A} – линейный оператор, а функции $f_1(x)$ и $f_2(x)$ – решения этого уравнения, т.е. $\hat{A}f_1(x) = 0$ и $\hat{A}f_2(x) = 0$, то

$$\hat{A}[c_1f_1(x) + c_2f_2(x)] = c_1\hat{A}f_1(x) + c_2\hat{A}f_2(x) = 0. \quad (1.19)$$

Следовательно, линейная комбинация частных решений уравнений, содержащих линейные операторы, также будет его решением.

В качестве примера действия нелинейного оператора можно привести операцию извлечения квадратного корня из линейной комбинации двух функций. Понятно, что

$$\sqrt{c_1f_1 + c_2f_2} \neq \sqrt{c_1f_1} + \sqrt{c_2f_2}.$$

Важнейшим линейным оператором, который часто встречается в физике, в частности в квантовой механике, является оператор Лапласа. Он обозначается либо символом ∇^2 (набла в квадрате), либо символом Δ (дельта) и определяется выражением

$$\nabla^2 f(x, y, z) = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}. \quad (1.20)$$

Отметим некоторые важнейшие свойства операторов, в том числе линейных операторов. Действие линейной комбинации двух операторов \hat{A} и \hat{B} (1.18 а) на функцию $f(x)$ может быть определено следующим образом:

$$\hat{S}f(x) = (c_1\hat{A} + c_2\hat{B})f(x) = c_1\hat{A}f(x) + c_2\hat{B}f(x). \quad (1.21)$$

Произведение операторов (1.18 б), применимое к функции $f(x)$, определяется равенством

$$\hat{P}f(x) = c\hat{A}\hat{B}f(x) = c\hat{A}\cdot[\hat{B}f(x)]. \quad (1.22)$$

В общем случае порядок расположения операторов имеет существенное значение. В выражении (1.22) функция $f(x)$ сначала подвергается действию оператора \hat{B} , а затем к полученному оператору применяется оператор \hat{A} . Например, если \hat{A} – оператор умножения $f(x)$ на x , а $\hat{B} = \frac{d}{dx}$, то

$$\hat{A}\hat{B}f(x) = x\frac{df(x)}{dx} \quad \text{и} \quad \hat{B}\hat{A}f(x) = f(x) + x\frac{df(x)}{dx}. \quad (1.23)$$

Как видно из этих примеров, $\hat{A}\hat{B}f(x)$ и $\hat{B}\hat{A}f(x)$ существенно отличаются между собой. Операторы, обладающие такими свойствами, называются некоммутирующими. В этом случае разность $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ называется коммутатором операторов \hat{A} и \hat{B} . Если же операторы \hat{A} и \hat{B} таковы, что $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$, то они обладают свойством коммутативности и в этом случае говорят, что они коммутируют.

В том случае, когда последовательность применения двух операторов к функции $f(x)$ не приводит к изменению этой функции, то эти операторы называют обратными друг другу. Оператор, обратный данному оператору \hat{A} , обозначается \hat{A}^{-1} ; их произведение можно представить так:

$$\hat{A}\hat{A}^{-1} = \hat{A}^{-1}\hat{A} = I, \quad (1.24)$$

где I – оператор идентичности или единичный оператор.

Последовательное применение одного и того же оператора, скажем оператора \hat{A} , обозначается через \hat{A}^n , где n показывает, сколько раз применен данный оператор \hat{A} . В этом отношении важным примером является оператор дифференцирования $\hat{A} = \frac{d}{dx}$. Ясно,

что $\hat{A}^2 = \frac{d^2}{dx^2}$ и вообще $\hat{A}^n = \frac{d^n}{dx^n}$.

1.4.2. Самосопряженные операторы. Главный интерес для квантовой механики представляют линейные операторы, относящиеся к классу самосопряженных или эрмитовских операторов. Линейный оператор \hat{F} называется самосопряженным, если он удовлетворяет следующему условию:

$$\int \dots \int u^* \hat{F} v dx_1 dx_2 \dots dx_n = \int \dots \int v \hat{F}^* u^* dx_1 dx_2 \dots dx_n, \quad (1.25)$$

или в сокращенном виде

$$\int \dots \int u^* \hat{F} v d\tau = \int \dots \int v \hat{F}^* u^* d\tau, \quad (1.26)$$

где u и v – функции координат x_1, x_2, \dots, x_n . Пространство с такими обобщенными координатами принято называть пространством конфигураций системы, а $d\tau = dx_1 dx_2 \dots dx_n$ – элементом объема конфигурационного пространства. Для одной частицы $d\tau$ совпадает с элементом объема dV обычного трехмерного пространства. Величина \hat{F}^* обозначает оператор, комплексно сопряженный с оператором \hat{F} . Смысл оператора \hat{F}^* состоит в том, что если $\hat{F}u = v$, то $\hat{F}^*u^* = v^*$. Пределы в (1.26) зависят от класса рассматриваемых функций.

Для квантовой механики самосопряженные операторы важны тем, что, как будет показано ниже, им отвечают действительные (не мнимые и не комплексные) значения физических величин.

Легко показать, что линейные комбинации самосопряженных операторов также будут самосопряженными. Однако их произведения, в общем случае, не будут самосопряженными операторами. Если \hat{A} и \hat{B} – самосопряженные операторы, то их произведение $\hat{A}\hat{B}$ может быть самосопряженным только в том случае, если они обладают свойством коммутативности, т.е. $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$. Так как всякий оператор коммутирует сам с собой, то самосопряженный оператор любой степени, $\hat{A}\hat{A}\dots\hat{A} = \hat{A}^n$ также является самосопряженным.

1.4.3. Регулярные функции. В квантовой механике особая роль отводится так называемым регулярным функциям, удовлетворяющим стандартным условиям. Такие функции должны обладать свойством однозначности, конечности, непрерывности и дифференцируемости во всей области изменения независимых переменных, включая и бесконечность. Кроме того, если Ψ представляет собой регулярную функцию, а Ψ^* – ее комплексно сопряженную, то требуется, чтобы интеграл $\int \Psi \Psi^* d\tau = C$ имел конечное значение, т.е. функция должна быть квадратично интегрируемая.

Если в выражениях (1.25) и (1.26) функции u и v регулярные функции, то их интегрирование возможно по всему пространству конфигураций. В тех случаях, когда независимые переменные представляют собой декартовы координаты, интегрирование проводится от $-\infty$ до $+\infty$.

1.4.4. Собственные функции и собственные значения. Если в результате применения оператора \hat{L} к функции f , принадлежащей к классу регулярных функций, получается та же самая функция, умноженная на некоторое число λ , т.е.

$$\hat{L}f = \lambda f, \quad (1.27)$$

то все члены указанного класса функций, подчиняющихся этому правилу, называются собственными функциями оператора \hat{L} , а различные возможные значения λ , соответствующие собственным функциям, будут собственными значениями этого оператора.

Совокупность собственных значений оператора носит название его спектра. Собственные значения в определенных пределах могут быть прерывными (дискретными) и непрерывными; тогда говорят о дискретных и сплошных спектрах.

Докажем важное свойство самосопряженных операторов, состоящее в том, что собственные значения самосопряженных операторов всегда являются действительными. Пусть \hat{A} – самосопряженный оператор, а Ψ – регулярная функция. Согласно (1.27) получаем

$$\hat{A}\Psi = \lambda\Psi, \quad (1.28 a)$$

$$\hat{A}^*\Psi^* = \lambda^*\Psi^*. \quad (1.28 б)$$

Последнее уравнение комплексно-сопряжено с уравнением (1.28 a). Умножая слева обе части уравнения (1.28 a) на Ψ^* , а обе части уравнения (1.28 б) также слева на Ψ и интегрируя полученные равенства по всему пространству конфигураций, имеем

$$\int \Psi^* \hat{A}\Psi d\tau = \lambda \int \Psi^* \Psi d\tau,$$

$$\int \Psi (\hat{A}^*\Psi^*) d\tau = \lambda^* \int \Psi \Psi^* d\tau = \lambda^* \int \Psi^* \Psi d\tau.$$

Так как \hat{A} – самосопряженный оператор, то согласно условию самосопряженности (1.26) левые части последних выражений равны между собой, т.е.

$$\int \Psi^* (\hat{A}\Psi) d\tau = \int \Psi (\hat{A}^*\Psi^*) d\tau$$

и, следовательно,

$$\lambda = \lambda^*. \quad (1.29)$$

Последнее равенство может быть выполнено только при условии, если λ^* является действительным числом. Так доказывается свойство вещественности (действительности) собственных значений самосопряженных операторов, которое имеет существенное значение для квантовой механики.

1.4.5. Нормировка и ортогональность собственных функций. Если функция $f_i(x)$ в некотором интервале $[a, b]$ изменения переменной удовлетворяет условию

$$\int_b^a f_i^*(x) f_i(x) dx = 1, \quad (1.30)$$

то она называется нормированной в этом интервале. Если же две произвольные функции $f_1(x)$ и $f_2(x)$ удовлетворяют уравнению

$$\int_b^a f_1^*(x) f_2(x) dx = 0, \quad (1.31)$$

то в интервале $[a, b]$ эти функции называются взаимно ортогональными. Для функций, применяемых в квантовой механике, (регулярных функций) условия нормировки и ортогональности могут быть представлены в следующем виде:

$$\int \Psi_i^* \Psi_i d\tau = 1, \quad (1.32)$$

$$\int \Psi_i^* \Psi_j d\tau = 0, \quad i \neq j. \quad (1.33)$$

Здесь интеграл распространяется на все пространство конфигураций. Эти условия нормировки (или нормальности) и ортогональности можно записать одной формулой

$$\int \Psi_i^* \Psi_j d\tau = \delta_{ij}, \quad (1.34)$$

где δ_{ij} – так называемый символ Кронекера, который, по определению, равен

$$\delta_{ij} = 1 \quad \text{при } i = j \quad \text{и} \quad \delta_{ij} = 0 \quad \text{при } i \neq j. \quad (1.35)$$

Так как регулярные собственные функции квадратично интегрируемые, то они могут быть нормированы путем умножения или деления на постоянную величину (на нормирующий множитель). Пусть f – квадратично интегрируемая собственная функция уравнения (1.27), т.е.

$$\int f^* f d\tau = C, \quad (1.36)$$

где C – конечная величина. Тогда очевидно, что нормирующим множителем будет $(\sqrt{C})^{-1}$ и, следовательно, нормированная собственная функция имеет вид

$$f' = f / \sqrt{C} \quad (1.37)$$

и также является решением уравнения (1.27).

Можно показать, что собственные функции любого самосопряженного оператора, принадлежащие различным собственным значениям, ортогональны между собой во всем интервале изменения переменных.

Пусть \hat{F} – самосопряженный оператор, а Ψ_i и Ψ_j – собственные функции. По определению (1.27)

$$\hat{F}\Psi_i = \lambda_i \Psi_i, \quad \hat{F}\Psi_j = \lambda_j \Psi_j, \quad (1.38)$$

где λ_i и λ_j – собственные значения; предполагается, что $\lambda_i \neq \lambda_j$. Уравнение, комплексно-сопряженное со вторым из уравнений (1.38), представляется в виде

$$\hat{F}^*\Psi_j^* = \lambda_j^*\Psi_j^*. \quad (1.39)$$

Умножим первое из уравнений (1.38) слева на Ψ_j^* , а уравнение (1.39) также слева на Ψ_i и результаты умножения проинтегрируем по всему пространству конфигураций:

$$\int \Psi_j^* \hat{F}\Psi_i d\tau = \lambda_i \int \Psi_j^* \Psi_i d\tau, \quad (1.40)$$

$$\int \Psi_i \hat{F}^*\Psi_j^* d\tau = \lambda_j^* \int \Psi_i \Psi_j^* d\tau. \quad (1.41)$$

Так как \hat{F} – самосопряженный оператор, то по условию (1.26)

$$\int \Psi_j^* \hat{F}\Psi_i d\tau = \int \Psi_i \hat{F}^*\Psi_j^* d\tau, \quad (1.42)$$

и, следовательно,

$$\lambda_i \int \Psi_j^* \Psi_i d\tau = \lambda_j^* \int \Psi_i \Psi_j^* d\tau = \lambda_j^* \int \Psi_j^* \Psi_i d\tau. \quad (1.43)$$

Выше было показано, что собственные значения самосопряженных операторов всегда действительны, т.е. $\lambda_j^* = \lambda_j$, следовательно, уравнение (1.43) можно представить в виде

$$(\lambda_i - \lambda_j) \int \Psi_j^* \Psi_i d\tau = 0. \quad (1.44)$$

Так как по условию $\lambda_i \neq \lambda_j$, то отсюда следует

$$\int \Psi_j^* \Psi_i d\tau = 0, \quad (\lambda_i \neq \lambda_j), \quad (1.45)$$

что и требовалось доказать.

Одному собственному значению оператора может отвечать либо одна, либо несколько линейно независимых функций; вообще говоря, для данного собственного значения λ это зависит от количества линейных независимых решений уравнения $\hat{F}\Psi = \lambda\Psi$. Если одному и тому же собственному значению оператора соответствует несколько линейно независимых собственных функций, то в таком случае функции называются вырожденными; число функций называется кратностью вырождения. В таких случаях говорят о двукратном, трехкратном и т.д. вырождении.

Собственные функции, соответствующие одному собственному значению (т.е. в случае вырождения), вообще говоря, не обязательно должны быть ортогональными, так как в этом случае $\lambda_i = \lambda_j$ и по уравнению (1.44)

$$\int \Psi_j^* \Psi_i d\tau \neq 0. \quad (1.46)$$

Оказывается, что вырожденные функции легко ортогонализировать, построив из них линейные комбинации подбором соответствующих коэффициентов.

1.4.6. Разложение по ортогональным собственным функциям. Важное свойство ортогональных функций состоит в том, что любая произвольная регулярная функция может быть разложена в ряд по ортогональным функциям, составляющим полную систему. Пусть Ψ – произвольная регулярная функция, а $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_n$ – полная система ортогональных функций; тогда

$$\Psi = \sum_j c_j \psi_j, \quad (1.47)$$

где $c_1, c_2, c_3, \dots, c_n$ – постоянные коэффициенты разложения. Следует отметить, что в разложении (1.47) функция Ψ определяется в той же области переменных, что и собственные функции ψ_i . Ортогональность собственных функций ψ_i позволяет определить коэффициенты c_i и, следовательно, построить ряд из этих функций. Умножив обе части выражения (1.47) на ψ_i^* и проинтегрировав по всему конфигурационному пространству, получим

$$\int \psi_i^* \Psi d\tau = \sum_j c_j \int \psi_i^* \psi_j d\tau. \quad (1.48)$$

Так как функции ψ_j взаимно ортогональны, то все интегралы исчезают, за исключением интеграла, содержащего ψ_i ; тогда

$$c_i = \int \psi_i^* \Psi d\tau / \int \psi_i^* \psi_i d\tau. \quad (1.49 a)$$

Если функции ψ_i нормированы, то

$$c_i = \int \psi_i^* \Psi d\tau. \quad (1.49 б)$$

Таким же образом могут быть определены все коэффициенты $c_1, c_2, c_3, \dots, c_n$, если известны Ψ и система ортогональных функций ψ_i .

Условие нормировки собственной функции Ψ , разлагаемой в ряд по ортогональным функциям, определяется перемножением ряда (1.47) на ряд

$$\Psi^* = \sum_j c_j^* \psi_j^*, \quad (1.50)$$

в результате чего имеем

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = \int \left[\sum_j c_j^* \psi_j^* \right] \left[\sum_i c_i \psi_i \right] d\tau = 1. \quad (1.51)$$

Вследствие ортогональности ψ_i и ψ_j при $i \neq j$ все интегралы типа $\int \psi_i \psi_j^* d\tau$ обращаются в нуль; если же $i = j$, то они равны единице. Тогда имеем

$$\sum_i c_i c_i^* = c_1 c_1^* + c_2 c_2^* + \dots + c_i c_i^* + \dots + c_n c_n^* = 1. \quad (1.52)$$

Этот результат является условием нормировки функции Ψ .

1.5. Формулировка основных постулатов квантовой механики

В классической механике приходится иметь дело с такими физическими величинами, как координаты частиц q_1, q_2, \dots, q_n , импульсы p_1, p_2, \dots, p_n , энергия и т.д. Между этими физическими величинами существуют определенные соотношения. Например, известно, что в классической механике энергия задается функцией Гамильтона

$$H \equiv E = E_k + U = \frac{p^2}{2m} + U(x, y, z) \quad (1.53)$$

или

$$E = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + U(x, y, z), \quad (1.54)$$

т.е. она выражена через физические величины p_x, p_y, p_z и x, y, z . Момент количества движения выражается другим образом через эти же физические величины и т.д.

Система квантовой механики строится по аналогии с классической механикой и опирается на те же физические величины. Однако эти физические величины выражаются определенными линейными операторами, которые действуют на функцию состояния Ψ . Вид этих операторов постулируется в квантовой механике. Кроме этого, допускается, что между линейными операторами существуют те же соотношения, какие имеются между соответствующими физическими величинами (динамическими переменными) в классической механике.

Основные постулаты квантовой механики, справедливость которых основана на обобщении огромного количества экспериментальных данных, могут быть сформулированы следующим образом:

Постулат 1. Любое состояние системы частиц описывается регулярной зависимой от времени функцией $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_n; t)$, которая содержит всю возможную информацию о системе и называется волновой функцией. Следует отметить, что название «волновая функция» это исторически сложившееся название, которое никоим образом не связано с физическим смыслом функции. Ее также называют функцией состояния или амплитудой вероятности.

Постулат 2. Произведение $\Psi\Psi^*dq_1dq_2 \dots dq_n$ (или кратко $\Psi\Psi^*d\tau$) пропорционально вероятности нахождения данной системы в элементарном объеме пространства конфигураций, или иначе $\Psi\Psi^*dq_1dq_2 \dots dq_n$ пропорционально вероятности того, что переменная q_1 имеет значение, лежащее между q_1 и $q_1 + dq_1$, переменная q_2 – между q_2 и $q_2 + dq_2$ и т.д. Так как каждая переменная должна иметь какое-нибудь значение, то полная вероятность должна быть равна единице, так что

$$\int \dots \int \Psi^*\Psi d\tau = 1, \tag{1.55}$$

где интеграл берется по всем возможным значениям q .

Постулат 3. Каждой физической величине A классической механики в квантовой механике соответствует линейный самосопряженный оператор \hat{A} , который можно найти согласно следующим правилам.

1) Если физическая величина является пространственной координатой q , то операция состоит в умножении на эту координату, т.е. квантовомеханический оператор, соответствующий координате q , переводит функцию Ψ в функцию $q\Psi$:

$$\hat{Q}\Psi = q\Psi, \tag{1.56}$$

где \hat{Q} – оператор, соответствующий q .

2) Если физическая величина является функцией только координат, например потенциальная энергия $U(q)$, то ей сопоставляется оператор умножения на эту функцию, т.е.

$$\hat{U}\Psi = U(q)\Psi. \tag{1.57}$$

В табл. 1.1 приведен явный вид некоторых простейших линейных самосопряженных операторов, используемых в квантовой механике.

Постулат 4. Если \hat{L} – оператор, эквивалентный физической величине, и λ – точное значение этой величины, то действие оператора \hat{L} на функцию Ψ , являющейся собственной функцией \hat{L} , эквивалентно умножению этой функции на величину λ ; таким образом

$$\hat{L}\Psi = \lambda\Psi. \tag{1.58}$$

В данном состоянии, называемом собственным состоянием системы, Ψ представляет собой собственную функцию оператора \hat{L} , а λ – соответствующее собственное значение.

Таблица 1.1

Простейшие операторы квантовой механики

Классическая механика	Квантовая механика
Физическая величина (динамическая переменная)	Оператор
Координата \mathbf{r} x, y, z	\mathbf{r} x, y, z
Импульс \mathbf{p} p_x, p_y, p_z	$-i\hbar\nabla$ $-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}, -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}$
Момент количества движения $\mathbf{L} = [\mathbf{r} \times \mathbf{p}]$	$\hat{L} = -i\hbar[\mathbf{r} \times \nabla]$
$L_x = yp_z - zp_y$	$\hat{L}_x = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$
$L_y = zp_x - xp_z$	$\hat{L}_y = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)$
$L_z = xp_y - yp_x$	$\hat{L}_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$
Энергия $E = \frac{p^2}{2m} + U(\mathbf{r})$	$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r})$

В случае, когда несколько собственных функций соответствуют одному и тому же собственному значению, принадлежащему одному и тому же состоянию, такое состояние называется вырожденным.

Постулат 5. Волновая функция квантовомеханической системы $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_n; t)$ должна удовлетворять уравнению Шредингера.

Соотношение де Бройля (1.8) и некоторые выводы, вытекающие из принципа неопределенностей, послужили отправными пунктами для получения волнового уравнения Шредингера. Соотношения неопределенностей предполагают отличные от классических представлений подход для определения положения микрочастицы, т.е. требуют ввести такие функции, которые определили бы вероятность нахождения частицы в данной точке.

Как известно, такие функции используются в теории распространения электромагнитных колебаний света. Согласно теории Максвелла, свет в пространстве распространяется в виде ЭМВ, подчиняющихся обычному уравнению волнового движения

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2}, \tag{1.59}$$

где $\Psi(x, y, z; t)$ – амплитуда волны в данный момент времени t , c – скорость света. С точки зрения квантового представления квадрат амплитуды Ψ в данной точке определяет вероятность нахождения фотона в этой точке.

Уравнение (1.59) может быть решено методом разделения переменных, т.е. функцию $\Psi(x, y, z; t)$ можно представить как произведение двух функций

$$\Psi(x, y, z; t) = \psi(x, y, z) \varphi(t), \quad (1.60)$$

где $\psi(x, y, z)$ – функция только координат и $\varphi(t)$ – функция только времени. Если решение соответствует только стоячим волнам, как, например, в случае волн, возникающих в струне, закрепленной с обоих концов, то $\varphi(t)$ может быть записано в виде

$$\varphi(t) = \exp(-2\pi i \nu t), \quad (1.61)$$

и отсюда

$$\Psi(x, y, z; t) = \psi(x, y, z) \exp(-2\pi i \nu t). \quad (1.62)$$

Выполнив двукратное дифференцирование функции Ψ по времени, а также по пространственным координатам, находим

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = -4\pi^2 \nu^2 \psi(x, y, z) \varphi(t), \quad (1.63)$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \varphi(t),$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} \varphi(t), \quad (1.64)$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \varphi(t).$$

Подставляя выражения (1.63) и (1.64) в волновое уравнение (1.59) и учитывая, что $c = \lambda \nu$, получаем

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi \quad (1.65)$$

или в более компактной форме

$$\nabla^2 \psi = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi. \quad (1.66)$$

Основное положение волновой теории Шредингера сводится к тому, что волновое уравнение (1.66) применимо не только к фотонам, но и ко всем микрочастицам, которые, согласно де Бройлю и экспериментальным данным, обладают волновыми свойствами. Следовательно, для всех микрочастиц значение длины волны λ в уравнении (1.66) следует задать через соотношение де Бройля (1.8)

$$\lambda = \hbar / p.$$

Теперь уравнение (1.66) переписывается в виде

$$\nabla^2 \psi = -\frac{4\pi^2 p^2}{\hbar^2} \psi. \quad (1.67)$$

Кинетическая энергия E_k частицы равна

$$E_k = E - U, \quad (1.68)$$

где E – полная энергия, U – потенциальная энергия. Кинетическая энергия частицы связана с ее импульсом $p = mv$ соотношением

$$E_k = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m}. \quad (1.69)$$

Отсюда уравнение (1.67) можно записать в следующей форме:

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0 \quad (1.70)$$

или

$$\left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + U \right) \psi = E \psi. \quad (1.71)$$

Обычно уравнение (1.71) записывается в виде

$$\hat{H} \psi = E \psi, \quad (1.72)$$

где \hat{H} – оператор Гамильтона, совпадающий с оператором энергии (см. табл. 1.1), если он не зависит от времени.

Это уравнение является известным уравнением Шредингера для отдельной микрочастицы, в котором ψ обозначает некоторую новую функцию, которая Шредингером была названа волновой функцией частицы. Она определяет состояние описываемой ею частицы.

Уравнение Шредингера лежит в основе решения большинства задач атомной и молекулярной физики, теории твердого тела и его поверхности, а также квантовой химии. Как видно из уравнения (1.71), оно не включает время и описывает так называемое стационарное состояние системы. Но уравнения (1.62) и (1.71) позволяют получить волновое уравнение Шредингера, содержащее время. Так, дифференцируя равенство (1.62) по времени, находим

$$\frac{\partial \Psi(x, y, z; t)}{\partial t} = -2\pi i \nu \psi(x, y, z) \exp(-2\pi i \nu t) = -2\pi i \nu \Psi(x, y, z; t). \quad (1.73)$$

Так как энергия равна $E = h\nu$, то

$$\Psi(x, y, z; t) = \psi(x, y, z) \exp(-iEt/\hbar) \quad (1.74)$$

и

$$\frac{\partial \Psi(x, y, z; t)}{\partial t} = -\frac{2\pi i E}{h} \Psi(x, y, z; t) = -\frac{i}{h} E \Psi(x, y, z; t) \quad (1.75)$$

или

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x, y, z; t)}{\partial t} = -E \Psi(x, y, z; t). \quad (1.76)$$

Если последнее уравнение применяется к микрочастице, что является основным положением теории Шредингера, то E будет полной энергией данной частицы.

Сопоставляя выражение (1.70) и уравнение (1.76), получим общее уравнение

$$\nabla^2 \Psi(x, y, z; t) - \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} - U \right) \Psi(x, y, z; t) = 0.$$

Последнее уравнение можно записать в более простом виде

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, y, z; t)}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U \right) \Psi(x, y, z; t) = \hat{H} \Psi(x, y, z; t). \quad (1.77)$$

Приведенные рассуждения нельзя рассматривать как вывод уравнения Шредингера, оно вводится в квантовую механику в качестве основного постулата.

1.6. Принцип суперпозиции состояний

Прежде чем приступить к выяснению вопроса о среднем значении и вероятностях определенных значений физической величины, следует рассмотреть одно из основных положений квантовой механики – принцип суперпозиции состояний. В простейшей форме принцип суперпозиции состояний сводится к двум утверждениям.

1. Если какая-либо система, в том числе и микрочастица, может находиться в состояниях, описываемых волновыми функциями ψ_1 и ψ_2 , то она может находиться и в состояниях, которые описываются волновыми функциями, образующимися из ψ_1 и ψ_2 с помощью линейного преобразования

$$\Psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2, \quad (1.79)$$

где c_1 и c_2 – любые комплексные числа.

2. Если волновую функцию умножить на любое не равное нулю комплексное число, то новая волновая функция будет соответствовать тому же состоянию системы.

Суперпозиция состояний квантовой теории существенно отличается от суперпозиции колебаний в классической физике, в которой суперпозиция колебания с самим собой приводит к новому колебанию с большей или меньшей амплитудой. В классической теории колебаний существует состояние покоя, в котором всюду амплитуда колебаний равна нулю. В квантовой теории равенство нулю волновой функции во всех точках пространства соответствует отсутствию состояния.

Для выполнения принципа суперпозиции состояний необходимо, чтобы уравнения, которым удовлетворяют волновые функции, были линейными. Основываясь на вероятностной природе волновых функций, можно утверждать, что функция Ψ описывает такое состояние, при котором система находится или в состоянии ψ_1 с вероятностью $|c_1|^2$ или в состоянии ψ_2 с вероятностью $|c_2|^2$.

Принцип суперпозиции связан с интерпретацией измерений наблюдаемых физических величин в квантовой теории. При измерении некоторой физической величины λ , которая в состоянии ψ_1 имеет значение λ_1 , а в состоянии ψ_2 – значение λ_2 , в состоянии, задаваемом волновой функцией (1.79), получается только одно из двух значений – λ_1 с вероятностью $|c_1|^2$ или λ_2 с вероятностью $|c_2|^2$. Важно отметить, что при этом получается не какая-то комбинация двух значений λ_1 и λ_2 , а только одно из двух значений – или λ_1 , или λ_2 .

1.7. Среднее значение и вероятность определенных значений физической величины

Постулат 4 квантовой механики устанавливает, что если Ψ – собственная функция оператора \hat{L} , изображающего какую-либо физическую величину, то последняя имеет определенное значение λ , задаваемое уравнением (1.58). Умножая обе части этого уравнения слева на Ψ^* и интегрируя по всему пространству конфигураций, найдем

$$\int \Psi^* \hat{L} \Psi d\tau = \lambda \int \Psi^* \Psi d\tau; \quad (1.80)$$

отсюда

$$\lambda = \int \Psi^* \hat{L} \Psi d\tau / \int \Psi^* \Psi d\tau. \quad (1.81)$$

Если функция Ψ нормирована, то

$$\lambda = \int \Psi^* \hat{L} \Psi d\tau. \quad (1.82)$$

Однако может случиться, что функция Ψ не является собственной функцией оператора \hat{L} или, являясь собственной функцией другого оператора, описывает иное состояние системы. Тогда физическая величина, соответствующая данному оператору, не имеет определенного значения. В качестве иллюстрации рассмотрим следующий пример. Допустим, что имеется множество частиц, находящихся в одном и том же состоянии Ψ . При измерении для каждой из них некой физической величины λ вследствие влияния процесса измерения на микрочастицу могут быть получены различные результаты. Среднее же значение из этих результатов, которое может быть найдено из данных большого числа измерений, является определенным и представляет математическое ожидание физической величины λ в состоянии Ψ .

Из теории вероятности известно, что математическое ожидание или среднее значение данной величины $\bar{\lambda}$ определяется суммой произведений каждого значения данной величины λ_i на вероятность его появления ω_i , т.е.

$$\bar{\lambda} = \sum_i \lambda_i \omega_i(\lambda_i), \quad (1.83)$$

причем

$$\sum_i \omega_i(\lambda_i) = 1. \quad (1.84)$$

Если λ принимает непрерывный ряд значений, то вероятность появления величины λ между значениями λ и $\lambda + d\lambda$ равна

$$\omega(\lambda)d\lambda, \quad (1.85)$$

а сумма вероятностей определяется интегралом

$$\int \omega(\lambda)d\lambda. \quad (1.86)$$

Отсюда среднее значение или математическое ожидание может быть выражено так:

$$\bar{\lambda} = \int \lambda \omega(\lambda)d\lambda \quad (1.87)$$

при условии, что

$$\int \omega(\lambda)d\lambda = 1. \quad (1.88)$$

В квантовой механике среднее значение физической величины можно определить, если известна функция Ψ , описывающая данную систему. В самом деле, постулат 2 устанавливает, что $\Psi^* \Psi d\tau$ есть вероятность нахождения частицы (или вообще системы) в элементарном объеме $d\tau$ конфигурационного пространства, а $\int \Psi^* \Psi d\tau = 1$ представляет вероятность нахождения системы где-либо, т.е. вероятность достоверного события. Тогда аналогично выражению (1.87), однако с учетом того, что в квантовой механике динамические величины описываются соответствующими операторами, среднее значение механической величины будет определяться уравнением

$$\bar{\lambda} = \int \Psi^* \hat{L} \Psi d\tau, \quad (1.89)$$

причем

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = 1; \quad (1.90)$$

здесь \hat{L} — оператор данной физической величины.

Если Ψ не нормирована, то среднее значение определяется формулой

$$\bar{\lambda} = \int \Psi^* \hat{L} \Psi d\tau / \int \Psi^* \Psi d\tau. \quad (1.91)$$

В квантовой механике принимается, что соотношения (1.89) и (1.91) справедливы для любой физической величины.

В том случае, когда функция Ψ , описывающая данную систему, является собственной функцией оператора \hat{L} , т.е. $\hat{L}\Psi = \lambda\Psi$, среднее значение совпадает с точным значением механической величины, а именно

$$\bar{\lambda} = \int \Psi^* \hat{L} \Psi d\tau = \lambda \int \Psi^* \Psi d\tau = \lambda. \quad (1.92)$$

Итак, в квантовой механике определенное значение какого-либо оператора имеет смысл только в том случае, если функция Ψ , описывающая состояние системы, является собственной функцией данного оператора. Во всех остальных случаях приходится иметь дело со средним значением (математическим ожиданием) или же с вероятностью того, что при измерении данной физической величины будет получено некоторое определенное ее значение.

В квантовой механике представляет интерес определение вероятности нахождения значения физической величины λ_i , равного одному из ее возможных значений. Пусть

оператор \hat{L} , характеризующий данную динамическую величину, имеет дискретный спектр собственных значений $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_i, \dots$. Этим значениям соответствуют собственные функции $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_i, \dots$. Разложим функцию Ψ , описывающую состояние общей системы, по собственным функциям ψ_i , т.е.

$$\Psi = \sum_i c_i \psi_i. \quad (1.93)$$

Для комплексно сопряженной с ней функции справедливо аналогичное разложение

$$\Psi^* = \sum_j c_j^* \psi_j^*. \quad (1.94)$$

Среднее значение λ оператора \hat{L} при условии, что Ψ нормирована, равно

$$\bar{\lambda} = \int \Psi^* \hat{L} \Psi d\tau = \int \left[\sum_j c_j^* \psi_j^* \right] \hat{L} \left[\sum_i c_i \psi_i \right] d\tau. \quad (1.95)$$

Так как ψ_i представляют собой собственные функции оператора \hat{L} , т.е. $\hat{L}\psi_i = \lambda_i \psi_i$, то вследствие ортогональности и нормировки собственных функций, все интегралы при $i \neq j$ равны нулю, а при $i = j$ равны единице. Тогда выражение (1.95) может быть записано в виде

$$\bar{\lambda} = \sum_i c_i^* c_i \lambda_i = \sum_i |c_i|^2 \lambda_i. \quad (1.96)$$

По условию нормировки Ψ имеем

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = \int \left[\sum_j c_j^* \psi_j^* \right] \hat{L} \left[\sum_i c_i \psi_i \right] d\tau = \sum_i |c_i|^2 = 1. \quad (1.97)$$

Выше было показано, что если $\omega(\lambda_i)$ есть вероятность того, что величина λ имеет одно из возможных дискретных значений λ_i , то среднее значение определяется по формуле (1.83) при условии (1.84). Сопоставление выражений (1.96) и (1.97) с (1.83) и (1.84) показывает, что $\omega(\lambda_i) = |c_i|^2$.

Таким образом, вероятность того, что данная механическая величина имеет одно из ее возможных значений λ_i , равна квадрату модуля коэффициента разложения при соответствующей собственной функции ψ_i .

Следует отметить, что изложенный в данном подразделе способ вычисления среднего значения и вероятности определенных значений физической величины, часто кратко формулируется в виде одного из постулатов квантовой механики, число которых во многих учебниках различно.

1.8. Приближенные квантовомеханические методы вычисления

Волновое уравнение Шредингера (1.72) точно решается только для одноэлектронных систем, какими, например, являются водородоподобные атомы (см. главу 3).

Большинство задач квантовой механики и почти все задачи квантовой химии решаются при помощи приближенных методов. Для квантовой химии наиболее важными и распространенными методами являются вариационный метод и теория возмущений. Эти приближенные методы основаны на классическом вариационном принципе. Согласно этому принципу система стремится пребывать в низшем энергетическом состоянии, поэтому среди нескольких приближенных волновых функций наиболее близкой к точной волновой функции будет та, которая отвечает минимуму энергии.

Пользуясь этими приближенными методами, можно в принципе решить много сложных задач с любой наперед заданной точностью.

1.8.1. Вариационный метод. Вариационный метод основан на поиске экстремальных значений так называемых функционалов. Функционалом называется величина, которая зависит не от независимой переменной, а от функции. Функционал это “функция от функции”.

Будем исходить из уравнения Шредингера в виде $\hat{H}\Psi = E\Psi$. Умножив его слева на Ψ^* , и интегрируя по всему пространству конфигураций, имеем

$$\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau = E \int \Psi^* \Psi d\tau, \quad (1.98)$$

что для энергии системы дает

$$E = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}. \quad (1.99)$$

Для нормированной волновой функции Ψ выражение (1.99) упрощается до

$$E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau. \quad (1.100)$$

Вариационный метод основывается на следующей теореме. Если самое низкое значение оператора Гамильтона \hat{H} равно E_0 и Ψ – произвольная нормированная функция, которая по физическим соображениям соответствует рассматриваемой задаче, то функционал (1.100) удовлетворяет неравенству

$$\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau \geq E_0. \quad (1.101)$$

Это означает, что интеграл $\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau$ никогда не может быть меньше истинного минимального значения энергии при любом выборе волновой функции. Причем под словосочетанием “истинного минимального значения энергии” понимается минимальное значение энергии из всех принципиально возможных вычисленных значений энергии для данной системы.

Для доказательства этой теоремы воспользуемся разложением (1.47), в котором ψ_i – собственные функции оператора Гамильтона \hat{H} ,

$$\Psi = \sum_i c_i \psi_i, \quad (i = 1, 2, \dots, j, \dots), \quad (1.102)$$

где $c_i = \int \psi_i^* \Psi d\tau$.

Если Ψ нормированная функция, то

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = \sum_{i,j} c_i^* c_j \int \psi_i^* \psi_j d\tau = \sum_i c_i^* c_i = 1. \quad (1.103)$$

Обозначив функционал (1.101) через E , и подставив в него разложение (1.102), имеем

$$E = \sum_{i,j} c_i^* c_j \int \psi_i^* \hat{H} \psi_j d\tau = \sum_i c_i^* c_i E_i. \quad (1.104)$$

Здесь учтено, что ψ_i и ψ_j – собственные функции оператора \hat{H} и, следовательно,

$$\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i, \quad \hat{H}\psi_j = E_j\psi_j. \quad (1.105)$$

Так как справедливо соотношение (1.103), то можно записать, что

$$E - E_0 = \sum_i c_i^* c_i (E_i - E_0), \quad (1.106)$$

где E_0 – истинное значение энергии.

Так, как $c_i^* c_i$ всегда положительно или равно нулю и по условию E_0 является наименьшим, т.е.

$$E_i \geq E_0,$$

то из (1.106) получаем

$$E \geq E_0, \quad (1.107)$$

и, следовательно,

$$E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau \geq E_0. \quad (1.108)$$

В неравенстве (1.108) знак равенства имеет место только при условии, если функция Ψ совершенно точная, т.е. соответствует истинному значению энергии E_0 (минимальному значению энергии). В силу неравенства (1.108) значение энергии, вычисленное с пробной функцией Ψ , определяет верхнюю границу для основного состояния (рис. 1.1). Это неравенство обычно называют вариационным неравенством.

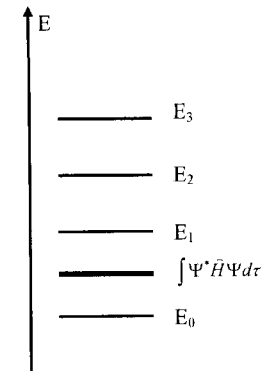


Рис. 1.1. Иллюстрация вариационного принципа. Среднее значение, вычисленное с пробной функцией Ψ , дает верхнюю оценку точной энергии основного состояния.

Из доказанной теоремы следует, что существует последовательность допустимых функций $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_k, \dots$, соответствующих минимальным значениям энергии $E_1, E_2, \dots, E_k, \dots$, которые находятся из уравнения (1.108). Такая последовательность

допустимых функций называется минимизирующей, а интеграл (1.108) – минимизирующим интегралом. Задача вариационного метода заключается в нахождении минимизирующей последовательности функций. Это достигается выбором в качестве “пробной вариационной функции” последовательности функций, которые содержат некоторое число неизвестных параметров $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_i, \dots$.

Определение значения этих параметров производится на основании доказанной выше теоремы, а именно исходя из экстремальных значений интеграла (1.108). В результате получается система уравнений

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha_1} = 0; \quad \frac{\partial E}{\partial \alpha_2} = 0; \quad \dots; \quad \frac{\partial E}{\partial \alpha_i} = 0; \quad \dots, \quad (1.109)$$

которая задает условия нахождения минимума энергии.

Известно несколько способов выбора пробной функции. Например, можно выбрать для нее аналитическое выражение и ввести в него вариационные параметры, а их в свою очередь можно найти из условий (1.109). В методе неопределенных множителей Лагранжа варьируют функции, а не коэффициенты. В рамках этого метода получают формулы для энергии (см. главу 5).

Особенно важным для химических приложений является метод линейных комбинаций Релея – Ритца. В этом методе пробную волновую функцию Ψ строят как линейную комбинацию некоторых базисных функций χ_i , т.е. записывают в виде разложения

$$\Psi = \sum_i c_i \chi_i. \quad (1.110)$$

Вариационный коэффициент c_i в разложении (1.110) определяет вклад базисной функции в пробную функцию Ψ .

Вывод уравнений для нахождения вариационных коэффициентов будет проведен в последующих главах для конкретных случаев.

1.8.2. Теория возмущений. Молекулярные системы часто находятся под воздействием слабых по величине напряженности внешних полей, которые считаются слабым возмущением. В связи с этим вклад в энергию за счет внешнего поля предполагается малым.

Молекулярная система, находящаяся под воздействием внешнего поля, называется возмущенной. Если возмущение мало, то гамильтониан системы \hat{H} связан с гамильтонианом невозмущенной системы $\hat{H}^{(0)}$ посредством оператора возмущений \hat{V} :

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{V}. \quad (1.111)$$

где λ – малый параметр.

В рамках стационарной теории возмущений, когда операторы $\hat{H}^{(0)}$ и \hat{V} не зависят от времени, собственные функции ψ_i и собственные значения E_i оператора \hat{H} представляются в виде разложения по малому параметру λ :

$$\psi_i = \psi_i^{(0)} + \lambda \psi_i^{(1)} + \lambda^2 \psi_i^{(2)} + \dots, \quad (1.112)$$

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots, \quad (1.113)$$

где $\psi_i^{(1)}$ и $E_i^{(1)}$ – поправки первого порядка, $\psi_i^{(2)}$ и $E_i^{(2)}$ – поправки второго порядка и т.д.

Можно показать, что

$$E_i^{(1)} = \int (\psi_i^{(0)})^* \hat{V} \psi_i^{(0)} d\tau, \quad (1.114)$$

$$\psi_i^{(1)} = - \sum_{j \neq i} \frac{\int (\psi_j^{(0)})^* \hat{V} \psi_i^{(0)} d\tau}{E_j^{(0)} - E_i^{(0)}} \cdot \psi_j^{(0)}, \quad (1.115)$$

$$E_i^{(2)} = - \sum_{j \neq i} \frac{\left[\int (\psi_j^{(0)})^* \hat{V} \psi_i^{(0)} d\tau \right]^2}{E_j^{(0)} - E_i^{(0)}}. \quad (1.116)$$

Следует отметить, что из всех членов возмущения практическое значение имеют члены первого и второго порядков малости для энергии и поправка первого порядка для волновой функции.

1.9. Вектор плотности потока вероятности

При рассмотрении движения микрочастиц в поле потенциалов, с которыми можно получить аналитические выражения для волновой функции и энергии, решая соответствующее уравнение Шредингера, важное значение имеет понятие вектора плотности потока вероятности.

Вначале покажем, что из уравнения (1.77) следует важное равенство

$$\frac{d}{dt} \Psi^* \Psi d\tau = 0, \quad (1.117)$$

указывающее на сохранение нормировки волновой функции с течением времени. Умножим (1.77) на функцию Ψ^* , а уравнение, комплексно сопряженное с (1.77), на функцию Ψ и вычтем из первого полученного уравнения второе; тогда находим

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\psi^* \psi) = \psi^* \hat{H} \psi - \psi \hat{H}^* \psi^*. \quad (1.118)$$

Интегрируя это соотношение по всем значениям переменных и учитывая самосопряженность оператора \hat{H} , получаем равенство (1.117).

Если в соотношение (1.118) подставить явное выражение для оператора Гамильтона (см. табл. 1.1), то приходим к дифференциальному уравнению для движения частицы в потенциальном поле (уравнение непрерывности)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \mathbf{J} = 0, \quad (1.119)$$

где $\rho = \psi^* \psi$ является плотностью вероятности, а вектор

$$\mathbf{J} = \frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \quad (1.120)$$

можно назвать вектором плотности тока вероятности. Из определения (1.120) следует, что $\vec{J} = 0$ для всех действительных функций Ψ .

1.10. Соотношение между типами механики

Законы классической механики, описывающие движение частиц большой массы, непригодны для рассмотрения поведения микрочастиц, к которым относятся электроны, нуклоны, ядра атомов, молекулы, кристаллы и т.д. Применимость классической механики ограничена массой определенной величины. Если масса частицы ниже некоего предельного значения необходимо пользоваться законами волновой механики (квантовой механики). Законы классической механики также неприменимы и для макрочастиц, движущихся с очень большими скоростями (близкими к скорости света). При таких скоростях приходится, например, считаться с непостоянством массы, с ее зависимостью от скорости движения. Так появилась релятивистская механика, механика движения частиц с огромными скоростями, пользующаяся соотношениями теории относительности (релятивистская теория или теория относительности Эйнштейна). Для описания движения микрочастиц с огромными скоростями пришлось разработать еще более сложный по сравнению с квантовой механикой аппарат релятивистской квантовой механики, в основе которого лежит релятивистское уравнение Дирака. Соотношение между областями применимости законов упомянутых четырех типов механики показаны на рис. 1.2.

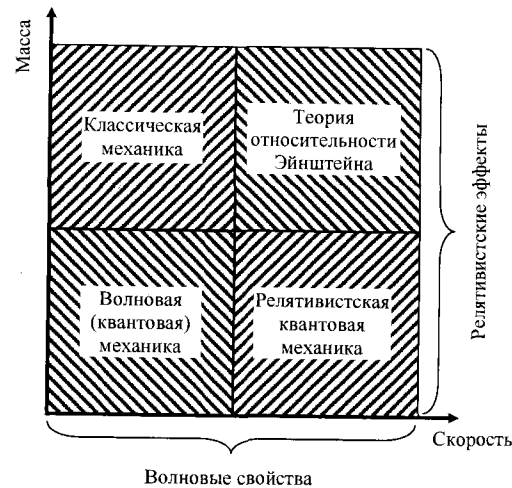


Рис. 1.2. Четыре типа механики.

1.11. Релятивистское уравнение Дирака

Уравнение Дирака – квантовое (волновое) уравнение для релятивистской частицы (скорость которой сопоставима со скоростью света) со спиновым числом 1/2 (электрона, мюона, кварка и других частиц). Получено для электрона в 1928 г. П. Дираком, исходя из следующих требований:

1. Уравнение для волновой функции $\Psi(x, y, z; t)$ должно быть линейным для того, чтобы выполнялся принцип суперпозиции состояний.
2. В уравнение должна входить первая производная $\Psi(x, y, z; t)$ по времени с тем, чтобы задание $\Psi(x, y, z; t)$ в начальный момент времени определяло волновую функцию в любой последующий момент времени.

3. Уравнение должно быть инвариантным относительно так называемых преобразований Лоренца, т.е. иметь один и тот же вид во всех инерциальных системах отсчета (требование теории относительности).
4. Произведение $\Psi(x, y, z; t)^* \Psi(x, y, z; t)$ должно иметь физический смысл плотности вероятности нахождения частицы в точке с координатами x, y, z в момент времени t .
5. Уравнение для свободной частицы (массы m) должно быть построено так, чтобы состояние с импульсом \mathbf{p} и энергией E было его решением только в том случае, если выполняется релятивистское соотношение $E^2 = \sqrt{p^2 + mc^2}$.

Всем этим требованиям удовлетворяет система уравнений для функции $\Psi(x, y, z; t)$, которая имеет четыре компоненты и записывается в виде столбца:

$$\Psi(x, y, z; t) = \begin{pmatrix} \Psi_1(x, y, z; t) \\ \Psi_2(x, y, z; t) \\ \Psi_3(x, y, z; t) \\ \Psi_4(x, y, z; t) \end{pmatrix}. \quad (1.121)$$

Из уравнения Дирака следует, что электрон должен обладать собственным механическим моментом количества движения – спином, равным 1/2, а также собственным магнитным моментом, равным магнетону Бора $eh/4\pi m_0 c$, которые ранее (1925 г.) были открыты экспериментально (e, m_0 – заряд и масса электрона соответственно, c – скорость света). С помощью уравнения Дирака была получена более точная формула для уровней энергии атома водорода (и водородоподобных атомов), включающая тонкую структуру уровней, а также объяснен ряд эффектов, не имеющих своего объяснения в рамках волнового уравнения Шредингера. На основе уравнения Дирака были найдены формулы для вероятностей рассеяния фотонов свободными электронами (Комптон-эффекта) и излучения электрона при его торможении (тормозного излучения), получившие экспериментальное подтверждение. Однако последовательное релятивистское описание движения электрона дается квантовой электродинамикой.

Характерная особенность уравнения Дирака – наличие среди его решений таких, которые соответствуют состояниям с отрицательными значениями энергии свободного движения частицы (что соответствует отрицательной массе частицы). Это представляло трудность для теории, так как все законы механики для частицы в таких состояниях были бы неверными. Релятивистская квантовая теория не запрещает квантовые переходы из состояний с отрицательной энергией в состояния с положительной энергией.

Переход частицы с положительной энергией E и зарядом $+q$ из состояния Ψ_A в состояние Ψ_B равнозначен переходу частицы с отрицательной энергией $-E$ и зарядом $-q$ из состояния Ψ_B в состояние Ψ_A . Состояния с отрицательной энергией приводят к появлению у каждой частицы двойника, который имеет положительную энергию и противоположный электрический заряд. Таким образом, согласно теории Дирака, заряженная частица должна иметь двойника с противоположным зарядом и такой же массой. Например, у электрона должен быть двойник, имеющий такую же массу, как электрон, но положительный электрический заряд.

Электрон с отрицательной энергией должен двигаться во внешнем поле как частица с положительным зарядом. Поэтому при переходе электрона из области

положительных энергий в область отрицательных энергий должен одновременно измениться заряд электрона – он должен стать положительным $+e$. Переходы электронов в состояния с отрицательной энергией нарушали закон сохранения электрического заряда. Нужно было найти способ запретить такие переходы. Ход мыслей П. Дирака был следующий. Так как электроны являются фермионами, это можно было сделать, предположив, что все состояния с отрицательной энергией заняты. Тогда в соответствии с принципом Паули переходы в состояния с отрицательной энергией оказываются запрещёнными. Однако такое предположение приводило к новой проблеме – бесконечному числу частиц, заполняющих все отрицательные состояния – появлению физического вакуума, имеющего бесконечный электрический заряд и массу. Возможность такого состояния Дирак объяснил тем, что бесконечный физический вакуум будет ненаблюдаем, так как наблюдаются только отклонения энергии или электрического заряда от состояния физического вакуума. Можно ли обнаружить электроны, заполняющие отрицательные состояния физического вакуума? Гамма-квант с энергией большей, чем $2m_0c^2$ может перевести электрон из состояния с отрицательной энергией в состояние с положительной энергией. Тогда будет наблюдаться обычный электрон с положительной энергией и отрицательным зарядом, а вакантное место в вакууме будет наблюдаться как частица с положительным зарядом (см. рис. 1.3). Так как в то время была известна всего одна частица с положительным электрическим зарядом – протон, Дирак первоначально отождествил протоны с частицами, заполняющими отрицательные состояния вакуума. Однако это предположение породило новые, гораздо более сложные проблемы – неустойчивость нашего мира – приводило к невозможности существования атома водорода. Электрон и протон должны были в результате взаимодействия исчезнуть, превратившись в γ -кванты. Кроме того, необходимо было объяснить большую разницу массы электрона и протона. Если протон – это действительно дырка, образовавшаяся в результате вылета электрона, почему протон имеет массу, почти в 2000 раз большую массы электрона? Дирак верил в созданную им теорию дырок и в результате сделал следующий шаг. Он объявил, что должна существовать новая неизвестная частица, имеющая такую же массу как электрон, но положительный электрический заряд. Эта частица является античастицей по отношению к электрону.

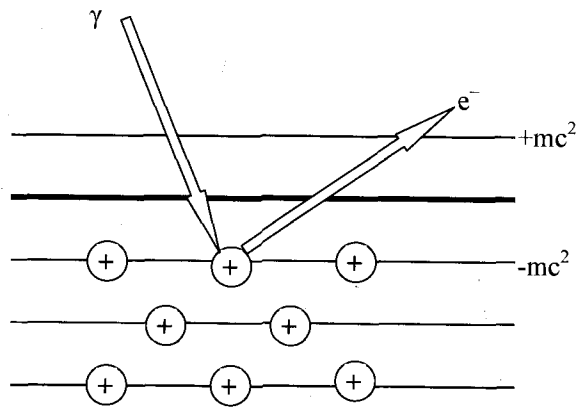


Рис. 1.3. Схема перевода электрона из состояния с отрицательной энергией в состояние с положительной энергией.

Действительный физический смысл переходов на уровни с отрицательной энергией выяснился в дальнейшем, когда была доказана возможность взаимопревращения частиц. Из уравнения Дирака следовало, что должна существовать новая частица (античастица по отношению к электрону) с массой электрона и электрическим зарядом противоположного

знака; такая частица была действительно открыта в 1932 г. К. Андерсоном и названа позитроном. Это явилось огромным успехом теории электрона Дирака. Переход электрона из состояния с отрицательной энергией в состояние с положительной энергией и обратный переход интерпретируется как процесс образования пары электрон – позитрон и аннигиляция такой пары.

ГЛАВА 2

МОДЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

2.1. Микрочастица в потенциальной прямоугольной яме с непроницаемыми стенками

Исследование стационарных задач квантовой механики начнем с наиболее простой для анализа задачи – о движении микрочастицы в потенциальной яме с непроницаемыми, т.е. бесконечно высокими стенками. Такие ямы называют еще потенциальными ящиками, наиболее часто это название применяется по отношению к трехмерной потенциальной яме. Выявленные при этом особенности движения микрочастицы, такие, например, как квантование энергии, вырождение энергетических уровней и т.д. в дальнейшем будут проанализированы для многих важных случаев, имеющих практическое применение.

2.1.1. Одномерная потенциальная яма. Рассмотрим микрочастицу, находящуюся в одномерной прямоугольной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками. Это означает, что при $0 < x < L$ потенциальная энергия $U(x) = 0$, а для всех остальных значений x $U(x) = \infty$ (рис. 2.1). Поэтому движение микрочастицы может происходить только на ограниченном отрезке $[0, L]$.

Запишем стационарное уравнение Шрёдингера для одномерного движения микрочастицы вдоль оси x

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2}[E - U(x)]\psi(x) = 0. \quad (2.1)$$

Поскольку вне ямы потенциальная энергия обращается в бесконечность, то для справедливости уравнения (2.1) необходимо, чтобы вне ямы волновая функция $\psi(x)$ обращалась в нуль, т.е. $\psi(x) \equiv 0$. Следовательно, в случае ямы с бесконечно высокими стенками микрочастица не может выйти за ее пределы, поскольку такие стенки непроницаемы для нее. В силу непрерывности волновая функция $\psi(x)$ должна обращаться в нуль и на границах ямы: т.е. при $x = 0$ и $x = L$.

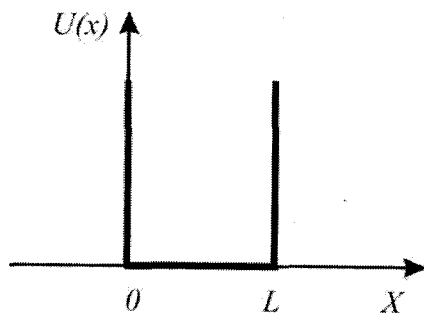


Рис. 2.1. Одномерная прямоугольная потенциальная яма с непроницаемыми стенками.

Таким образом, задача о движении микрочастицы в яме сводится к решению уравнения

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2}E\psi(x) = 0, \quad 0 < x < L \quad (2.2)$$

с граничными условиями

$$\psi(0) = 0, \quad \psi(L) = 0.$$

Введем обозначение

$$k = \sqrt{\frac{2m_0}{\hbar^2}E}. \quad (2.3)$$

Тогда уравнение (2.2) принимает вид хорошо известного из теории колебаний уравнения

$$\psi'' + k^2\psi = 0, \quad (2.4)$$

решение которого

$$\psi(x) = A\sin(kx + \delta). \quad (2.5)$$

Используя граничное условие $\psi(0) = 0$, получаем

$$A\sin(\delta) = 0,$$

откуда следует, что $\delta = \pm\pi \cdot m$, ($m = 1, 2, 3, \dots$). Отметим, что при четных значениях m и при $m = 0$ $\psi(x) = A\sin kx$, а при нечетных значениях m $\psi(x) = -A\sin kx$. Однако физический смысл имеет не сама волновая функция $\psi(x)$, а квадрат ее модуля $|\psi(x)|^2$, который от выбора знака m , т.е. от знака $\psi(x)$ не зависит. Поэтому без потери общности можно считать, что $\delta = 0$.

Второе граничное условие $\psi(L) = 0$ приводит к соотношению

$$\psi(L) = A\sin kL = 0,$$

которое для $A \neq 0$ выполняется при

$$kL = \pm n\pi, \quad (n = 1, 2, 3, \dots). \quad (2.6)$$

Значение $n = 0$ формально также входит в решение уравнения (2.4), но оно не удовлетворяет условию задачи, так как при этом $\psi(x) \equiv 0$, что отвечает отсутствию микрочастицы в яме. Поэтому значение $n = 0$ следует отбросить.

Подставляя (2.3) в (2.6), приходим к выражению для полной энергии микрочастицы, движущейся в потенциальной яме с непроницаемыми стенками,

$$E_n = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m_0L^2}n^2, \quad (n = 1, 2, 3, \dots). \quad (2.7)$$

Важной особенностью полученного энергетического спектра (2.7) является его дискретность. Микрочастица, находящаяся в потенциальной яме, может иметь только дискретные, квантованные значения энергии, определяемые выражением (2.7) (см. рис. 2.2). Решение уравнения Шрёдингера само по себе к квантованию энергии не приводит, квантование возникает из-за граничных условий, накладываемых на волновую функцию, т.е. из-за равенства нулю волновой функции на границах потенциальной ямы.

Число n в (2.6), определяющее энергию микрочастицы в яме, называется квантовым числом, а соответствующее ему значение E_n – уровнем энергии. Состояние микро-

частицы с наименьшей энергией, в данном случае с $n=1$, называется основным состоянием. Все остальные состояния – возбужденные: значение $n=2$ отвечает первому возбужденному состоянию, значение $n=3$ – второму возбужденному состоянию и т.д.

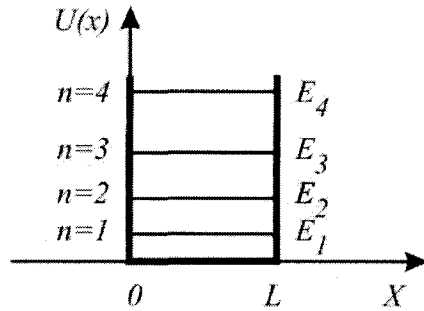


Рис. 2.2. Уровни энергии состояний микрочастицы с $n=1, 2, 3, 4$ для прямоугольной потенциальной ямы с непроницаемыми стенками.

Следует отметить, что минимальное значение энергии микрочастицы, находящейся в основном состоянии, отлично от нуля. Этот результат согласуется с соотношением неопределенностей и является общим для всех задач квантовой механики. В классической механике минимальную энергию, равную нулю, имеет покоящаяся в яме частица. Такого состояния покоя у квантовой частицы не существует.

Обсудим подробнее вопрос о дискретности энергетического спектра. Разность энергий n -го и $n+1$ -го энергетических уровней ΔE_n равна

$$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_0 L^2} (2n+1).$$

Оценим величину ΔE_n для конкретных случаев.

Случай 1. Рассмотрим молекулу газа массой $m_0 \approx 10^{-27}$ кг в сосуде размером $L \approx 0,1$ м. При этом

$$\Delta E_n \approx 6,8 \cdot 10^{-20} \cdot n \text{ эВ.}$$

Расстояние между соседними уровнями энергии оказывается столь малым по сравнению с энергией теплового хаотического движения молекулы $k_B T$ (при комнатной температуре $k_B T \approx 2,6 \cdot 10^{-2}$ эВ), что практически можно говорить о сплошном энергетическом спектре движущейся молекулы.

Случай 2. Рассмотрим свободный электрон ($m_0 \approx 0,9 \cdot 10^{-30}$ кг) в металле ($L \approx 0,01$ м). В этом случае

$$\Delta E_n \approx 7,5 \cdot 10^{-15} \cdot n \text{ эВ,}$$

т.е. расстояние между уровнями энергии много меньше характерного значения энергии электронов в металле, составляющего по порядку величины ~ 1 эВ. Однако наличие дискретных уровней даже в случае потенциальной ямы макроскопических размеров для электронов имеет принципиально важное значение.

Случай 3. Рассмотрим свободный электрон в атоме ($L \approx 10^{-10}$ м). При этом разность энергий соседних уровней равна

$$\Delta E_n \approx 0,75 \cdot 10^2 \cdot n \text{ эВ.}$$

Это заметная величина по сравнению, например, с энергией связи электрона в атоме ($E_{св} \approx 10$ эВ). Поэтому дискретность энергетического спектра в этом случае оказывается весьма существенной.

Завершая обсуждение энергетического спектра (2.7) микрочастицы в потенциальной яме, отметим еще одно его свойство. Рассмотрим отношение ΔE_n к E_n

$$\frac{\Delta E_n}{E_n} = \frac{2n+1}{n^2}.$$

При увеличении квантового числа n это отношение уменьшается $\frac{\Delta E_n}{E_n} \approx \frac{2}{n}$, таким

образом, дискретность энергетического спектра с возрастанием n играет все меньшую роль. Данный результат представляет собой проявление важного физического принципа – принципа соответствия, согласно которому при больших значениях квантового числа n , т.е. при $n \rightarrow \infty$, законы квантовой механики переходят в законы механики классической.

Перейдем теперь к анализу волновых функций микрочастицы, находящейся в одномерной прямоугольной потенциальной яме. Из (2.5) с учетом (2.6) имеем

$$\psi_n(x) = A \sin \frac{\pi n x}{L}.$$

Множитель A находится из условия нормировки волновой функции

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_n(x)|^2 dx = A^2 \int_0^L \sin^2 \frac{\pi n x}{L} dx = A^2 \frac{L}{2} = 1.$$

Таким образом, для A получаем

$$A = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

и волновые функции микрочастицы в одномерной прямоугольной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками имеют вид

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi n x}{L}, \quad 0 < x < L, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.8)$$

Эти функции, в согласии с общей теорией ортонормированны, т.е.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m(x) \psi_n(x) dx = \delta_{mn},$$

где δ_{mn} – символ Кронекера.

Графики волновых функций $\psi_n(x)$ для первых четырех значений квантового числа n приведены на рис. 2.3. Волновые функции, отвечающие разным значениям n , существенно отличаются друг от друга. Если поместить начало координат в середину ямы, то волновые функции микрочастицы внутри ямы для нечетных значений n будут четными

функциями координаты x , и наоборот, волновые функции для четных n – нечетными функциями координаты. При увеличении квантового числа n на единицу число точек пересечения волновой функции с осью x также увеличивается на единицу. Такие точки называются узловыми. Волновая функция основного состояния не имеет узлов, а для остальных функций число узлов увеличивается с возрастанием энергии. Это правило является общим и часто используется при построении качественных схем энергетических уровней.

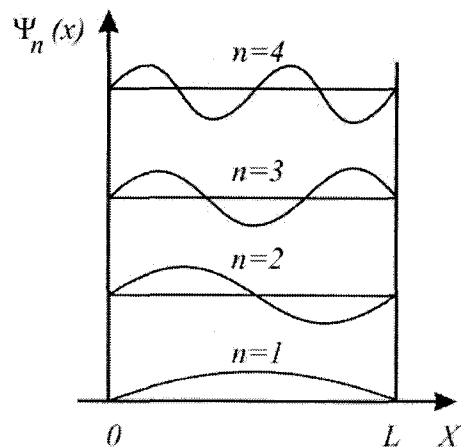


Рис. 2.3. Волновые функции состояний с $n = 1, 2, 3, 4$ для прямоугольной потенциальной ямы с непроницаемыми стенками.

Отличительным свойством найденных волновых функций является их излом, т.е. скачок производной на границах ямы. Скачок возникает вследствие того, что на границах ямы потенциальная энергия микрочастицы $U(x)$ обращается в бесконечность. В случае ямы конечной глубины, как показано в разделе 2.3, скачок производной волновой функции на границе ямы отсутствует, т.е. волновая функция гладкая.

На рис. 2.4 представлены графики квадрата модуля волновых функций $|\psi_n(x)|^2$, определяющего плотность вероятности нахождения микрочастицы в яме. Плотность вероятности оказывается существенно различной для разных состояний микрочастицы, т.е. для разных значений квантового числа n . Так, например, в основном состоянии ($n=1$) микрочастица с наибольшей вероятностью находится в центре ямы, а в первом возбужденном состоянии, т.е. при $n=2$, вероятность обнаружить микрочастицу в центре ямы равна нулю, а пребывание микрочастицы в левой и правой половинах ямы равновероятно. Такое поведение кардинально отличается от поведения в яме классической микрочастицы, для которой плотность вероятности нахождения микрочастицы одинакова в любой точке ямы.

Вероятность того, что микрочастица в яме находится в области $x_1 \leq x \leq x_2$, определяется выражением

$$P(x_1, x_2) = \int_{x_1}^{x_2} |\psi_n(x)|^2 dx. \quad (2.9)$$

Отметим, что с математической точки зрения задача о движении микрочастицы в одномерной потенциальной яме с непроницаемыми стенками аналогична задаче о колебании струны с закрепленными концами. И в том, и в другом случае из граничных условий следует, что на ширине ямы (на длине струны) должно укладываться целое число

полуволин $L = n \frac{\lambda}{2}$. В нашем случае λ – это де-бройлевская длина волны микрочастицы в яме λ_n .

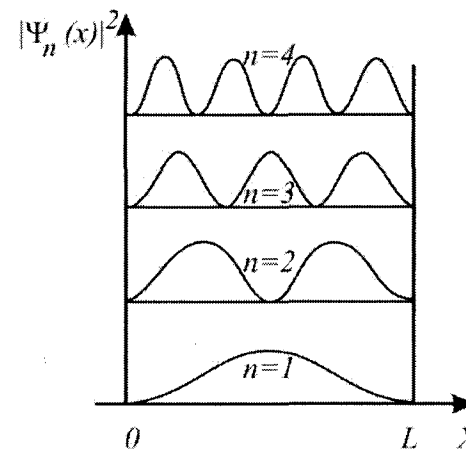


Рис. 2.4. Плотность вероятности нахождения микрочастицы в состояниях с $n = 1, 2, 3, 4$ для прямоугольной потенциальной ямы с непроницаемыми стенками.

2.1.2. Двумерная потенциальная яма. Рассмотрим микрочастицу, находящуюся в двумерной прямоугольной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками. В этом случае потенциальная энергия микрочастицы $U(x, y) = 0$, если $(x, y) \in \Omega$, и $U(x, y) = \infty$, если $(x, y) \notin \Omega$. Область $\Omega = \{(x, y) : 0 < x < L_1; 0 < y < L_2\}$ – прямоугольная область на плоскости (X, Y) (рис. 2.5). Вне потенциальной ямы, как и в одномерном случае, волновая функция микрочастицы $\psi(x, y) \equiv 0$. Поскольку движение микрочастицы в яме вдоль осей x и y происходит независимо, то волновую функцию $\psi(x, y)$ будем искать в виде произведения

$$\psi(x, y) = \psi_1(x)\psi_2(y), \quad (2.10)$$

где $\psi_1(x)$ – функция, зависящая только от координаты x , а $\psi_2(y)$ – функция, зависящая только от координаты y . Подставляя волновую функцию (2.10) в уравнение Шрёдингера, получаем

$$\nabla^2 \psi(x, y) + \frac{2m_0}{\hbar^2} E \psi(x, y) = 0,$$

или

$$\psi_2(y) \frac{\partial^2 \psi_1(x)}{\partial x^2} + \psi_1(x) \frac{\partial^2 \psi_2(y)}{\partial y^2} = -\frac{2m_0}{\hbar^2} E \psi_1(x)\psi_2(y).$$

Разделив левую и правую части этого выражения на произведение $\psi_1(x)\psi_2(y)$, приходим к соотношению

$$\frac{1}{\psi_1(x)} \frac{\partial^2 \psi_1(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{\psi_2(y)} \frac{\partial^2 \psi_2(y)}{\partial y^2} = -\frac{2m_0}{\hbar^2} E. \quad (2.11)$$

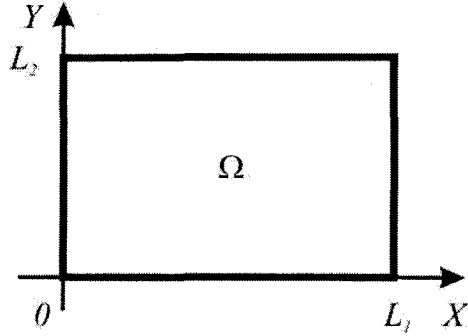


Рис. 2.5. Двумерная прямоугольная потенциальная яма с непроницаемыми стенками.

Первое слагаемое в левой части (2.11) зависит только от x , а второе – только от y . Поскольку их сумма равна постоянной величине, то это означает, что каждое из слагаемых также представляет собой постоянную величину, т.е.

$$\frac{1}{\psi_1(x)} \frac{\partial^2 \psi_1(x)}{\partial x^2} = -\frac{2m_0}{\hbar^2} E_1,$$

$$\frac{1}{\psi_2(y)} \frac{\partial^2 \psi_2(y)}{\partial y^2} = -\frac{2m_0}{\hbar^2} E_2,$$

где E_1 и E_2 – константы, имеющие размерность энергии, причем $E_1 + E_2 = E$. Таким образом, уравнение Шредингера для двумерной задачи разделяется на два одномерных уравнения

$$\frac{\partial^2 \psi_1(x)}{\partial x^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2} \psi_1(x) E_1 = 0,$$

$$\frac{\partial^2 \psi_2(y)}{\partial y^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2} \psi_2(y) E_2 = 0,$$

(2.12)

решения которых были получены выше. Функции $\psi_1(x)$ и $\psi_2(y)$ имеют вид

$$\psi_{1,n_1}(x) = \sqrt{\frac{2}{L_1}} \sin \frac{\pi n_1 x}{L_1}, \quad 0 < x < L_1 \quad (n_1 = 1, 2, 3, \dots),$$

$$\psi_{2,n_2}(y) = \sqrt{\frac{2}{L_2}} \sin \frac{\pi n_2 y}{L_2}, \quad 0 < y < L_2 \quad (n_2 = 1, 2, 3, \dots),$$

где n_1 и n_2 – квантовые числа. В результате волновая функция микрочастицы, находящейся в двумерной прямоугольной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками, принимает вид

$$\psi_{n_1, n_2}(x, y) = \sqrt{\frac{4}{L_1 L_2}} \sin \frac{\pi n_1 x}{L_1} \sin \frac{\pi n_2 y}{L_2}, \quad 0 < x < L_1, \quad 0 < y < L_2$$

$$(n_1, n_2 = 1, 2, 3, \dots).$$

Энергия микрочастицы в двумерной яме определяется выражением

$$E_{n_1, n_2} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_0} \left[\left(\frac{n_1}{L_1} \right)^2 + \left(\frac{n_2}{L_2} \right)^2 \right] \quad (n_1, n_2 = 1, 2, 3, \dots). \quad (2.13)$$

Спектр энергии (2.13) микрочастицы, как и следовало ожидать, является дискретным и зависит от двух квантовых чисел n_1 и n_2 .

Рассмотрим движение микрочастицы в квадратной потенциальной яме, т.е. при $L_1 = L_2 = L$. В этом случае энергетический спектр микрочастицы имеет вид

$$E_{n_1, n_2} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_0 L^2} [n_1^2 + n_2^2] \quad (n_1, n_2 = 1, 2, 3, \dots). \quad (2.14)$$

Из (2.14) следует, что одному и тому же энергетическому уровню E_{n_1, n_2} , определяемому квантовыми числами n_1 и n_2 , при $n_1 \neq n_2$ отвечают два различных состояния микрочастицы, описываемых волновыми функциями ψ_{n_1, n_2} и ψ_{n_2, n_1} . Энергетический уровень, которому соответствует не одно, а несколько состояний микрочастицы, называется вырожденным уровнем, а число соответствующих ему состояний называется кратностью вырождения или степенью вырождения уровня. В случае двумерной квадратной потенциальной ямы кратность вырождения энергетического уровня, для которого $n_1 \neq n_2$, равна двум. Энергетический уровень, которому соответствует одно состояние микрочастицы, называется невырожденным. В двумерной квадратной потенциальной яме невырожденными являются энергетические уровни с $n_1 = n_2$.

2.1.3. Трехмерная потенциальная яма. Рассмотрим микрочастицу, находящуюся в трехмерной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками (потенциальном ящике). Обозначим через $G = \{(x, y, z) : 0 < x < L_1, 0 < y < L_2, 0 < z < L_3\}$ внутреннюю область прямоугольного параллелепипеда (рис. 2.6). В данной задаче потенциальная энергия микрочастицы $U(x, y, z) = 0$, если $(x, y, z) \in G$ и $U(x, y, z) = \infty$, если $(x, y, z) \notin G$.

Вне потенциальной ямы волновая функция микрочастицы $\psi(x, y, z) \equiv 0$. Внутри ямы будем, так же как и в двумерном случае, искать волновую функцию в виде произведения

$$\psi(x, y, z) = \psi_1(x) \psi_2(y) \psi_3(z),$$

где функция $\psi_1(x)$ зависит только от координаты x , $\psi_2(y)$ – только от y , а $\psi_3(z)$ – только от z .

Используя тот же метод решения, что и для двумерной ямы, из уравнения Шредингера в трехмерном случае получаем три одномерных уравнения

$$\frac{\partial^2 \psi_1(x)}{\partial x^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2} \psi_1(x) E_1 = 0,$$

$$\frac{\partial^2 \psi_2(y)}{\partial y^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2} \psi_2(y) E_2 = 0,$$

$$\frac{\partial^2 \psi_3(z)}{\partial z^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2} \psi_3(z) E_3 = 0,$$

где $E_1 + E_2 + E_3 = E$. Решение этих уравнений, обращающееся в нуль на границе области G , т.е. на непроницаемых стенках потенциального ящика, определяет вид волновой функции микрочастицы

$$\psi_{n_1, n_2, n_3}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{L_1 L_2 L_3}} \sin \frac{\pi n_1 x}{L_1} \sin \frac{\pi n_2 y}{L_2} \sin \frac{\pi n_3 z}{L_3}, \quad 0 < x < L_1, \quad 0 < y < L_2, \quad 0 < z < L_3,$$

$$(n_1, n_2, n_3 = 1, 2, 3, \dots)$$

и ее энергетический спектр

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_0} \left[\left(\frac{n_1}{L_1} \right)^2 + \left(\frac{n_2}{L_2} \right)^2 + \left(\frac{n_3}{L_3} \right)^2 \right] \quad (n_1, n_2, n_3 = 1, 2, 3, \dots). \quad (2.15)$$

Отметим, что и волновая функция микрочастицы, и ее энергия в случае трехмерной потенциальной ямы зависят от трех квантовых чисел.

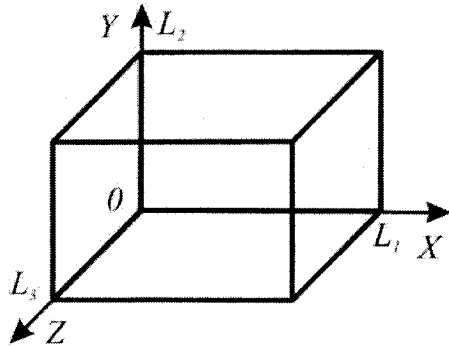


Рис. 2.6. Трехмерная прямоугольная потенциальная яма с непроницаемыми стенками.

Рассмотрим движение микрочастицы в кубической потенциальной яме, т.е. будем считать, что $L_1 = L_2 = L_3 = L$. В этом случае энергетический спектр микрочастицы имеет вид

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_0 L^2} [n_1^2 + n_2^2 + n_3^2], \quad (n_1, n_2, n_3 = 1, 2, 3, \dots). \quad (2.16)$$

Уровни энергии микрочастицы в кубической яме, для которых $n_1 = n_2 = n_3$, не вырождены, все остальные – вырождены.

2.2. Движение микрочастицы в области потенциального порога и барьера

В предыдущем параграфе было изучено движение микрочастицы в ограниченной области пространства, так называемое финитное движение. Перейдем теперь к анализу случаев, в которых микрочастица, находящаяся в силовых полях, может уходить на бесконечность, т.е. приступим к рассмотрению инфинитного движения микрочастицы.

2.2.1. Движение микрочастицы в области потенциального порога. Рассмотрим движение микрочастицы в силовом поле, в котором ее потенциальная энергия $U(x)$ равна нулю при $x < 0$ и $U(x) = U_0$ при $x > 0$. В этом случае говорят, что микрочастица находит-

ся в области потенциального порога. На границе порога, т.е. при $x = 0$, потенциальная энергия микрочастицы скачком меняется на конечную величину U_0 (рис. 2.7).

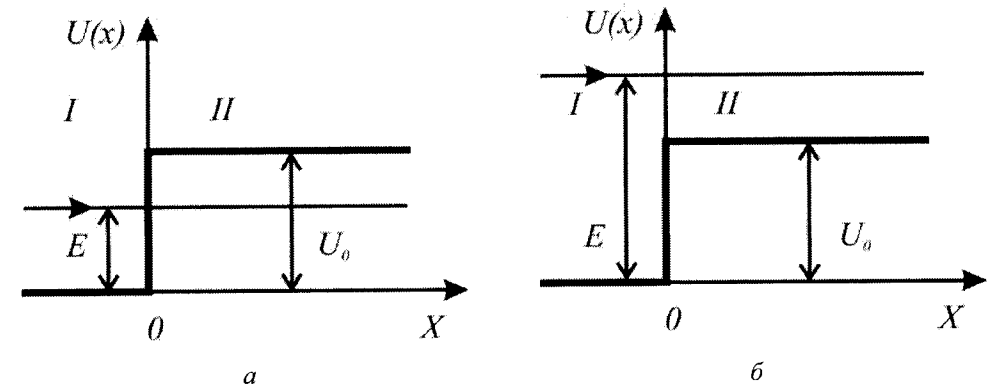


Рис. 2.7. Потенциальный порог: высокий (а); низкий (б).

Обозначим область слева от порога ($x \leq 0$) цифрой I и все решения для этой области будем отмечать индексом 1. Область справа от порога ($x \geq 0$) обозначим цифрой II и соответствующие ей решения будем отмечать цифрой 2.

Уравнение Шрёдингера для микрочастицы в таком силовом поле имеет вид: в области I

$$\frac{d^2 \psi_1}{dx^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2} E \psi_1 = 0,$$

в области II

$$\frac{d^2 \psi_2}{dx^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2} (E - U_0) \psi_2 = 0.$$

Рассмотрим сначала случай, когда энергия микрочастицы E меньше высоты потенциального порога U_0 , т.е. $E < U_0$ (рис. 2.7 а). Говорят, что в этом случае потенциальный порог высокий. Введя обозначения

$$k_1 = \sqrt{\frac{2m_0}{\hbar^2} E} \quad \text{и} \quad k_2 = \sqrt{\frac{2m_0}{\hbar^2} (U_0 - E)}, \quad (2.17)$$

получаем уравнения Шрёдингера для областей I и II в виде

$$\frac{d^2 \psi_1}{dx^2} + k_1^2 \psi_1 = 0, \quad (2.18 \text{ а})$$

$$\frac{d^2 \psi_2}{dx^2} - k_2^2 \psi_2 = 0. \quad (2.18 \text{ б})$$

Решения уравнений (2.18) есть

$$\psi_1(x) = A_1 e^{ik_1 x} + B_1 e^{-ik_1 x}, \quad (2.19 \text{ а})$$

$$\psi_2(x) = A_2 e^{k_2 x} + B_2 e^{-k_2 x}. \quad (2.19 \text{ б})$$

Отметим, что полученные волновые функции ψ_1 и ψ_2 , описывающие состояние микрочастицы в областях I и II в случае высокого потенциального порога, имеют различный вид. Первое слагаемое в волновой функции ψ_1 представляет собой плоскую волну де Бройля, распространяющуюся вдоль оси x из $-\infty$ к области порога, т.е. слева направо. Аналогично, второе слагаемое в ψ_1 описывает плоскую де-бройлевскую волну, распространяющуюся вдоль оси x в отрицательном направлении.

В том, что выражение e^{ikx} действительно описывает плоскую волну, легко убедиться, вспомнив про временной множитель $e^{-i\omega t}$ для волновой функции в стационарном состоянии. Умножая e^{ikx} на $e^{-i\omega t}$, получаем $e^{i(kx - \omega t)}$, т.е. плоскую волну де Бройля, распространяющуюся вдоль оси x в положительном направлении. Аналогично, e^{-ikx} представляет плоскую волну де Бройля, распространяющуюся вдоль оси x в отрицательном направлении.

Таким образом, волновая функция $\psi_1(x)$ в виде (2.19 а) представляет собой сумму падающей на порог и отраженной от него плоских волн де Бройля. Волновая функция $\psi_2(x)$ (2.19 б), характеризующая движение микрочастицы в области II, задается в виде суммы двух экспонент с действительными показателями степени.

Вспользуемся теперь условиями, налагаемыми на волновую функцию. Поскольку волновая функция должна быть ограниченной, а первое слагаемое в волновой функции $\psi_2(x)$ при x , стремящемся к бесконечности, неограниченно возрастает, то необходимо, чтобы коэффициент A_2 перед этим слагаемым был равен нулю. Далее, в силу того, что высота порога U_0 имеет конечную величину, волновая функция на границе раздела областей I и II должна быть не только непрерывной, но и гладкой, т.е. иметь непрерывную производную. Приравнение волновых функций и их производных на границе раздела двух областей, в которых они имеют разный вид, получило название сшивки волновых функций и их производных. В данном случае условия сшивки имеют вид

$$\psi_1(0) = \psi_2(0),$$

$$\psi_1'(0) = \psi_2'(0)$$

или

$$A_1 + B_1 = B_2,$$

$$ik_1 A_1 - ik_1 B_1 = -k_2 B_2. \quad (2.20)$$

Система уравнений (2.20) позволяет выразить коэффициенты B_1 и B_2 через коэффициент A_1 , т.е. через амплитуду падающей на порог волны де Бройля. Поскольку в подобных задачах все имеющие физический смысл величины, такие, например, как коэффициент отражения микрочастицы от порога, коэффициент прохождения и т.д. выражаются через отношение коэффициентов B_1 и B_2 (или аналогичных им) к коэффициенту A_1 , то без потери общности можно положить $A_1 = 1$. При этом для B_1 и B_2 из (2.20) получаем

$$B_1 = \frac{k_1 - ik_2}{k_1 + ik_2}, \quad B_2 = \frac{2k_1}{k_1 + ik_2}. \quad (2.21)$$

Таким образом, волновые функции микрочастицы в случае высокого порога имеют вид

$$\psi_1(x) = e^{ik_1 x} + \frac{k_1 - ik_2}{k_1 + ik_2} e^{-ik_1 x}, \quad x < 0, \quad (2.22 \text{ а})$$

$$\psi_2(x) = \frac{2k_1}{k_1 + ik_2} e^{-k_2 x}, \quad x > 0. \quad (2.22 \text{ б})$$

Система уравнений (2.20) имеет решение при любых значениях коэффициентов k_1 и k_2 , т.е. при произвольных значениях энергии E (напомним, что $E < U_0$). Это означает, что микрочастица обладает непрерывным энергетическим спектром.

Найдем коэффициент отражения, определяющий вероятность того, что микрочастица отразится от высокого порога. Согласно физическому смыслу, коэффициент отражения R есть

$$R = \frac{\bar{J}_{\text{отр}}}{\bar{J}_{\text{пад}}}, \quad (2.23)$$

где $\bar{J}_{\text{пад}}$ и $\bar{J}_{\text{отр}}$ – векторы плотности потока вероятности соответственно для падающей (первое слагаемое в (2.22 а)) и отраженной (второе слагаемое в (2.22 а)) волн. В первой главе было показано, что вектор плотности потока вероятности определяется через волновую функцию следующим образом:

$$\bar{J} = \frac{i\hbar}{2m_0} [\psi \cdot \text{grad} \psi^* - \psi^* \cdot \text{grad} \psi]. \quad (2.24 \text{ а})$$

В случае одномерного движения микрочастиц последняя формула упрощается до

$$\bar{J} = \frac{i\hbar}{2m_0} \left[\psi \cdot \frac{d\psi^*}{dx} - \psi^* \cdot \frac{d\psi}{dx} \right]. \quad (2.24 \text{ б})$$

С учетом соотношений (2.22 а) и (2.24 б) получаем

$$|\bar{J}_{\text{пад}}| = \frac{\hbar k_1}{m_0},$$

$$|\bar{J}_{\text{отр}}| = \frac{\hbar k_1}{m_0}.$$

Подставляя эти выражения в (2.23), находим, что

$$R = 1.$$

Коэффициент прохождения D микрочастицы через порог, определяющий вероятность того, что микрочастица пройдет в область II (коэффициент прозрачности порога), имеет вид

$$D = \frac{\bar{J}_{\text{прош}}}{\bar{J}_{\text{наб}}}, \quad (2.25)$$

где $\bar{J}_{\text{прош}}$ – вектор плотности потока вероятности для прошедшей волны $\psi_2(x)$ (2.22 б).

Подставляя $\psi_2(x)$ в (2.24), получаем, что $\bar{J}_{\text{прош}} = 0$, а, следовательно, и $D = 0$.

Таким образом, в случае высокого порога

$$R = 1, \quad D = 0$$

и выполняется условие: $R + D = 1$.

Рассмотрим поведение микрочастицы в области II в случае высокого потенциального порога (рис. 2.7 а). Волновая функция микрочастицы $\psi_2(x)$ (см. (2.22 б)) отлична от нуля и спадает с x по экспоненциальному закону, а это означает, что существует отличная от нуля вероятность пребывания микрочастицы под порогом, т.е. в области, в которой полная энергия микрочастицы E меньше ее потенциальной энергии U_0 . С точки зрения классической механики эта область для микрочастицы запрещена, так как условие $E < U_0$ означает, что кинетическая энергия микрочастицы отрицательна. Однако с точки зрения квантовой механики никакого противоречия здесь нет. Кинетическая энергия является функцией импульса микрочастицы p , а потенциальная энергия – функцией ее координаты x , но, согласно соотношению неопределенностей, одновременное точное определение координаты и импульса невозможно. Поэтому в квантовой механике представление полной энергии микрочастицы в виде суммы одновременно точно определенных кинетической и потенциальной энергий, как уже отмечалось ранее, не имеет смысла.

Полученный результат означает, что микрочастица может проникать в области, которые для макроскопической частицы запрещены. Плотность вероятности нахождения микрочастицы в области II определяется выражением

$$w_2(x) = \frac{dP}{dx} = |\psi_2(x)|^2 = \left| \frac{2k_1}{k_1 + ik_2} \right|^2 e^{-2k_2 x} = \left| \frac{2k_1}{k_1 + ik_2} \right|^2 e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m_0(U_0 - E)}x}$$

и зависит от массы микрочастицы m_0 , разности энергий $U_0 - E$, а также расстояния от границы порога x (рис.2.8). Оценим величину экспоненциального множителя для случая электрона, полагая $U_0 - E = 1$ эВ. При $x = 10^{-10}$ м, т.е. при расстоянии от порога, сравнимом с размерами атома,

$$e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m_0(U_0 - E)}x} \approx 0,29.$$

Видно, что экспоненциальный множитель в этом случае имеет заметную величину, откуда следует, что вероятность найти электрон на таком расстоянии в области II высокого потенциального порога достаточно велика. При $x = 10^{-9}$ м

$$e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m_0(U_0 - E)}x} \approx 4,54 \cdot 10^{-8},$$

что означает, что вероятность пребывания электрона на таком расстоянии от порога ничтожно мала. Полученные оценки показывают, что электрон с заметной вероятностью может проникать в область II лишь на расстояния, сравнимые с размером атома.

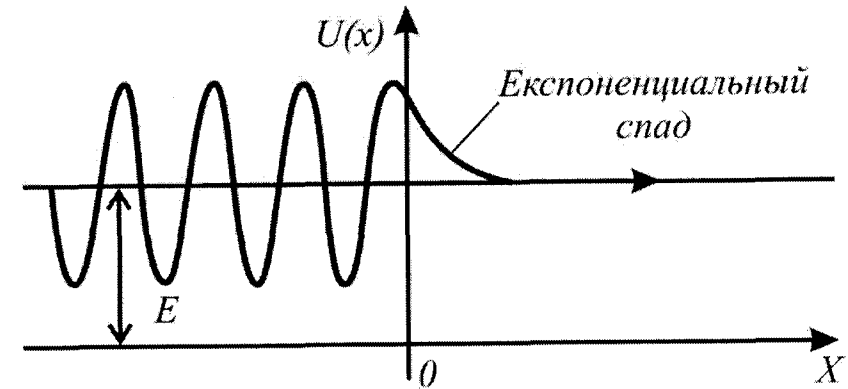


Рис. 2.8. Схематическое изображение волновой функции микрочастицы, налетающей на высокий потенциальный барьер.

Таким образом, хотя коэффициент отражения микрочастицы от высокого барьера $R = 1$, т.е. отражение полное, оно не обязательно происходит на самом пороге, т.е. на границе раздела областей I и II. С определенной вероятностью микрочастица может проникнуть в область II и затем выйти из нее.

Перейдем теперь к анализу случая, когда энергия налетающей на порог микрочастицы E превышает высоту потенциального порога U_0 , т.е. $E > U_0$. Такой порог носит название низкого потенциального порога (рис. 2.7 б). В этом случае уравнение Шрёдингера для областей I и II имеет вид

$$\frac{d^2 \psi_1}{dx^2} + k_1^2 \psi_1 = 0, \quad (2.26 \text{ а})$$

$$\frac{d^2 \psi_2}{dx^2} + k_2^2 \psi_2 = 0. \quad (2.26 \text{ б})$$

где k_1 задано соотношением (2.17), а

$$k_2 = \sqrt{\frac{2m_0}{\hbar^2} (E - U_0)}. \quad (2.27)$$

Наиболее общее решение системы (2.27) записывается в виде

$$\psi_1(x) = A_1 e^{ik_1 x} + B_1 e^{-ik_1 x}, \quad (2.28 \text{ а})$$

$$\psi_2(x) = A_2 e^{ik_2 x} + B_2 e^{-ik_2 x}. \quad (2.28 \text{ б})$$

Будем считать, что микрочастица приближается к порогу со стороны отрицательных значений x , т.е. движется слева направо. При этом первое слагаемое в $\psi_1(x)$ описывает падающую на порог волну де Бройля, а второе слагаемое в $\psi_1(x)$ – волну, отраженную от порога. Аналогично, первое слагаемое в $\psi_2(x)$ соответствует прошедшей через порог волне де Бройля. Поскольку отраженная волна в области II отсутствует, то коэффициент B_2 в (2.28 б) следует положить равным нулю, т.е. $B_2 = 0$.

Условие сшивки волновых функций и их производных на границе (при $x=0$) приводит к следующим уравнениям для коэффициентов A_1 , B_1 и A_2 :

$$A_1 + B_1 = A_2, \quad (2.29)$$

$$k_1 A_1 - k_1 B_1 = k_2 A_2.$$

Полагая, как и в предыдущем случае, $A_1 = 1$ для коэффициентов B_1 и A_2 получаем

$$B_1 = \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2}, \quad A_2 = \frac{2k_1}{k_1 + k_2}.$$

Таким образом, волновые функции микрочастицы в случае ее движения в области низкого порога имеют вид

$$\psi_1(x) = e^{ik_1 x} + \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} e^{-ik_1 x},$$

$$\psi_2(x) = \frac{2k_1}{k_1 + k_2} e^{ik_2 x},$$

где k_1 и k_2 заданы соотношениями (2.3) и (2.27).

Для определения коэффициентов отражения R и прохождения D микрочастицы через порог найдем векторы плотности потока вероятности для падающей, отраженной и прошедшей (преломленной) волн де Бройля. Подставляя найденные волновые функции в (2.24), получаем

$$|\bar{J}_{\text{над}}| = \frac{\hbar k_1}{m_0},$$

$$|\bar{J}_{\text{отп}}| = \frac{\hbar k_1}{m_0} \left| \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \right|^2, \quad (2.30)$$

$$|\bar{J}_{\text{прош}}| = \frac{\hbar k_2}{m_0} \left| \frac{2k_1}{k_1 + k_2} \right|^2.$$

Коэффициент отражения микрочастицы от низкого потенциального порога с учетом (2.23) и (2.30) есть

$$R = \frac{|\bar{J}_{\text{отп}}|}{|\bar{J}_{\text{над}}|} = \left| \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \right|^2 = \left(\frac{1 - \sqrt{1 - U_0/E}}{1 + \sqrt{1 - U_0/E}} \right)^2. \quad (2.31)$$

Из (2.31) следует, что при $E > U_0$ существует отличная от нуля вероятность отражения микрочастицы от низкого потенциального порога, т.е. возможно так называемое надбарьерное отражение. Этот результат является чисто квантовым и объясняется наличием у микрочастицы волновых свойств. Макроскопическая частица, подчиняющаяся законам классической механики, при прохождении через низкий потенциальный порог не испытывает отражения, в области порога лишь уменьшается ее кинетическая энергия.

Коэффициент прохождения микрочастицы через порог, согласно (2.30), равен

$$D = \frac{|\bar{J}_{\text{прош}}|}{|\bar{J}_{\text{над}}|} = \frac{4k_1 k_2}{(k_1 + k_2)^2} = 4 \frac{\sqrt{1 - U_0/E}}{1 + \sqrt{1 - U_0/E}}. \quad (2.32)$$

Таким образом, и в случае низкого порога $R + D = 1$, что естественно было ожидать с точки зрения сложения вероятностей – падающая на порог микрочастица либо отразится от него, либо пройдет в область II.

2.2.2. Прохождение микрочастицы через потенциальный барьер. Область пространства, в которой потенциальная энергия микрочастицы U больше, чем в окружающих областях, называется потенциальным барьером. Анализ движения микрочастицы в области потенциального барьера удобно начать с рассмотрения простейшего случая одномерного прямоугольного потенциального барьера (рис. 2.9). Пусть потенциальная энергия микрочастицы при $x < 0$ и $x > L$ равна нулю, а в интервале $0 < x < L$ $U = U_0$.

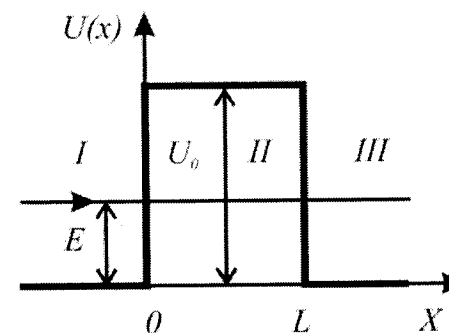


Рис. 2.9. Прямоугольный потенциальный барьер.

Обозначим цифрой I область слева от барьера, цифрой II область $0 < x < L$ и цифрой III область справа от барьера. Будем считать, что микрочастица приближается к барьеру со стороны отрицательных значений x , т.е. движется слева направо. Предположим, что энергия микрочастицы E меньше высоты потенциального барьера U_0 , т.е. $E < U_0$. Запишем уравнение Шредингера в областях I, II и III

$$\frac{d^2 \psi_1}{dx^2} + k_1^2 \psi_1 = 0,$$

$$\frac{d^2 \psi_2}{dx^2} - k_2^2 \psi_2 = 0, \quad (2.33)$$

$$\frac{d^2 \psi_3}{dx^2} + k_1^2 \psi_3 = 0,$$

где k_1 и k_2 заданы соотношениями (2.17). Волновые функции, являющиеся решением уравнений (2.33), имеют вид

$$\psi_1(x) = A_1 e^{ik_1 x} + B_1 e^{-ik_1 x},$$

$$\psi_2(x) = A_2 e^{k_2 x} + B_2 e^{-k_2 x}, \quad (2.34)$$

$$\psi_3(x) = A_3 e^{ik_1 x} + B_3 e^{-ik_1 x}.$$

Как обычно, будем считать амплитуду падающей на барьер волны де Бройля $A_1 = 1$, а также положим коэффициент $B_3 = 0$, принимая во внимание, что при движении микрочастицы слева направо в области III может распространяться только проходящая волна.

Условия сшивки волновых функций и их производных на границах барьера, т.е. при $x = 0$ и $x = L$, приводят к следующей системе уравнений:

$$\begin{aligned} 1 + B_1 &= A_2 + B_2, \\ ik_1 - ik_1 B_1 &= k_2 A_2 - k_2 B_2, \\ A_2 e^{k_2 L} + B_2 e^{-k_2 L} &= A_3 e^{ik_1 L}, \\ k_2 A_2 e^{k_2 L} - k_2 B_2 e^{-k_2 L} &= ik_1 A_3 e^{ik_1 L}. \end{aligned} \quad (2.35)$$

Система (2.35) представляет собой систему четырех уравнений с четырьмя неизвестными – коэффициентами B_1, A_2, B_2 и A_3 . Она имеет решение при любых значениях параметров k_1 и k_2 , т.е. при любых значениях энергии микрочастицы E . Следовательно, энергетический спектр микрочастицы непрерывный.

Основное внимание в данной задаче сосредоточим на анализе прохождения микрочастицы через барьер. Решая систему (2.35), для амплитуды A_3 прошедшей через барьер волны получаем

$$A_3 = \frac{4ik_1 k_2 e^{ik_1 L}}{(k_1 + ik_2)^2 e^{k_2 L} - (k_1 - ik_2)^2 e^{-k_2 L}}.$$

Найдем вектор плотности потока вероятности для падающей на барьер и прошедшей через него волны. С учетом (2.24 б) и (2.34) для $|\vec{J}_{\text{пад}}|$ и $|\vec{J}_{\text{прои}}|$ получаем

$$\begin{aligned} |\vec{J}_{\text{пад}}| &= \frac{\hbar k_1}{m_0}, \\ |\vec{J}_{\text{прои}}| &= \frac{\hbar k_1}{m_0} |A_3|^2. \end{aligned}$$

Используя найденные значения $\vec{J}_{\text{пад}}$ и $\vec{J}_{\text{прои}}$, находим коэффициент прохождения микрочастицы через барьер

$$D = \frac{|\vec{J}_{\text{прои}}|}{|\vec{J}_{\text{пад}}|} = |A_3|^2 = \left[1 + \left(\frac{k_1^2 + k_2^2}{2k_1 k_2} \right)^2 \text{sh}^2(k_2 L) \right]^{-1}, \quad (2.36)$$

где гиперболический синус равен

$$\text{sh}(k_2 L) = (e^{k_2 L} - e^{-k_2 L})/2.$$

В случае, когда ширина барьера L удовлетворяет условию $k_2 L \gg 1$ (приведенные выше численные оценки показывают, что для электрона это условие выполняется уже при ширине L в несколько атомных слоев), $e^{-k_2 L} \ll 1$ и гиперболический синус можно заменить экспонентой

$$\text{sh}(k_2 L) \approx e^{k_2 L} / 2.$$

Коэффициент прохождения микрочастицы через порог D в этом случае принимает вид

$$D \approx \frac{16k_1^2 k_2^2}{(k_1^2 + k_2^2)} e^{-2k_2 L}.$$

Подставляя сюда выражения для k_1 и k_2 , получаем

$$D \approx D_0 \exp \left[-\frac{2L}{\hbar} \sqrt{2m_0(U_0 - E)} \right].$$

Здесь коэффициент $D_0 = 16 \frac{E}{U_0} \left(1 - \frac{E}{U_0} \right)$ – медленно изменяющаяся функция отношения

E/U_0 , численное значение которой по порядку величины сравнимо с единицей. Основной вклад в зависимость D от параметров задачи дает экспоненциальный множитель. Поэтому в большинстве случаев при оценке коэффициента прохождения через потенциальный барьер полагают $D_0 \approx 1$. При этом выражение для D принимает вид

$$D \approx \exp \left[-\frac{2L}{\hbar} \sqrt{2m_0(U_0 - E)} \right]. \quad (2.37)$$

Из (2.37) следует, что коэффициент прохождения D сильно (экспоненциально) зависит от ширины барьера L , массы микрочастицы m_0 и разности энергий $U_0 - E$.

Не менее важен случай, когда энергия микрочастицы $E > U_0$. Решения уравнения Шрёдингера в рассматриваемых трех областях имеют вид

$$\begin{aligned} \psi_1(x) &= e^{ik_1 x} + B_1 e^{-ik_1 x}, \\ \psi_2(x) &= A_2 e^{ik_2 x} + B_2 e^{-ik_2 x}, \\ \psi_3(x) &= A_3 e^{ik_1 x}, \end{aligned} \quad (2.38)$$

где

$$k_2 = \sqrt{\frac{2m_0}{\hbar^2} (E - U_0)}.$$

Условие сшивки волновых функций и их производных на границах барьера (при $x = 0$ и $x = L$) приводят к следующей системе уравнений:

$$\begin{aligned} 1 + B_1 &= A_2 + B_2, \\ ik_1 - ik_1 B_1 &= ik_2 A_2 - ik_2 B_2, \\ A_2 e^{ik_2 L} + B_2 e^{-ik_2 L} &= A_3 e^{ik_1 L}, \\ ik_2 A_2 e^{ik_2 L} - ik_2 B_2 e^{-ik_2 L} &= ik_1 A_3 e^{ik_1 L}. \end{aligned}$$

Решая эту систему, находим амплитуду прошедшей волны

$$A_3 = \frac{4k_1 k_2 e^{-ik_1 L}}{(k_1 + k_2)^2 e^{ik_2 L} - (k_1 - k_2)^2 e^{-ik_2 L}}.$$

Общий характер волновой функции представлен на рис. 2.10. Большая часть падающей волны отражается, но малая доля проходит через барьер в область III.

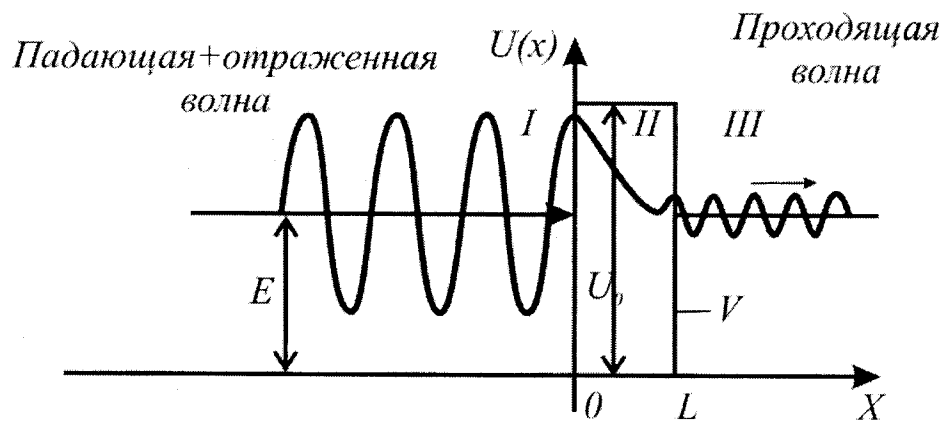


Рис. 2.10. Схематическое изображение волновой функции микрочастицы, налетающей на прямоугольный потенциальный барьер конечной ширины L .

Коэффициент прохождения микрочастицы над потенциальным барьером D выражается через векторы плотности потока вероятности для падающей и прошедшей волн, которые равны

$$|\vec{J}_{\text{пад}}| = \frac{\hbar k_1}{m_0} \quad \text{и} \quad |\vec{J}_{\text{прош}}| = \frac{\hbar k_1}{m_0} |A_3|^2.$$

Следовательно, коэффициент прохождения D равен

$$D = |A_3|^2 = \left| \frac{4ik_1 k_2 e^{ik_1 L}}{(k_1 + ik_2)^2 e^{ik_2 L} - (k_1 - ik_2)^2 e^{-ik_2 L}} \right|^2.$$

Подставляя сюда выражения для k_1 и k_2 , получаем

$$D = \left[1 + \frac{U_0^2 \sin^2 k_2 L}{4E(E - U_0)} \right]^{-1}.$$

Коэффициент прохождения D обращается в единицу при $\sin k_2 L = 0$, т.е. при

$$\sqrt{\frac{2m_0(E - U_0)}{\hbar^2}} L = \pi n.$$

Таким образом, значения энергии микрочастицы, при которых $D = 1$, составляют

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_0 L^2} n^2 + U_0 \quad (n = 1, 2, 3, \dots). \quad (2.39)$$

Состояния с энергией (2.39), при которых $D = 1$, называются резонансными состояниями. В случаях резонанса на ширине барьера укладывается целое число полуволин де Бройля: $k_2 L = n\pi$, $k_2 = 2\pi/\lambda$, $L = n\lambda/2$. Эти значения энергии совпадают (с учетом сдвига на постоянную величину U_0) с уровнями энергии микрочастицы, находящейся в прямоугольной потенциальной яме с непроницаемыми стенками. На рис. 2.11 изображен график зависимости коэффициента прозрачности D от энергии налетающей на барьер микрочастицы.

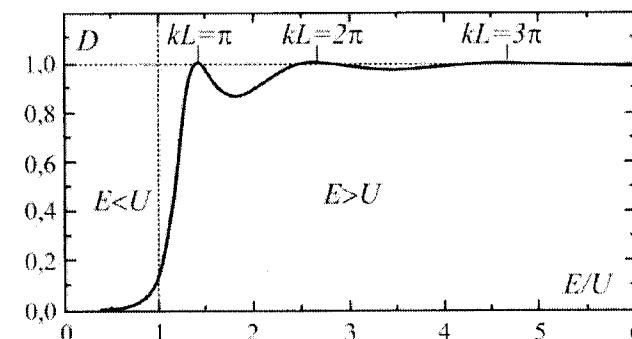


Рис. 2.11. Зависимость коэффициента прозрачности D от энергии налетающей на прямоугольный барьер микрочастицы при $m_0 L^2 U_0 / \hbar^2 = 12$.

Хотя значение $n = 0$ формально и удовлетворяет условию $\sin k_2 L = 0$, но при $n = 0$ коэффициент прохождения D не будет равен единице. Дело в том, что при $n = 0$ энергия микрочастицы $E = U_0$, т.е. $E - U_0 = 0$ и параметр k_2 также равен нулю. Это означает, что числитель и знаменатель дроби в выражении для D равны нулю. Избавляясь от неопределенности, находим, что коэффициент прохождения при $n = 0$ оказывается равным

$$D = \left[1 + \frac{m_0 L^2 U_0}{2\hbar^2} \right]^{-1}.$$

Аналогичным образом решается задача о движении микрочастицы над прямоугольной потенциальной ямой конечной глубины.

Обобщим полученный результат на случай потенциального барьера произвольной формы. Для этого представим потенциальный барьер в виде последовательности большого числа узких прямоугольных потенциальных барьеров, расположенных один за другим (рис. 2.12 а). Будем считать, что барьер имеет достаточно плавную форму, т.е.

полагать, что его высота на расстоянии, сравнимом с длиной волны де Бройля, изменяется незначительно. В этом случае отражением волны на выступающих участках прямоугольных барьеров можно пренебречь и считать, что ослабление волны происходит в основном за счет поглощения.

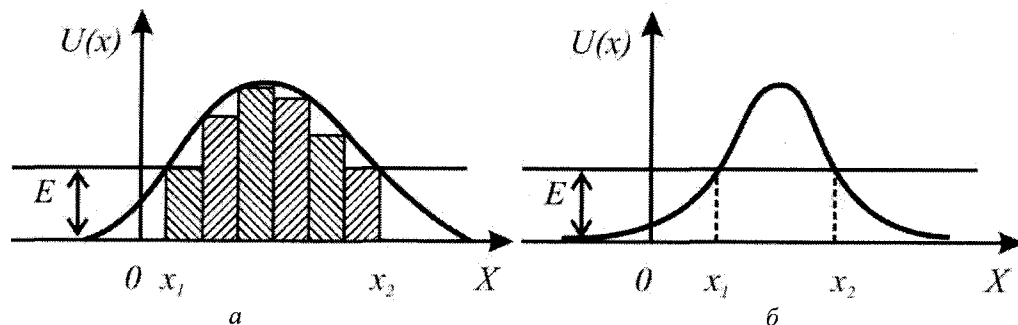


Рис. 2.12. Потенциальный барьер произвольной формы: разбиение барьера на элементарные прямоугольные барьеры (а); определение пределов интегрирования при вычислении коэффициента прозрачности барьера (б).

Волна де Бройля, прошедшая через i -й прямоугольный барьер, представляет собой волну, падающую на $i+1$ -й барьер и т.д. Вероятность прохождения микрочастицы через цепочку последовательно расположенных потенциальных барьеров равна произведению вероятностей прохождения через каждый из барьеров. Таким образом, коэффициент прохождения D равен произведению коэффициентов прохождения D_i для каждого элементарного прямоугольного барьера:

$$D = \prod_i D_i \approx \prod_i \exp\left\{-\frac{2x_i}{\hbar} \sqrt{2m_0[U(x_i) - E]}\right\} = \exp\left\{-\sum_i \frac{2\Delta x_i}{\hbar} \sqrt{2m_0[U(x_i) - E]}\right\}, \quad (2.40)$$

где Δx_i – ширина а $U(x_i)$ – высота i -го барьера. Переходя в (2.40) от суммирования к интегрированию, получаем

$$D \approx \exp\left\{-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m_0[U(x) - E]} dx\right\}, \quad (2.41)$$

где x_1 и x_2 – значения координат, при которых $U(x) = E$ (рис. 2.12 б).

2.2.3. Туннельный эффект. Прохождение микрочастицы через потенциальный барьер, высота которого превышает энергию микрочастицы, получило название туннельного эффекта (микрочастица, проходя под барьером, как бы движется в туннеле). Отметим, что туннельный эффект представляет собой чисто квантовое явление. Классическая микрочастица, подходя к барьеру, высота которого больше ее полной энергии, отражается от него. Пройти через такой барьер, т.е. через область, в которой ее кинетическая энергия стала бы отрицательной, она не может. Квантовая микрочастица может пройти через этот потенциальный барьер, причем вероятность ее прохождения сильно (экспоненциально) зависит от массы микрочастицы, а также от вида потенциального барьера $U(x)$. Подчеркнем, что при прохождении через барьер полная энергия микрочастицы E не меняется.

Туннельный эффект объясняет ряд важных физических явлений, таких, например, как холодная эмиссия электронов из металла, радиоактивный α -распад ядер, контактную разность потенциалов и т.д. Кроме того, туннельный эффект находит очень широкое при-

менение в технических приложениях. В частности, на его основе был создан сканирующий туннельный микроскоп (СТМ), который произвел подлинную революцию в физике и технике исследования свойств поверхности и имеет широкие перспективы в связи с развитием нанотехнологий.

2.2.4. Холодная эмиссия электронов из металла. Как известно, для того чтобы вырвать электрон из металла, ему нужно сообщить дополнительную энергию, равную работе выхода $A_{\text{вых}}$. Это означает, что электрон в металле находится в потенциальной яме, глубина которой $U_0 = A_{\text{вых}}$ (рис. 2.13 а).

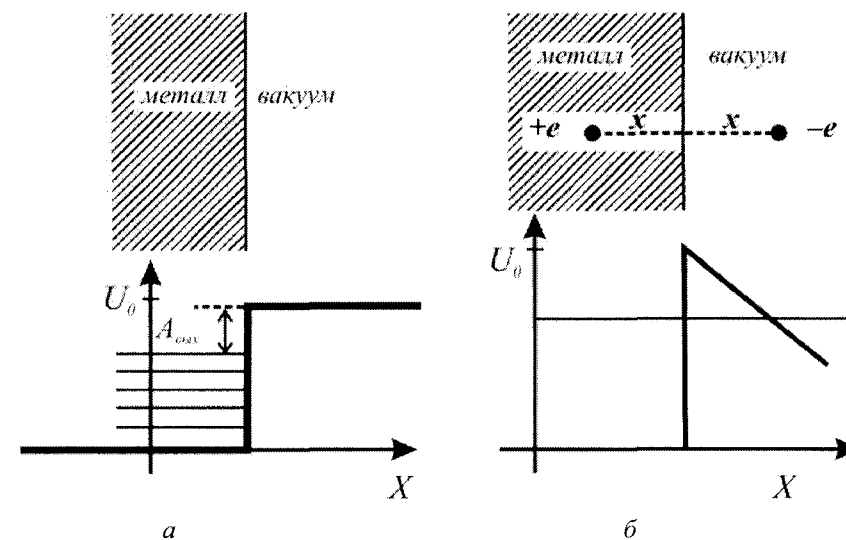


Рис. 2.13. Потенциальный барьер для электрона в металле: без внешнего электрического поля (а); при наличии внешнего электрического поля (б).

Пусть вблизи поверхности металла имеется постоянное электрическое поле напряженности F , способствующее выходу электронов из металла. Тогда вблизи поверхности металла потенциальная энергия электрона имеет вид

$$U(x) = U_0 - eFx = A_{\text{вых}} - eFx, \quad (2.42)$$

т.е. на границе металл-вакуум возникает потенциальный барьер треугольной формы (рис. 2.13 б). Туннелирование электронов через этот барьер и объясняет явление холодной или, как ее еще называют, автоэлектронной эмиссии – выход электронов из металла при сколь угодно низких температурах.

Для строгого решения данной задачи необходимо также принимать во внимание силу зеркального изображения, действующую со стороны металла на вылетевший электрон. Однако учет этой силы, не оказывая заметного влияния на конечный результат, сильно усложняет вычисления. Поэтому вклад силы изображения в вид потенциального барьера учитывать здесь не будем.

В рамках классической физики явление холодной эмиссии не находит объяснения. Действительно, поскольку электрическое поле в металл не проникает, то оно может изменить потенциальную энергию электронов лишь вне металла. А это приводит к возникновению потенциального барьера, преодолеть который, согласно представлениям классической физики, электрон не может.

При квантовомеханическом рассмотрении вероятность туннелирования электрона из металла определяется коэффициентом прохождения D через треугольный потенциальный барьер (рис. 2.13 б)

$$D \approx \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m_0[U(x) - E]} dx \right\},$$

т.е. задача сводится к вычислению интеграла

$$I = \frac{2}{\hbar} \int_0^{x_0} \sqrt{2m_0[U(x) - E]} dx,$$

где $U(x)$ определено выражением (2.42), а верхний предел интегрирования x_0 находится из условия $U(x_0) = E$. Интегрируя, получаем

$$I = \frac{4\sqrt{2m_0}}{3e\hbar F} (A_{\text{вых}} - E)^{3/2}.$$

Введем обозначение

$$F_0 = \frac{4\sqrt{2m_0}}{3e\hbar} (A_{\text{вых}} - E)^{3/2},$$

где величина F_0 имеет смысл эффективного электрического поля в металле. Тогда коэффициент прохождения электронов через барьер принимает вид

$$D \approx \exp \left(-\frac{F_0}{F} \right).$$

Плотность тока холодной эмиссии j пропорциональна коэффициенту прохождения через барьер D , следовательно, плотность тока как функция напряженности электрического поля F имеет следующий вид

$$j = j_0 \exp \left(-\frac{F_0}{F} \right).$$

Оценим величину F_0 . Полагая $A_{\text{вых}} - E \sim 1$ эВ, получаем $F_0 \sim 10^8$ В/м. Это означает, что заметный по величине ток холодной эмиссии может достигаться лишь при приложении к металлу электрического поля, напряженность которого $F \sim F_0 \sim 10^8$ В/м.

Холодная эмиссия электронов находит широкое применение при изучении физических свойств поверхностей, адсорбции газов, явлений катализа и коррозии. Эмиттеры с холодной эмиссией (автоэлектронные эмиттеры) используются в технике, особенно в тех случаях, когда необходимо получить высокую плотность тока j . Для того, чтобы создать большую напряженность электрического поля F вблизи поверхности металла, автоэлектронные эмиттеры делают в виде поверхностей с малым радиусом кривизны: в виде острия, лезвия, торца нити и т.д.

Важным достоинством эмиттеров с холодной эмиссией является то, что они не требуют энергетических затрат на подогрев, а также их безынерционность. В ряде случаев

холодная эмиссия может играть и негативную роль, способствуя утечкам тока и развитию вакуумного пробоя. Для снижения влияния холодной эмиссии в таких ситуациях необходимо уменьшить поле F у поверхности проводника, или повысить работу выхода, подбирая соответствующие материалы или покрытия.

2.2.5. Эффективная глубина проникновения микрочастицы в область порога. Вычислим эффективную глубину $x_{\text{эфф}}$ проникновения электрона в область порога при $U_0 - E = 1$ эВ, т.е. когда потенциальный порог следует считать высоким (рис. 2.7 а). В этом случае, как уже отмечалось выше, хотя коэффициент отражения микрочастицы от порога равен единице, тем не менее, существует вероятность обнаружить микрочастицу в области под порогом, т.е. при $x > 0$. Согласно (2.25), плотность вероятности нахождения микрочастицы в области под порогом имеет вид

$$w_2(x) = |\psi_2(x)|^2 = \left| \frac{2k_1}{k_1 + ik_2} \right|^2 e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m_0(U_0 - E)}x},$$

где k_1 задаются выражениями (2.17). Определим эффективную глубину проникновения микрочастицы $x_{\text{эфф}}$ в область потенциального порога как расстояние от границы порога, на котором плотность вероятности обнаружения микрочастицы уменьшается в $e = 2,718$ раз. Из такого определения $x_{\text{эфф}}$ следует

$$\frac{w(x_{\text{эфф}})}{w(0)} = \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m_0(U_0 - E)}x_{\text{эфф}} \right] = e^{-1},$$

что дает

$$\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m_0(U_0 - E)}x_{\text{эфф}} = 1.$$

Отсюда находим

$$x_{\text{эфф}} = \frac{\hbar}{2\sqrt{2m_0(U_0 - E)}}.$$

В случае электрона, налетающего на потенциальный порог, для которого $U_0 - E = 1$ эВ, получаем

$$x_{\text{эфф}} = \frac{1,05 \cdot 10^{-34}}{2\sqrt{2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}} \approx 10^{-10} \text{ м} = 0,1 \text{ нм}.$$

2.3. Микрочастица в яме конечной глубины

В разделе 2.1 рассмотрено движение микрочастицы в потенциальной яме с бесконечно высокими стенками. Переход к анализу движения микрочастицы в яме конечной глубины проведем поэтапно и сначала рассмотрим микрочастицу в потенциальной яме с одной бесконечно высокой стенкой (рис. 2.14). Такая задача представляет практический интерес, поскольку потенциальная энергия двух микрочастиц, между которыми действуют силы притяжения, например двух атомов, образующих молекулу, по виду близка к рассматриваемой модели.

2.3.1. Одномерная яма с одной бесконечно высокой стенкой. Рассмотрим микрочастицу, движущуюся в одномерной потенциальной яме вида

$$U(x) = \begin{cases} \infty, & x < 0, \\ 0, & 0 < x < L, \\ U_0, & x > L. \end{cases}$$

При $x < 0$ потенциальная энергия микрочастицы бесконечна и волновая функция $\psi(x)$, как известно, обращается в нуль. Поэтому основное внимание при решении данной задачи будет уделено движению микрочастицы в области $x > 0$.

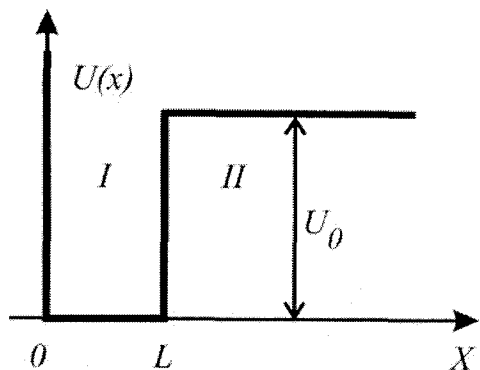


Рис. 2.14. Прямоугольная потенциальная яма с одной бесконечно высокой стенкой.

Обозначим цифрой I область $0 < x < L$, а цифрой II — область $x > L$. Рассмотрим сначала случай, при котором полная энергия микрочастицы $E < U_0$, т.е. будем считать, что микрочастица находится в потенциальной яме. Уравнение Шрёдингера в области I имеет вид

$$\frac{d^2\psi_1}{dx^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2} E \psi_1 = 0, \quad (2.43)$$

а в области II

$$\frac{d^2\psi_2}{dx^2} - \frac{2m_0}{\hbar^2} (U_0 - E) \psi_2 = 0. \quad (2.44)$$

Уравнения (2.43) и (2.44) приводятся к виду

$$\frac{d^2\psi_1}{dx^2} + k_1^2 \psi_1 = 0, \quad (2.45 \text{ а})$$

$$\frac{d^2\psi_2}{dx^2} - k_2^2 \psi_2 = 0, \quad (2.45 \text{ б})$$

где k_1 и k_2 заданы соотношениями (2.17).

Решая уравнения (2.45), находим $\psi_1(x)$ и $\psi_2(x)$

$$\psi_1(x) = A \sin(k_1 x + \delta), \quad (2.46 \text{ а})$$

$$\psi_2(x) = B e^{k_2 x} + C_2 e^{-k_2 x}. \quad (2.46 \text{ б})$$

Воспользуемся условиями, налагаемыми на волновую функцию. Поскольку волновая функция должна быть всюду конечной, а первое слагаемое в (2.46 б) при $x \rightarrow \infty$ неограниченно возрастает, то необходимо потребовать, чтобы коэффициент B был равен нулю, т.е. чтобы $\psi_2(x) = C e^{-k_2 x}$.

Перейдем к анализу граничных условий. Непрерывность волновой функции $\psi_1(x)$ на левой границе ямы приводит к соотношению $\psi_1(0) = 0$, откуда следует, что $\delta = 0$. Условие сшивки волновых функций и их производных при $x = L$ дает следующую систему уравнений

$$A \sin k_1 L = C e^{-k_2 L}, \quad (2.47)$$

$$k_1 A \cos k_1 L = -k_2 C e^{-k_2 L}.$$

Разделив первое уравнение (2.47) на второе, приходим к соотношению

$$\frac{1}{k_1} \operatorname{tg} k_1 L = -\frac{1}{k_2}, \quad (2.48)$$

которое и определяет энергетический спектр микрочастицы в яме.

Ввиду того, что уравнение (2.48) трансцендентное, получить значения энергии микрочастицы E в явном виде не удастся. С помощью графического метода покажем, что энергетический спектр микрочастицы, определяемый соотношением (2.48) с учетом (2.3) и (2.17), дискретный, т.е. энергия микрочастицы в яме квантуется.

Уравнение (2.48) легко преобразуется к виду

$$\sin k_1 L = \pm \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m_0 U_0 L^2}} k_1 L. \quad (2.49)$$

Построим графики левой и правой частей уравнения (2.49) как функции параметра $k_1 L$. Точки пересечения синусоиды с прямой (рис. 2.15) определяют корни уравнения (2.49), отвечающие искомым значениям энергии микрочастицы E . Поскольку согласно (2.48) $\operatorname{tg} k_1 L < 0$, то следует выбирать только те значения параметра $k_1 L$, которые удовлетворяют условию

$$\frac{\pi}{2} + \pi m < k_1 L < \pi + \pi m,$$

где $m = 0, 1, 2, 3, \dots$. На рис. 2.15 соответствующие области значений $k_1 L$ на оси абсцисс выделены жирной линией.

Из рис. 2.15 видно, что энергетический спектр микрочастицы является дискретным. Чем больше глубина U_0 и ширина L потенциальной ямы, тем ниже наклон прямой в правой части уравнения (2.49) и тем больше точек пересечения имеет прямая с синусоидой. Следовательно, тем больше энергетических уровней помещается в потенциальной яме.

Найдем условия, при которых в яме существует хотя бы один энергетический уровень. В этом случае коэффициент, определяющий наклон прямой в правой части уравнения (2.49), должен удовлетворять неравенству

$$\sqrt{\frac{\hbar^2}{2m_0 U_0 L^2}} < \frac{1}{\pi/2}. \quad (2.50)$$

Выражая отсюда $U_0 L^2$, получаем

$$U_0 L^2 > \frac{\pi^2 \hbar^2}{8m_0}.$$

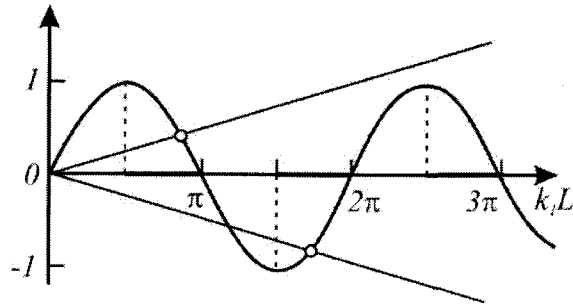


Рис. 2.15. Графический метод определения корней уравнения (2.48).

Обсудим это соотношение подробнее. Именно при выполнении этого условия уравнение Шрёдингера для микрочастицы в яме имеет решение, т.е. в яме имеется хотя бы один энергетический уровень. Говорят, что в этом случае существует связанное состояние микрочастицы в яме. Отметим, что в левую часть неравенства (2.50) входят только параметры потенциальной ямы – ее ширина L и глубина U_0 , а правая часть для рассматриваемого типа микрочастиц (значения m_0) представляет собой константу.

Если потенциальная яма недостаточно глубока или недостаточно широка, так что условие (2.50) не выполняется, то уравнение Шрёдингера для микрочастицы в яме не имеет решения, или, как говорят, в яме не помещается ни один энергетический уровень. В физике такие случаи достаточно хорошо известны. Так, например, между двумя нейтронами или между двумя протонами действуют ядерные силы притяжения, однако связанного состояния двух нейтронов или двух протонов в природе не существует – потенциальная яма, соответствующая взаимодействию этих микрочастиц, имеет недостаточную ширину и глубину.

Сила взаимодействия между протоном и нейтроном лишь незначительно превышает силу взаимодействия для двух протонов или двух нейтронов, однако этого превышения оказывается достаточно, чтобы появилось связанное состояние нейтрона и протона – дейтрон. В потенциальной яме, характеризующей взаимодействие протона с нейтроном, помещается лишь один энергетический уровень. Это означает, что дейтрон всегда находится в основном состоянии и не имеет возбужденных состояний.

Вернемся к анализу волновых функций данной задачи. При $x < 0$, как уже отмечалось, $\psi(x) = 0$. В области I, т.е. в потенциальной яме, волновая функция имеет вид

$$\psi_1(x) = A \sin k_1 x.$$

Это означает, что уравнение Шрёдингера, как и в случае ямы с двумя бесконечно высокими стенками, имеет осциллирующее решение. Наибольший интерес представляет вид волновой функции в области II

$$\psi_2(x) = C e^{-k_2 x}.$$

Волновая функция $\psi_2(x)$ вне потенциальной ямы отлична от нуля и спадает с расстоянием x по экспоненциальному закону, а это означает, что вероятность пребывания микрочастицы вне потенциальной ямы также отлична от нуля. Соотношение между константами A и C находится из условия нормировки волновой функции. Качественный вид волновых функций для данной задачи приведен на рис. 2.16.

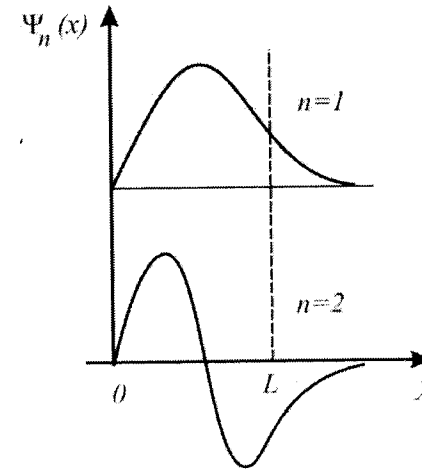


Рис. 2.16. Волновые функции состояний с $n=1, 2$ для микрочастицы в потенциальной яме с одной бесконечно высокой стенкой.

Рассмотрим теперь случай $E > U_0$. Уравнение Шрёдингера в областях I и II, соответственно, имеет вид

$$\frac{d^2 \psi_1}{dx^2} + k_1^2 E \psi_1 = 0, \quad (2.51 \text{ а})$$

и

$$\frac{d^2 \psi_2}{dx^2} + k_2^2 \psi_2 = 0, \quad (2.51 \text{ б})$$

где k_1 и k_2 заданы соотношениями (2.17) и (2.27).

Решение уравнения (2.51 а) с учетом условия на границе ямы $\psi_1(0) = 0$ есть

$$\psi_1(x) = A' \sin k_1 x = \frac{A'}{2i} (e^{ik_1 x} - e^{-ik_1 x}). \quad (2.52)$$

Решение уравнения (2.51 б) представим в виде

$$\psi_2(x) = D \sin(k_2 x + \delta) = B' e^{ik_2 x} - C' e^{-ik_2 x}. \quad (2.53)$$

Производя сшивку волновых функций и их производных в точке $x = L$, приходим к следующей системе уравнений:

$$\frac{A'}{2i} (e^{ik_1 L} - e^{-ik_1 L}) = B' e^{ik_2 L} - C' e^{-ik_2 L},$$

$$k_1 \frac{A'}{2i} i (e^{ik_1 L} - e^{-ik_1 L}) = ik_2 (B' e^{ik_2 L} + C' e^{-ik_2 L}).$$

Решая эту систему относительно амплитуд B' и C' , получаем их выражения через амплитуду A'

$$B' = \frac{A'}{4i} e^{ik_2L} \left[e^{-ik_1L} \left(\frac{k_1}{k_2} + 1 \right) + e^{-ik_1L} \left(\frac{k_1}{k_2} - 1 \right) \right],$$

$$C' = \frac{A'}{4i} e^{ik_2L} \left[e^{ik_1L} \left(\frac{k_1}{k_2} - 1 \right) + e^{-ik_1L} \left(\frac{k_1}{k_2} + 1 \right) \right].$$

(2.54)

Соотношения (2.54) определяют амплитуды B' и C' при любых значениях k_1 и k_2 , т.е. при любом значении энергии микрочастицы $E > U_0$. Это означает, что при $E > U_0$ микрочастица имеет непрерывный спектр энергии.

Обсудим вид волновых функций (2.52) и (2.53). Каждая из них представляет собой сумму двух волн де Бройля: волны e^{-ikx} , распространяющейся слева направо, и волны e^{ikx} , распространяющейся справа налево. Пришедшая из $+\infty$ волна (второе слагаемое в (2.52)) на границе ямы $x=L$ частично отражается, давая вклад в первое слагаемое в (2.53), и преломляется (второе слагаемое в (2.50)). Далее волна отражается от стенки при $x=0$ (первое слагаемое в (2.52)), опять преломляется на границе ямы $x=L$, давая вклад в первое слагаемое в (2.53), и уходит на бесконечность.

2.3.2. Потенциальная прямоугольная яма конечной глубины. Рассмотрим микрочастицу, находящуюся в области потенциальной прямоугольной ямы конечной глубины (рис. 2.17). Такая модель качественно описывает движение заряженной микрочастицы, например электрона, вблизи атома и применяется в атомной физике, физике твердого тела и его поверхности, а также при рассмотрении одно- и двумерных систем. Пусть потенциальная энергия микрочастицы имеет вид

$$U(x) = \begin{cases} U_0, & x < 0, \text{ область I,} \\ 0, & 0 < x < L, \text{ область II,} \\ U_0, & x > 0, \text{ область III.} \end{cases}$$

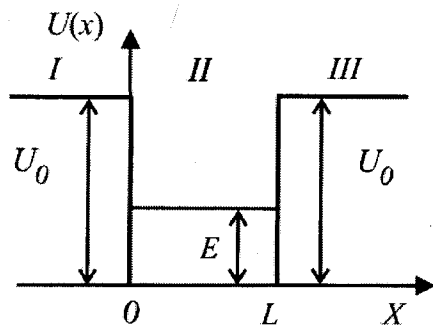


Рис. 2.17. Прямоугольная потенциальная яма конечной глубины.

Рассмотрим вначале случай $E < U_0$, т.е. будем считать, что микрочастица находится в яме. Уравнение Шредингера в областях I и III (вне потенциальной ямы) записывается в виде

$$\frac{d^2\psi_{1,3}}{dx^2} - \frac{2m_0}{\hbar^2}(U_0 - E)\psi_{1,3} = 0$$

или

$$\frac{d^2\psi_{1,3}}{dx^2} - k_1^2\psi_{1,3} = 0.$$

$$\text{где } k_1 = \sqrt{\frac{2m_0}{\hbar^2}(U_0 - E)}.$$

Решения этих уравнений имеют вид

$$\psi_1(x) = A_1 e^{k_1 x} + B_1 e^{-k_1 x},$$

$$\psi_3(x) = A_3 e^{k_1 x} + B_3 e^{-k_1 x}.$$

Для того, чтобы волновая функция была ограничена, нужно потребовать, чтобы $B_1 = 0$ и $A_3 = 0$. В области II, т.е. внутри потенциальной ямы, уравнение Шредингера

$$\frac{d^2\psi_2}{dx^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2} E \psi_2 = 0$$

имеет осциллирующее решение $\psi_2(x) = C \sin(k_2 x + \delta)$, где $k_2 = \sqrt{\frac{2m_0}{\hbar^2} E}$.

Таким образом, волновые функции микрочастицы для данной задачи имеют вид

$$\psi_1(x) = A e^{k_1 x},$$

$$\psi_2(x) = C \sin(k_2 x + \delta),$$

$$\psi_3(x) = B e^{-k_1 x}.$$

(2.55)

Сшивая волновые функции и их производные в точках $x=0$ и $x=L$, получаем систему соотношений

$$\text{tg } \delta = \frac{k_2}{k_1},$$

$$\text{tg}(k_2 L + \delta) = -\frac{k_2}{k_1},$$

которые легко привести к виду

$$\sin \delta = \frac{\hbar k_2}{\sqrt{2m_0 U_0}},$$

$$\sin(k_2 L + \delta) = -\frac{\hbar k_2}{\sqrt{2m_0 U_0}}.$$

Исключая из этих двух соотношений δ , приходим к выражению

$$k_2 L = \pi - 2 \arcsin \left(\frac{\hbar k_2}{\sqrt{2m_0 U_0}} \right) \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (2.56)$$

которое и определяет вид энергетического спектра микрочастицы в яме. Отметим, что отрицательные значения n и $n=0$ не удовлетворяют условию задачи, поскольку левая часть (2.56) неотрицательна.

В силу того, что аргумент функции \arcsin не может превосходить единицу,

$$\frac{\hbar k_2}{\sqrt{2m_0 U_0}} \leq 1,$$

значения k_2 ограничены величиной $k_{2(\max)} = \frac{\sqrt{2m_0 U_0}}{\hbar}$.

Покажем с помощью графического метода, что энергия микрочастицы в яме квантуется, т.е. энергетический спектр, определяемый уравнением (2.56), имеет дискретный характер. Для этого построим графики левой и правой частей уравнения (2.56) в зависимости от k_2 (рис. 2.18). График левой части представляет собой прямую линию $y = k_2 L$, наклон которой возрастает с шириной ямы L . Графики правой части уравнения (2.56) для значений $n=1, 2, 3$ представлены на рис. 2.18 кривыми y_1, y_2 и y_3 . Точки пересечения прямой $y = k_2 L$ с кривыми y_i определяют корни уравнения (2.56). Таким образом, спектр значений k_2 , а следовательно, и спектр связанных с ним значений энергии микрочастицы E , будет дискретным. Чем больше ширина ямы L , т.е. чем круче идет прямая $y = k_2 L$, тем с большим числом кривых y_i она пересекается, следовательно, тем больше уровней энергии находится в яме. При $k_{2(\max)} L < \pi$ в яме может находиться n энергетических уровней, т.е. может существовать n связанных состояний микрочастицы в яме.

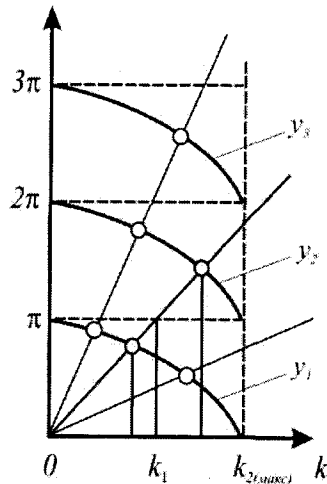


Рис. 2.18. Графический метод решения уравнения (2.56).

При уменьшении глубины ямы U_0 величина $k_{2(\max)}$, а следовательно, и число уровней в яме уменьшается. При $k_{2(\max)} < \frac{\pi}{L}$, т.е. при

$$U_0 < \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_0 L^2}$$

в яме остается лишь один энергетический уровень. Подчеркнем, что в прямоугольной потенциальной яме конечной глубины всегда имеется, по крайней мере, один энергетический уровень, т.е. одно связанное состояние микрочастицы.

Легко убедиться, что энергетический спектр (2.56) при бесконечном возрастании глубины ямы, т.е. при $U_0 \rightarrow \infty$, переходит в полученный ранее спектр для одномерной ямы с бесконечно высокими стенками (2.7).

Качественный вид волновых функций (2.55) для данной задачи приведен на рис. 2.19. Внутри потенциальной ямы волновые функции имеют вид синусоид, а вне ямы убывают по экспоненциальному закону. Для состояний с большей энергией (и, следовательно, меньшей разностью $U_0 - E$) волновая функция имеет большие значения на краях ямы и медленнее спадает по мере удаления от границ ямы.

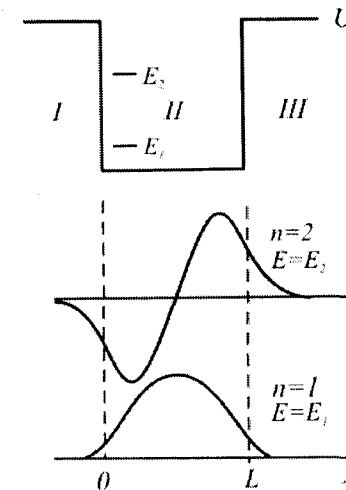


Рис. 2.19. Уровни энергии и волновые функции микрочастицы, находящейся в прямоугольной потенциальной яме конечной глубины ($n=1, 2$).

Перейдем теперь к анализу случая, когда энергия микрочастицы $E > U_0$. Уравнение Шрёдингера в областях I, II и III имеет следующие решения:

$$\begin{aligned} \psi_1(x) &= A_1 e^{ik_1 x} + B_1 e^{-ik_1 x}, \\ \psi_2(x) &= A_2 e^{ik_2 x} + B_2 e^{-ik_2 x}, \\ \psi_3(x) &= A_3 e^{ik_1 x} + B_3 e^{-ik_1 x}, \end{aligned} \quad (2.57)$$

где

$$k_1 = \sqrt{\frac{2m_0(E - U_0)}{\hbar^2}} \quad \text{и} \quad k_2 = \sqrt{\frac{2m_0 E}{\hbar^2}}. \quad (2.58)$$

Согласно (2.57) каждая из волновых функций представляет собой сумму двух волн де Бройля: волны, идущей в направлении $+x$, и волны, идущей в обратном направлении. Будем для определенности считать, что микрочастица приближается к яме со стороны

отрицательных значений x , т.е. движется слева направо. В этом случае второе слагаемое в выражении для ψ_3 должно отсутствовать, поскольку оно соответствует движению микрочастицы к яме из $+\infty$, т.е. справа налево. Следовательно, коэффициент B_3 нужно положить равным нулю.

Первое слагаемое в ψ_1 характеризует волну, падающую на яму из $-\infty$, второе слагаемое – волну, отраженную от ямы. Первое слагаемое в ψ_2 описывает волну, преломленную на границе $x=0$, а второе слагаемое – волну, отраженную от границы $x=L$. Волновая функция ψ_3 содержит только одно слагаемое, соответствующее проходящей волне. Будем, как и прежде, считать, что амплитуда падающей волны $A_1=1$.

Условия шивки волновых функций и их производных в точках $x=0$ и $x=L$ приводят к следующей системе уравнений:

$$\begin{aligned} 1 + B_1 &= A_2 + B_2, \\ ik_1 - ik_1 B_1 &= ik_2 A_2 - ik_2 B_2, \\ A_2 e^{ik_2 L} + B_2 e^{-ik_2 L} &= A_3 e^{ik_1 L}, \\ ik_2 A_2 e^{ik_2 L} - ik_2 B_2 e^{-ik_2 L} &= ik_1 A_3 e^{ik_1 L}, \end{aligned}$$

решение которой позволяет найти амплитуды B_1 , A_2 , B_2 и A_3 . Поскольку данная система уравнений имеет решение при любых значениях параметров k_1 и k_2 , т.е. при любых значениях энергии E , то это означает, микрочастица обладает непрерывным энергетическим спектром.

Для амплитуды прошедшей волны A_3 получаем выражение

$$A_3 = \frac{4k_1 k_2 e^{-ik_1 L}}{(k_1 + k_2)^2 e^{ik_2 L} - (k_1 - k_2)^2 e^{-ik_2 L}}.$$

Коэффициент прохождения D , характеризующий вероятность прохождения микрочастицы над ямой, определяется выражением (2.25). Векторы плотности потока вероятности для падающей и прошедшей волны, согласно (2.24 а) и (2.57), имеют вид

$$|\vec{J}_{\text{пад}}| = \frac{\hbar k_1}{m_0}, \quad |\vec{J}_{\text{прош}}| = \frac{\hbar k_1}{m_0} |A_3|^2.$$

Таким образом,

$$D = |A_3|^2 = \left| \frac{4k_1 k_2 e^{-ik_1 L}}{(k_1 + k_2)^2 e^{ik_2 L} - (k_1 - k_2)^2 e^{-ik_2 L}} \right|^2. \quad (2.59)$$

Подставляя в (2.57) значения k_1 и k_2 из (2.58), получаем

$$D = \left[1 + \frac{U_0^2 \sin^2 k_2 L}{4E(E - U_0)} \right]^{-1}. \quad (2.60)$$

Из (2.60) следует, что коэффициент прохождения D зависит от соотношения между энергией микрочастицы E и глубиной потенциальной ямы U_0 и в общем случае оказывается меньше единицы. Это означает, что даже при $E > U_0$ существует отличная от нуля вероятность того, что микрочастица отразится от потенциальной ямы. Данное явление, полностью отсутствующее в классической физике, объясняется наличием у микрочастицы волновых свойств.

Если $\sin k_2 L = 0$, то коэффициент прохождения D обращается в единицу, т.е. микрочастица не испытывает отражения на границах ямы. Это условие выполняется в случае $k_2 L = \pi n$, т.е. при значениях энергии микрочастицы

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_0 L^2} n^2 \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.61)$$

2.4. Треугольная потенциальная яма

К одному из наиболее простых потенциалов в квантовой механике, допускающих точное решение соответствующего уравнения Шрёдингера, относится так называемый треугольный потенциал, который может быть задан в виде

$$U(x) = \begin{cases} \infty, & x < 0, \\ Fx, & x > 0, \end{cases} \quad (2.62)$$

где F – некоторая постоянная сила, действующая вдоль оси O .

Уравнение Шрёдингера для микрочастицы, находящейся в треугольной яме, запишется в виде

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} - \frac{2m_0}{\hbar^2} (Fx - E) \psi = 0. \quad (2.63)$$

Предположение о том, что при $x < 0$ $U(x) = \infty$, приводит к граничному условию $\psi(0) = 0$. Кроме того, следует добавить естественное условие $\psi(0) = \infty$.

Если ввести обозначения

$$\frac{2m_0 F}{\hbar^2} = \frac{1}{l^2} \quad \text{и} \quad \frac{2m_0 E}{\hbar^2} = \frac{\lambda}{l^3} \quad (2.64)$$

и безразмерную переменную

$$\xi = \frac{x}{l} - \lambda, \quad (2.65)$$

где l имеет размерность длины, то уравнение (2.63) и граничные условия примут соответственно вид

$$\frac{d^2 \psi(\xi)}{d\xi^2} - \xi \psi(\xi) = 0, \quad (2.66)$$

и

$$\psi(-\lambda) = 0, \quad \psi(\infty) \rightarrow 0. \quad (2.67)$$

Решения дифференциального уравнения (2.66) выражаются через функции Бесселя порядка $1/3$. Решение же, удовлетворяющее граничному условию $\psi(0) = 0$, представляет собой функцию Эйри $\Phi(\xi)$ (см. рис. 2.20), которая определена следующим образом:

$$\Phi(\xi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \cos\left(\frac{u^3}{3} + \xi u\right) du. \quad (2.68)$$

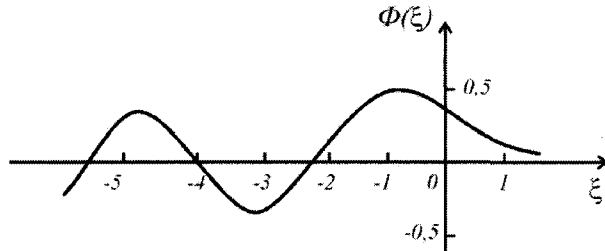


Рис. 2.20. Функция Эйри.

Для нахождения допустимых уровней энергии необходимо вычислить корни функции $\Phi(\xi)$, которые приведены в соответствующих таблицах. В качестве примера дадим значения пяти из них: $\xi_1 = 2,3381$, $\xi_2 = 4,0879$, $\xi_3 = 5,5205$, $\xi_4 = 6,7867$, $\xi_5 = 7,9441$.

Ненормированные волновые функции микрочастицы в треугольной потенциальной яме (2.62) можно представить в виде

$$\psi_n(x) = \Phi\left(\frac{Fx - E_n}{E_0}\right). \quad (2.69)$$

В выражении (2.69)

$$E_0 = \sqrt[3]{\frac{F^2 \hbar^2}{2m_0}}, \quad E_n = a_n \sqrt[3]{\frac{F^2 \hbar^2}{2m_0}}, \quad (2.70)$$

где коэффициенты a_n приближенно равны

$$b_n \approx \sqrt[3]{\left[\frac{3}{2}\pi\left(n + \frac{3}{4}\right)\right]^2}. \quad (2.71)$$

На рис. 2.21 схематически приведены уровни энергии и волновые функции микрочастицы, находящейся в треугольной потенциальной яме (2.62).

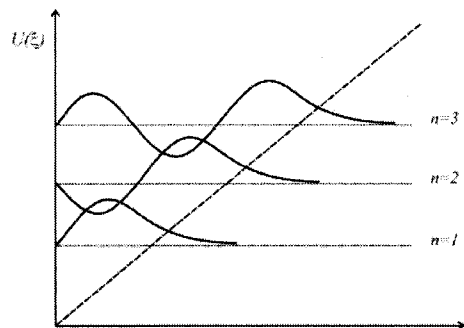


Рис. 2.21. Уровни энергии и волновые функции микрочастицы, находящейся в треугольной потенциальной яме ($n=1-2$).

Задачи с таким ходом потенциала возникают при обрезании бесконечного $3D$ -пространства $2D$ -плоскостью и находят свое применение при описании двумерного электронного газа на поверхности раздела диэлектрик – полупроводник, а также при исследовании движения носителей заряда в полупроводниках, находящихся в сильном однородном электрическом поле.

ГЛАВА 3

СТРОЕНИЕ АТОМОВ

3.1. Решение уравнения Шрёдингера для водородоподобного атома

Одна из самых простых и в то же время очень важных квантовомеханических систем – водородоподобный атом, в котором один электрон движется в поле ядра с зарядом $+Ze$. В этом случае потенциальная энергия U , входящая в уравнение Шрёдингера, имеет вид

$$U = -\frac{Ze^2}{r}, \quad (3.1)$$

где Z – заряд ядра, e – заряд электрона, r – расстояние между ними. С учетом (3.1) уравнение Шрёдингера для водородоподобного атома запишется следующим образом:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_0} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right\} \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z). \quad (3.2)$$

В главе 1 было показано, что уравнение Шрёдингера – это линейное дифференциальное уравнение второго порядка в частных производных. Общий метод решения уравнений в частных производных состоит в использовании такой системы координат, в которой оно может быть преобразовано в три уравнения, каждое из которых зависит только от одной переменной. Это подразумевает возможность представления решения в виде произведения трех функций, каждая из которых также зависит только от одной переменной. Если ядро водородоподобного атома разместить в начале декартовой системы координат, то расстояние r между ядром и электроном запишется в виде $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$, тогда из-за наличия в гамильтониане члена $Ze^2/r = Ze^2/\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ волновую функцию $\psi(x, y, z)$ нельзя записать в мультипликативном виде, т.е. в виде произведения $\psi_1(x)\psi_2(y)\psi_3(z)$.

Так как водородоподобному атому свойственна сферическая симметрия, то соответствующее уравнение Шрёдингера более удобно рассматривать в сферических координатах r , θ и ϕ (рис. 3.1). В сферической системе координат волновую функцию водородоподобного атома можно представить в виде произведения трех функций, каждая из которых зависит только от одной переменной, т.е.

$$\psi(x, y, z) \Rightarrow \psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi). \quad (3.3)$$

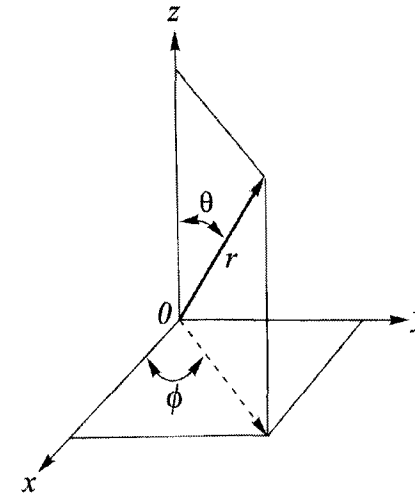
Важно отметить следующее. Существует бесконечное число решений уравнения (3.2) с потенциальной энергией (3.1). Но если ограничиться так называемыми регулярными решениями, которые удовлетворяют условиям конечности, непрерывности, дифференцируемости и однозначности, то неизбежно приходим к тому, что волновая функция, кроме зависимости от r , θ и ϕ , будет еще определяться некоторыми целыми числами n , l и m , которые называются квантовыми. Поэтому каждая волновая функция водородоподобного атома ψ , которую в дальнейшем будем называть орбиталью, задается значениями величин n , l , m и может быть записана в виде

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)\Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\phi), \quad (3.4)$$

где $R_{n,l}(r)$ – радиальная функция, $\Theta_{l,m}(\theta)$ – угловая функция, $\Phi_m(\phi)$ – азимутальная функция.

В атомной и молекулярной физике удобно использовать систему атомных единиц Хартри, в которой абсолютную величину (элементарный заряд) заряда электрона e , его массу m_0 и постоянную Планка $\hbar = h/2\pi$ приравнивают к единице. В этой системе единиц уравнение Шрёдингера для водородоподобного атома имеет вид

$$\nabla^2 \psi + 2 \left(E + \frac{Z}{r} \right) \psi = 0. \quad (3.5)$$



$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi, \\ y &= r \sin \theta \sin \phi, \\ z &= r \cos \theta, \\ 0 < r < \infty, \\ 0 \leq \phi < 2\pi, \\ 0 \leq \theta < \pi. \end{aligned}$$

Рис. 3.1. Соотношения между декартовыми и сферическими системами координат.

Волновую функцию, которая является решением уравнения Шрёдингера для атома с одним электроном, называют одноэлектронной. Будем в дальнейшем обозначать ее буквой χ . Тогда уравнение (3.5) для водородоподобного атома приобретает вид

$$\nabla^2 \chi + 2 \left(E + \frac{Z}{r} \right) \chi = 0. \quad (3.6)$$

Выразив в сферических координатах ∇^2 и r , которые входят в уравнение (3.6), а также представив $\chi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ согласно общему рецепту, удастся разделить и упростить задачу.

Решение уравнения (3.6) можно получить только для тех значений E , которые удовлетворяют условию

$$E = -\frac{2\pi^2 m_0 Z^2 e^4}{\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{Z^2 e^2}{2n^2 a_0}, \quad (3.7)$$

где величина n (главное квантовое число) имеет значения: $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$, $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_0 e^2}$ –

так называемый первый борковский радиус. Условие (3.7) будет иметь лаконичный вид, если перейти к атомной системе единиц

$$E = -Z^2 / 2n^2. \quad (3.8)$$

Для атома водорода ($Z = 1$)

$$E = -1/2n^2. \quad (3.9)$$

Квантовое число $n \neq 0$, так как по физическому смыслу полная энергия E не может равняться минус бесконечности. Соотношение (3.8) отражает самую важную особенность квантовомеханических систем – атомов, молекул и кристаллов – квантование энергии. Оно дает набор разрешенных уровней энергии для стационарных состояний водородоподобного атома (набор уровней энергии). Главное квантовое число n характеризует, таким образом, номер энергетического уровня и тем самым задает величину энергии. При $n=1$ энергия минимальная – электрон пребывает в самом устойчивом стационарном состоянии (основное состояние). Из (3.7) – (3.9) следует, что при $n=\infty$ полная энергия $E=0$ в соответствии с принятым началом отсчета для потенциальной энергии. Полная энергия электрона при всех n отрицательна. Положительное значение энергии ($E > 0$) отвечает электрону, который движется свободно вне атома. В этом случае энергия электрона не квантуется.

При решении уравнения Шрёдингера, кроме главного квантового числа n , появляются еще квантовые числа l и m . В общем три квантовых числа отвечают трем степеням свободы движения электрона. Второе из них l – квантовое число, определяющее квантование вектора момента количества движения (или момента импульса) электрона \mathbf{l} . Оно называется орбитальным или побочным.

В классической механике вектор момента количества движения равен векторному произведению радиус-вектора \mathbf{r} частицы на ее импульс $m\mathbf{v}$ (\mathbf{v} – скорость частицы) $\mathbf{l} = \mathbf{r} \times m\mathbf{v}$. Он характеризует вращательное движение и направлен перпендикулярно плоскости, в которой лежат вектор импульса $m\mathbf{v}$ и радиус \mathbf{r} . Наглядные представления в квантовой механике усложнены, но и здесь вектор момента импульса характеризует вращение. Абсолютная величина вектора момента импульса электрона \mathbf{l} приобретает точно определенные значения

$$|\mathbf{l}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar, \quad (3.10)$$

где l – орбитальное квантовое число: $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$. Решения $\chi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$ такие, что при $n > 1$ возможны состояния с разными l . Для водородоподобного атома все эти состояния имеют одинаковую энергию [см. (3.7) и (3.8)], т.е. они вырождены относительно квантового числа l . Если $l = 0$, то момент импульса электрона $\mathbf{l} = 0$. Состояние с $l = 0$ устойчивое, хотя вращательное движение, которое препятствует падению электрона на ядро, отсутствует. Устойчивость атома при этом можно объяснить на основании следствий из соотношения неопределенностей. Важно, что и при $l = 0$ происходит движение электрона относительно ядра, но оно не имеет свойств кругового вращения, т.е. электрон не совершает орбитального движения, а только радиальное (к ядру и обратно), причем в совершенно произвольном направлении.

Третье квантовое число, которое появляется при решении уравнения (3.5), – магнитное или азимутальное квантовое число m . Оно определяет проекцию l_z вектора \mathbf{l} на направление внешнего поля:

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l. \quad (3.11)$$

Магнитное квантовое число не может превышать орбитальное квантовое число l , так как проекция вектора не может превышать величину самого вектора. Как видно из (3.11), при фиксированном значении l квантовое число m принимает $2l+1$ значений. В отсутствие внешнего поля в атоме с данными n и l существует $2l+1$ состояний с одинаковой энергией, которые отличаются значениями магнитного числа m , т.е. возникает $2l+1$ -кратное вырождение относительно квантового числа m . Ориентация вектора \mathbf{l} в пространстве при этом произвольная. Под влиянием внешнего магнитного поля вектор \mathbf{l} прецессирует вокруг оси, которая совпадает с направлением поля (такая ось обычно обозначается как ось z). При этом проекция l_z момента импульса на направление внешнего поля принимает точно определенные значения

$$l_z = m\hbar. \quad (3.12)$$

Это явление называется пространственным квантованием. Проекции l_x и l_y не определяются одновременно с l_z . Если бы их можно было определить одновременно, то не существовало бы неопределенности в импульсе, а это противоречило бы соотношению неопределенностей Гейзенберга. При наличии внешнего магнитного поля каждое из $2l+1$ состояний отвечает разным ориентациям вектора \mathbf{l} относительно направления поля (рис. 3.2) и благодаря этому энергии отдельных состояний отличаются на величину энергии взаимодействия с магнитным полем; вырождение относительно квантового числа m снимается.

Рассмотрим конкретный случай, когда орбитальное квантовое число $l=2$. Абсолютная величина вектора момента количества движения при этом, согласно (3.10), равна $|\mathbf{l}| = \sqrt{2(2+1)}\hbar = \sqrt{6}\hbar$, а максимальная величина проекции этого вектора на направление внешнего поля составляет $\pm 2\hbar$. Из этого примера видно, что направление вектора момента количества движения никогда не совпадает с направлением внешнего магнитного поля (см. рис. 3.2).

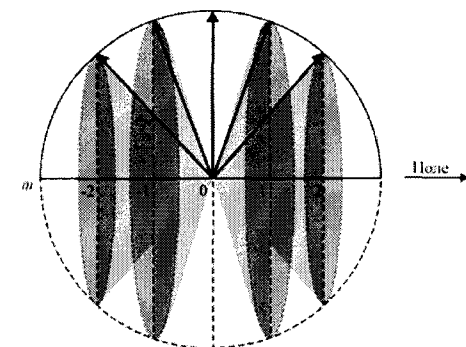


Рис. 3.2. Квантование проекции момента импульса электрона на направление внешнего магнитного поля.

Таким образом, анализ решений уравнения Шрёдингера показывает, что для водородного и водородоподобного атомов существуют точно определенные значения энергии, которые отвечают стационарным состояниям. В этих стационарных состояниях также существуют допустимые значения величин момента импульса и одной из его проекций. Две другие проекции остаются неопределенными вследствие специфических волновых свойств микрочастиц. При решении уравнения Шрёдингера «автоматически» появляются три квантовых числа n , l и m , которые характеризуют движение электрона в трехмерном пространстве.

Рассмотрим, как при решении волнового уравнения (3.2) появляются квантовые числа. После разделения переменных в уравнении (3.6) для азимутальной функции $\Phi(\phi)$ имеем уравнение

$$\frac{d^2\Phi(\phi)}{d\phi^2} + m^2\Phi(\phi) = 0, \quad (3.13)$$

где m – так называемая постоянная разделения. Частное решение для азимутальной функции без ограничения общности следует выбрать в виде

$$\Phi(\phi) = Ce^{im\phi}, \quad (3.14)$$

где величина m может принимать как положительные, так и отрицательные значения.

Учитывая, что полная волновая функция (3.4) должна отвечать условию однозначности, на функцию $\Phi(\phi)$ необходимо наложить условие периодичности

$$\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2\pi), \quad (3.15)$$

т.е.

$$Ce^{im\phi} = Ce^{im(\phi+2\pi)} = Ce^{im\phi} e^{i2\pi m}. \quad (3.16)$$

Из последнего равенства следует

$$e^{i2\pi m} = 1 = \cos 2\pi m + i \sin 2\pi m, \quad (3.17)$$

откуда для m имеем значения

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (3.18)$$

Из условия нормировки непосредственными расчетами легко показать, что

$$\Phi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}. \quad (1.22)$$

Угловая функция $\Theta_{l,m}(\theta)$ имеет такой вид

$$\Theta_{l,m}(\theta) = C_{l,m} P_l^m(\theta), \quad (3.19)$$

где $P_l^m(\theta)$ – присоединенный полином Лежандра, который задается выражением

$$P_l^m(\theta) = (1-\theta^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{d\theta^{l+m}} \left[\frac{(\theta^2-1)^l}{2^l l!} \right], \quad (3.20)$$

а C_l^m – нормирующий множитель.

Из последнего равенства следует, что при $|m| > l$ P_l^m обращается в нуль, т.е. $-l < m < l$.

Радиальная часть $R_{n,l}(r)$ волновой функции содержит целые числа n и l . Она достаточно сложная, и для ее полного рассмотрения необходимо привлечь так называемые полиномы Лагерра, что выходит за рамки данного курса.

Выражение (3.20) содержит полином степени $2l$ переменной θ , вследствие чего производная порядка $2l+1$ от этого полинома равна нулю, т.е. $l+m=2l$, откуда $m \leq l$. С другой стороны, наиболее низкий порядок производной – нулевой, что возможно при $m = -l$. Это означает, что возможные значения m задаются приведенным выше соотношением (3.11).

Решением уравнения Шрёдингера для водородоподобного атома есть функция типа (3.4). Такая одноэлектронная волновая функция χ называется атомной орбиталью (АО) и задается тремя квантовыми числами n , l и m , от которых зависят ее сомножители. Символ атомного состояния (или символ атомной орбитали) записывается обычно с учетом квантовых чисел n и l . Это объясняется тем, что именно n и l характеризуют поведение электрона в отсутствие внешнего поля: n определяет энергию и среднее расстояние электрона от ядра, l – “форму” электронного облака или симметрию орбитали. Часто используют символическую запись атомных орбиталей, в соответствии с которой сразу после ее главного квантового числа задается орбитальное квантовое число; причем его численные значения заменяются буквами:

Квантовое число l	0	1	2	3	...
Символ орбитали	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	...

Например, орбиталь χ_{321} ($n=3, l=2, m=1$) обозначается символом $3d$. В табл. 3.1 приведены символы атомных орбиталей водородоподобного атома и их аналитические выражения. Каждую из орбиталей (волновых функций) можно представить в виде произведения радиальной части $R(r)$, зависимой от квантовых чисел n и l , и сферической гармоники $Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$, определяемой квантовыми числами l и m :

$$\chi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi). \quad (3.21)$$

Радиальный множитель или радиальная амплитуда вероятности позволяет рассчитать вероятность нахождения электрона в зависимости от его расстояния от ядра; сферическая гармоника – вероятность нахождения электрона как функцию углов θ и ϕ , т.е. направления радиуса-вектора. Волновая функция χ дает возможность определить распределение вероятности нахождения электрона в атоме. Квадрат ее модуля $|\chi|^2$ дает плотность вероятности нахождения электрона в произвольной точке пространства вблизи ядра. В одних точках плотность вероятности больше, в других – меньше. Распределение вероятности напоминает облако, которое называется облаком вероятности нахождения электрона или электронным облаком.

Границу электронного облака, строго говоря, определить нельзя, потому что функция χ и ее квадрат достигает нулевых значений только на бесконечности. Но так как функция χ спадает очень быстро, можно очертить поверхность, за пределами которой амплитуда вероятности, т.е. $|\chi|^2$, становится меньше очень малой величины, например

одной сотой своего максимального значения. Эта так называемая граничная вероятность имеет для каждого состояния определенную форму. Например, сфера – граничная поверхность s -электронного облака.

Понятию электронного облака можно дать и другую интерпретацию. Практически в пределах граничной сферы сосредоточен заряд электрона, который равен e . Произведение заряда электрона на вероятность $|\chi|^2$ представляет собой плотность электрического заряда в данной точке. Поэтому картина электронного облака передает также распределение электронного заряда в пространстве вокруг ядра. Электронное облако – понятие статистическое, т.е. такое, которое описывает усредненное положение электрона или усредненное распределение электронного облака.

Таким образом, описание стационарного состояния электрона в водородоподобном атоме дает атомная орбиталь – одноэлектронная волновая функция, которая характеризуется совокупностью трех квантовых чисел n , l и m . С ее помощью можно рассчитать распределение электронной плотности в атоме и определить форму электронного облака. Атомные орбитали (АО), которые являются собственными функциями уравнения Шрёдингера, ортонормованные, т.е. подчиняются условию

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{n,l,m}^* \chi_{n_1,l_1,m_1} dv = \delta_{m_1 m} \delta_{l_1 l} \delta_{n_1 n}. \quad (3.22)$$

Ортогональность двух АО некоторого атома можно наглядно представить так. Первая АО описывает состояние электрона, при котором он локализован в одной области пространства, вторая – в другой, причем обе области не совмещаются. Атомные орбитали, вернее плоские сечения их граничных областей, представлены на рис. 3.3. Орбиталь s имеет форму сферы, p -орбиталь – форму объемной восьмерки, d -орбиталь – форму лепестка. Знаками «+» и «-» обозначены знаки функции χ . Орбиталь $1s$, например, имеет одинаковый знак во всей области, у p -орбиталей знаки двух частей противоположны.

3.2. Типы симметрии атомных орбиталей

Вид плоских сечений граничных поверхностей волновых функций свидетельствует, что этим фигурам свойственна определенная симметрия (рис. 3.3). При математическом описании симметричных фигур принято указывать элементы симметрии – центр симметрии i , оси симметрии C , плоскости симметрии σ , зеркально-поворотные оси S , относительно которых рассматриваемое тело симметрично. Этими и другими операциями симметрии фигуру или некоторое тело можно привести в положение, которое совпадает с исходным. Например, если на граничной поверхности каждой из АО, изображенных на рис. 3.3, выбрать точку a и провести прямую через нее и атомное ядро, то на продолжении этой прямой на расстоянии, равном расстоянию от точки a до ядра, находится точка a' , идентичная a . Эта операция называется отражением в центре, или инверсией, а ядро в этом случае есть центром симметрии (инверсии). Совокупность элементов симметрии определяет симметрию фигуры. В математической теории групп совокупность операций симметрии называется точечной группой симметрии. Роль теории симметрии в описании строения и свойств атомов, молекул и химических процессов достаточно велика.

Как видно из рис. 3.3, атомные орбитали s и d при операции инверсии (т.е. при замене координат x , y и z на $-x$, $-y$ и $-z$) не изменяют знак. Такие орбитали (или

электронные состояния) называются четными и обозначаются символом g от немецкого слова *gerade* (прямой). Наоборот, орбитали p - и f -типа при инверсии изменяют знак. Их называют нечетными и обозначают символом u от немецкого слова *ungerade* (непрямой).

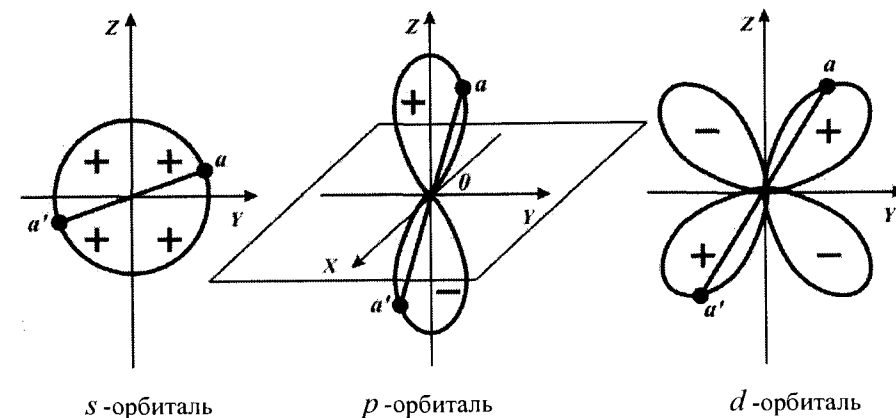


Рис. 3.3. Плоские сечения граничных областей атомных орбиталей.

3.3. Основное состояние водородоподобного атома. Энергия и распределение электронной плотности

Основное состояние водородоподобного атома – состояние с наименьшей энергией – описывается атомной орбиталью $1s$ (волновая функция χ_{100} , $n=1$, $l=0$, $m=0$). Состояние невырожденное, ему отвечает энергия (первый энергетический уровень), которая в атомных единицах равна

$$E_{1s} = -Z^2/2, \quad (3.23)$$

а для атома водорода ($Z=1$)

$$E_{1s}(\text{H}) = -1/2. \quad (3.24)$$

Энергия $E_{1s}(\text{H})$, выраженная в см^{-1} , численно равна константе Ридберга $R_H = 109677,581 \text{ см}^{-1}$ или $13,597 \text{ эВ}$. Радиальная и угловая амплитуды вероятности записываются в виде

$$R_{10}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}, \quad (3.25)$$

$$Y_{00}(\theta, \phi) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} = \text{const}, \quad (3.26)$$

а нормированная волновая функция $1s$ состояния равна

$$\chi_{100} = R_{10}(r)Y_{00}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}. \quad (3.27)$$

Анализ амплитуды вероятности χ_{100} начнем с углового множителя Y_{00} , потому что он определяет симметрию АО и пространственную форму граничной поверхности электронного облака (рис. 3.4). Если описать вокруг ядра как центра сферу радиуса $1/(2\sqrt{\pi})$, то она будет сферическим изображением функции Y_{00} , постоянной и положительной во всех направлениях. Последнее свойство функции важно при описании химической связи. Так как $Y_{00} = const$, то плотность вероятности углового распределения $|Y_{00}|^2$ тоже постоянна, т.е. не зависит от направления. Для некоторого выбранного расстояния от ядра вероятность найти электрон в направлении оси X такая же, как и вдоль осей Y и Z или в произвольно выбранном ином направлении. Геометрическим местом точек равной вероятности пребывания электрона в этом случае будет сфера. Поэтому и граничная поверхность электронного облака $1s$ -орбитали оказывается сферической. Сечение этой поверхности плоскостью листа (ZOY) дает окружность (см. рис. 3.3). Неизменность радиуса-вектора окружности символизирует независимость вероятности пребывания электрона или электронной плотности от направления.

Радиальная амплитуда вероятности $R_{10}(r)$ – экспоненциальная функция расстояния (рис. 3.5 а), экспоненциально уменьшается с расстоянием и ее квадрат. Плотность вероятности радиального распределения электрона в состоянии $1s$ равна

$$|R_{10}|^2 = const e^{-2Zr/a_0}. \quad (3.28)$$

По такому же закону изменяется и квадрат амплитуды вероятности $|\chi_{100}|^2 = |R_{10}|^2 |Y_{00}|^2$, который отличается от $|R_{10}|^2$ только постоянным множителем $|Y_{00}|^2 = 1/4\pi$. Если выбрать определенное направление (например x) и двигаться вдоль него, то радиальная амплитуда вероятности быстро уменьшается: для атома водорода уже на расстоянии $r = 1,5 \cdot 10^{-10}$ м ($1,5 \text{ \AA}$) величина $R(r)$ составляет 0,002 от своего начального значения при $r = 0$. Таким образом, плотность вероятности пребывания электрона вдоль выбранного направления спадает практически до нуля уже на расстоянии $2 \cdot 10^{-10} - 3 \cdot 10^{-10}$ м ($2-3 \text{ \AA}$). Поэтому атомные взаимодействия происходят на очень коротких расстояниях. Величина $|R|^2 dr$ – это вероятность пребывания электрона вдоль выбранного направления на элементе пути dr на расстоянии r от ядра. Наряду с этим важны вероятности пребывания электрона на расстоянии r в произвольно выбранных направлениях. Опишем вокруг ядра две сферы радиусами r и $r + dr$. Они ограничивают бесконечно тонкий сферический слой объемом dV (рис. 3.6). Искомая вероятность равна произведению плотности вероятности $|R(r)|^2$ на объем сферического слоя dV и составляет $|R(r)|^2 dV$.

Объем сферы $V = 4/3 \cdot \pi r^3$, объем сферического слоя $dV = 4\pi r^2 dr$, откуда вероятность пребывания электрона в сферическом слое на расстоянии от r до $r + dr$, независимо от направления, равна

$$|R|^2 dV = 4\pi r^2 |R|^2 dr = 4\pi D dr, \quad (3.29)$$

$$D = r^2 |R|^2,$$

где D – радиальная функция распределения вероятности. Она определяет плотность вероятности пребывания электрона в бесконечно тонком сферическом слое на расстоянии r от ядра независимо от направления. Подставив $R_{10}(r)$ из (3.25) в (3.29), получим

$$D = r^2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 e^{-2Zr/a_0}. \quad (3.30)$$

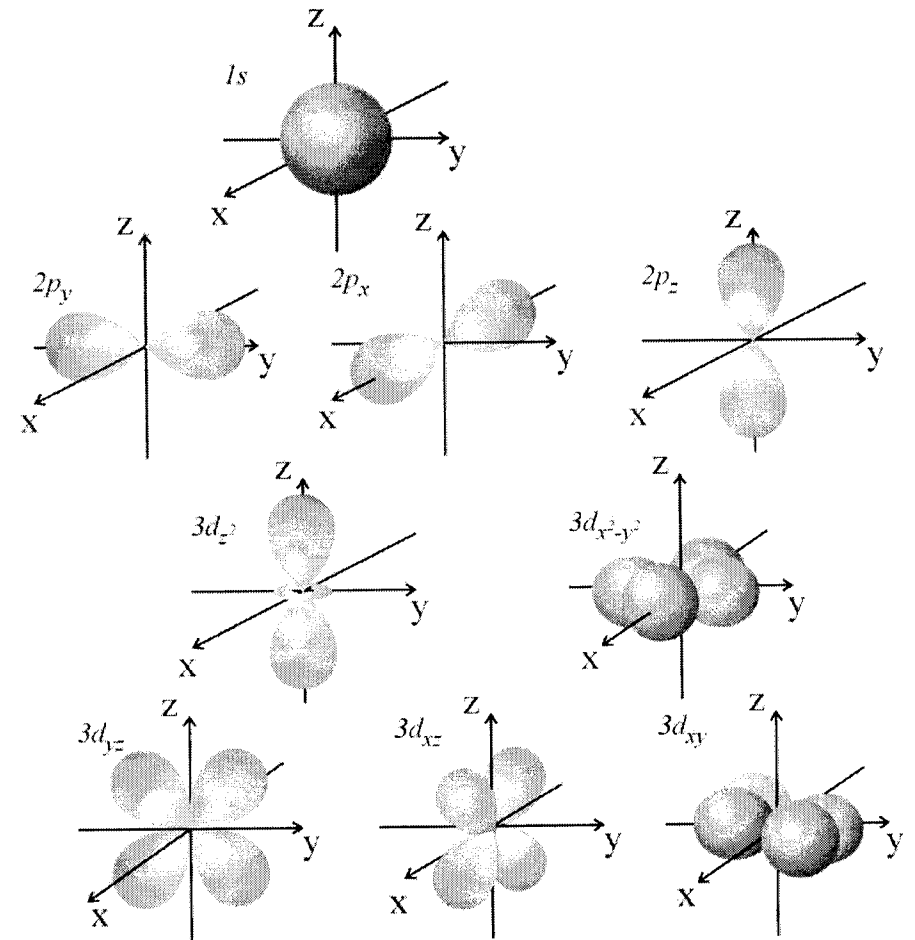


Рис. 3.4. Формы электронных облаков для разных состояний электрона в атоме (полярные диаграммы χ^2).

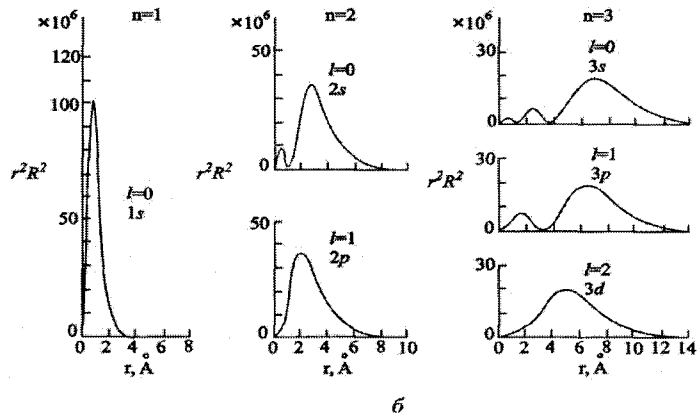
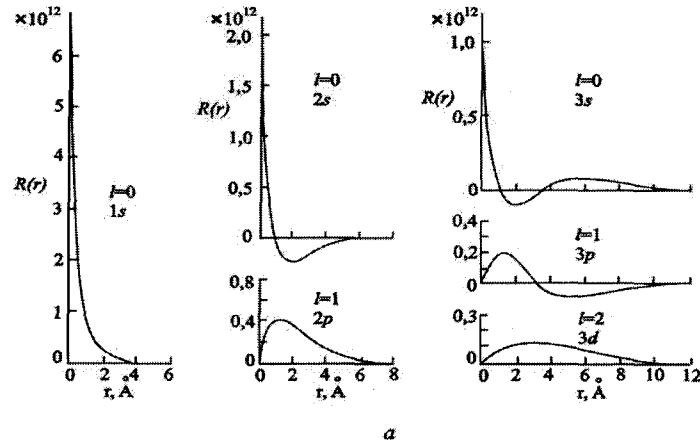


Рис. 3.5. Графики радиальной функции $R(r)$ для $1s$ -, $2s$ -, $2p$ -, $3s$ -, $3p$ - и $3d$ -волновых функций атома водорода (а); радиальная амплитуда вероятности $4\pi r^2 |R|^2$ для тех же волновых функций атома водорода (б).

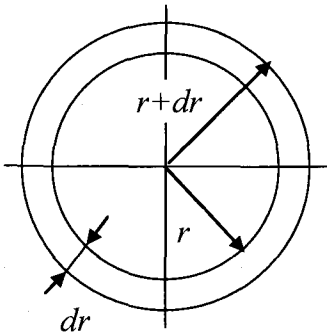


Рис. 3.6. Бесконечно тонкий сферический слой на расстоянии r от ядра.

Поскольку степенной множитель в (3.30) возрастает, а экспоненциальный уменьшается при увеличении r (рис. 3.7 а), то величина D проходит через максимум

(рис. 3.7 б). Расстояние r_{\max} , на котором с наибольшей вероятностью можно найти электрон, определяется из условия максимума радиальной функции распределения, т.е. дифференцированием D по r и приравниванием полученной производной нулю. Это расстояние равно

$$r_{\max} = a_0 / Z. \quad (3.31)$$

Для водородоподобных атомов расстояние, на котором вероятность обнаружить электрон максимальна, обратно пропорционально заряду ядра; для атома водорода $Z = 1$ и

$$r_{\max} = a_0. \quad (3.32)$$

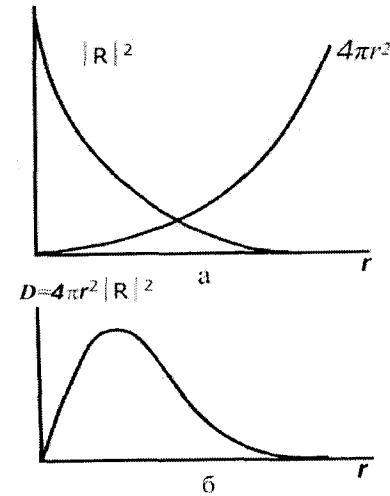


Рис. 3.7. Плотность вероятности нахождения $1s$ -электрона в бесконечно тонком сферическом слое на расстоянии r от ядра независимо от направления (без масштаба).

Таким образом, электрон в атоме водорода может пребывать на разных расстояниях от ядра, но наиболее высокая вероятность, согласно (3.32), выявить электрон на расстоянии равном первому боровскому радиусу a_0 . Следует отметить, что хотя ввиду волновых свойств электрона нельзя указать точные значения его координат, квантовая механика точно определяет наиболее вероятное расстояние электрона от ядра, а также среднее расстояние и средние значения других величин. Среднее значение расстояния электрона от ядра \bar{r} определяется, согласно общему правилу, из соотношения

$$\bar{r} = \int_V \chi^* r \chi dv. \quad (3.33)$$

Для $1s$ состояния имеем

$$\bar{r} = \int_V \chi_{1s}^* r \chi_{1s} dv = \int_V r \chi_{1s}^2 dv = \int_0^\infty r \chi_{1s}^2 4\pi r^2 dr = \int_0^\infty r \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2Zr}{a_0}} \right) 4\pi r^2 dr = \int_0^\infty 4r^3 \frac{Z^3}{a_0^3} e^{-\frac{2Zr}{a_0}} dr = \frac{3a_0}{2Z}. \quad (3.34)$$

Среднее расстояние электрона от ядра обратно пропорционально заряду ядра; для атома водорода

$$\bar{r}_{1s}(H) = (3/2)a_0. \quad (3.35)$$

Для водородоподобного атома в более высоких квантовых состояниях

$$\bar{r} = \frac{n^2 a_0}{Z} \left[1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right) \right]. \quad (3.36)$$

Из последнего выражения следует, что среднее расстояние электрона от ядра в разных стационарных состояниях тем больше, чем больше главное квантовое число АО, и поэтому квантовое число n характеризует, кроме энергии, также и протяженность атомной орбитали.

Как показано в курсах квантовой механики, средняя скорость электрона в $1s$ -состоянии порядка 10^6 м/с, что меньше 1 % скорости света. Для атома с зарядом Z она в Z раз выше. Поэтому для тяжелых атомов скорость электрона становится сопоставимой со скоростью света, и учет этого факта (релятивистская поправка) становится необходимым.

3.4. Возбужденные состояния водородоподобного атома

Все состояния водородоподобного атома с $n > 1$ называются возбужденными. Энергия их выше энергии основного состояния. Возбужденные состояния вырождены относительно квантовых чисел l и m . Кратность вырождения по l и m равна n^2 . Это следствие того, что квантовое число m принимает $2l+1$ значений, а l , в свою очередь, $n-1$ значений. Всего количество возможных состояний при данном n или количество АО с данным n равно

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 1+3+5+\dots+[2(n-1)+1] = \frac{\{1+[2(n-1)+1]\}n}{2} = n^2. \quad (3.37)$$

Вырождение относительно l снимается при нарушении центральной симметрии поля, в котором движется электрон. В этом случае орбитали с одинаковым главным квантовым числом n , но с разными орбитальными числами l отвечают разные, но близкие значения энергии E .

В магнитном поле снимается вырождение и относительно магнитного квантового числа m . Орбитали, которые отличаются только квантовым числом m , по-разному ориентируются в магнитном поле и их взаимодействие с полем разное, отсюда и разное значение полной энергии атома в поле при тех самых числах n и l . В электрическом поле вырождение относительно m снимается частично: взаимодействие с полем зависит от величины m , но не от ее знака; поэтому состояния, которые отличаются только знаком m , имеют одинаковую энергию, а различные по величине $|m|$ – разную.

Рассмотрим состояние с $n = 2$ (второй энергетический уровень). Оно вырождено четырехкратно, т.е. ему отвечают четыре АО, четыре разных состояния с одной и той же энергией:

$$E_2 = -\frac{2\pi^2 m_e Z^2 e^4}{4h^2} \quad (3.38)$$

или в атомных единицах

$$E_2 = -Z^2/8, \quad (3.39)$$

а для атома водорода

$$E_2(\text{H}) = -1/8. \quad (3.40)$$

Эти состояния описываются волновыми функциями

$$\begin{aligned} \chi_{200}(n=2, l=0, m=0), & \text{ символ } 2s; \\ \chi_{210}(n=2, l=1, m=0), & \text{ символ } 2p_z; \\ \chi_{211}(n=2, l=1, m=1), & \text{ символ } 2p_x; \\ \chi_{21-1}(n=2, l=1, m=-1), & \text{ символ } 2p_y. \end{aligned} \quad (3.41)$$

Для состояния $2s$ угловая составляющая волновой функции Y_{00} тождественна с угловым множителем состояния $1s$, как и для любого ns состояния, поскольку определяется теми же значениями квантовых чисел $l=0, m=0$. Поэтому граничная поверхность электронного облака $2s$ -электрона представляет собой сферу. Это справедливо для всех ns состояний независимо от величины главного квантового числа n . Протяженность электронного облака зависит от радиальной составляющей; для $2s$ -состояния

$$R_{20}(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}. \quad (3.42)$$

Функция χ_{200} имеет вид

$$\chi_{200}(r) = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}. \quad (3.43)$$

Из (3.43) следует, что R_{20} и χ_{200} равны нулю на расстоянии $r = 2a_0/Z$ и при $r > 2a_0/Z$ становятся отрицательными (см. рис. 3.5 а и рис. 3.8). Точка перехода амплитуды вероятности через нуль называется узловой точкой. Квадрат амплитуды вероятности и ее радиальной составляющей, а также радиальная функция распределения вероятности D положительны при всех r . Зависимость D от расстояния приведена на рис. 3.5 б. Наличие узла в функциях (3.42) и (3.43) приводит к двум максимумам на кривой распределения D . Соответственно электронное облако сферически симметрично и имеет два максимума и узловую поверхность. (Узловой в квантовой механике называется поверхность, во всех точках которой волновая функция равна нулю, см. рис. 3.8.) Среднее расстояние электрона в $2s$ -состоянии от ядра для атома водорода в соответствии с (3.36) $\bar{r}_{2s} = 6a_0$. Таким образом, протяженность электронного облака значительно больше, чем в состоянии $1s$. Отношение $\bar{r}_{2s} : \bar{r}_{1s} = 4:1$, как и в теории Бора.

Рассмотрим состояния $2p$ ($n=2, l=1, m=0, \pm 1$). Три $2p$ -состояния имеют одинаковую радиальную функцию

$$R_{21}(r) = \text{const} \cdot r e^{-Zr/2a_0}. \quad (3.44)$$

Распределение плотности вероятности D напоминает распределение плотности вероятности для $1s$ -электрона, отличаясь от него тем, что найти электрон вероятней всего на расстоянии от ядра, равном $4a_0$.

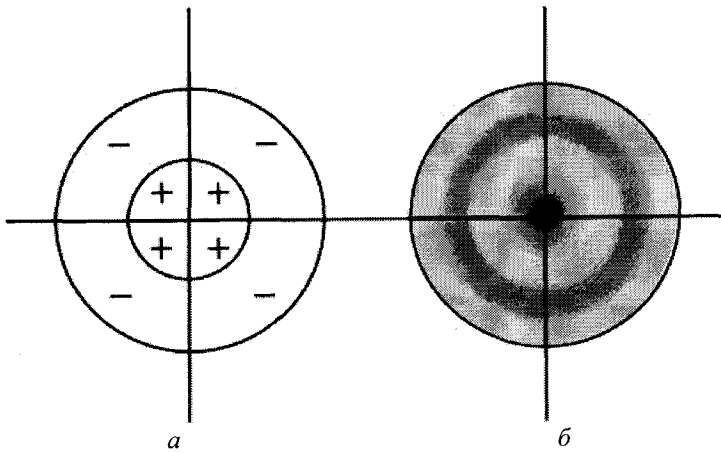


Рис. 3.8. Плоское сечение волновой функции (а) и электронного облака (б) $2s$ -состояния.

Угловая составляющая волновой функции $2p$ -электрона (и распределение электронной плотности, зависящее от направления) резко отличается от угловой составляющей для s -состояния. Это относится не только к $2p$ -, но и к любым p -состояниям: $3p$ -, $4p$ - и т.д., так как угловая составляющая волновой p -функции зависит от квантовых чисел l и m , но не от n . В соответствии с тремя значениями m (0, +1 и -1) существуют три разные угловые функции для p -состояния.

Первое возможное состояние характеризуется числом $m = 0$:

$$Y_{10} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta, \quad (3.45)$$

где θ – угол между радиусом-вектором электрона и осью Z , за которую выбирается направление внешнего поля. Для сферических координат r , θ и ϕ ось Z служит полярной осью. Область существования функции Y_{10} – это тело вращения, напоминающее объемную «восьмерку». На рис. 3.9а представлено сечение фигуры угловой составляющей p -функции плоскостью XOZ . Над плоскостью XOZ , перпендикулярной ей, функция Y_{10} положительна, под плоскостью XOZ – отрицательна. При описании химической связи отличие в знаках двух частей p -функции оказывается весьма важным. Квадрат угловой функции $|Y_{10}|^2$ всегда положительный и его граничная поверхность может быть представлена (рис. 3.4) тоже телом вращения – пространственной «восьмеркой», более сплюснутой, чем в случае самой угловой составляющей. Ее сечение плоскостью XOZ показано на рис. 3.9 б.

Отрезок $\overline{AO} = 3/4\pi$ отвечает максимальному значению плотности вероятности, которое достигается в направлении оси Z ($\theta = 0$). Отрезок $\overline{OC} < \overline{OA}$ показывает, что вероятность найти электрон в направлении OC на том же расстоянии от ядра меньше, чем в направлении оси Z , но больше, чем в направлении оси X . В узловой плоскости XOZ вероятность нахождения электрона равна нулю. Рис. 3.9 б показывает, что в отличие от s -состояния электронному облаку в состоянии p присуща не сферическая, а осевая симметрия. Осью облака для электрона с $m = 0$ служит ось Z . В этом направлении

вероятность пребывания электрона во внешнем поле максимальна. Электрон, который пребывает на орбитали, вытянутой вдоль оси Z , называется p_z -электроном. Во внешнем магнитном поле проекция вектора импульса p -электрона принимает значение, зависящее от магнитного квантового числа m . Для p_z -электрона $l_z = 0$, т.е. вектор l перпендикулярен направлению поля.

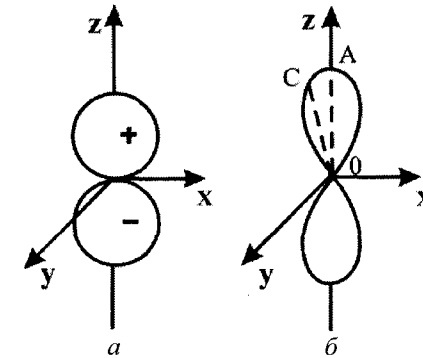


Рис. 3.9. Плоские сечения угловой составляющей $2p_z$ -функции (а) и ее квадрата (б).

Второе и третье возможные p -состояния характеризуются квантовыми числами $m = \pm 1$. Угловые функции Y_{11}^+ и Y_{1-1} – комплексные (см. табл. 3.1), однако из них можно линейной комбинацией образовать две действительные ортонормированные функции Y_{11} и Y_{1-1} . Этими действительными функциями будем пользоваться в дальнейшем, причем считается, что символ Y_{11} означает состояние с $m = 1$, а символ Y_{1-1} состояние с $m = -1$. Тогда второму p -состоянию отвечает угловая функция

$$Y_{11} = (\sqrt{3}/2\sqrt{\pi}) \sin \theta \cos \phi. \quad (3.46)$$

Электронное облако идентично рассмотренному выше, но осью служит ось X , и поэтому состояние обозначается символом p_x . Третье возможное p -состояние характеризуется угловой функцией

$$Y_{1-1} = (\sqrt{3}/2\sqrt{\pi}) \sin \theta \sin \phi. \quad (3.47)$$

Осью электронного облака по аналогии с p_x и p_z служит ось Y – символ состояния p_y . Формулы (3.45) – (3.47) иллюстрируют зависимость плотности вероятности для p -состояний от направления. Для запоминания удобна аналогия с выражением декартовых координат x , y и z через полярные координаты (см. рис. 3.1).

Детальный анализ угловой составляющей волновой функции p -электронов вызван тем, что она определяет форму электронного облака и играет большую роль при образовании химической связи. Атомные орбитали $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$ представляют собой произведение соответствующих радиальных и угловых сомножителей. Волновая функция (АО) может быть записана в лаконичной форме, например:

$$\chi_{2p_z} = R_{21}(r)Y_{10}(\theta, \phi) = \text{const} re^{-Zr/2a_0} \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta = (r \cos \theta)(\text{const} e^{-Zr/2a_0}). \quad (3.48)$$

Первый множитель равен z , второй зависит от r , т.е.

$$\chi_{2p_z} = z f(r), \quad (3.49)$$

аналогично

$$\chi_{2p_y} = y f(r),$$

$$\chi_{2p_x} = x f(r).$$

Атомные орбитали $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ принято называть эквивалентными орбиталями. Этим подчеркивается, что у них одни и те же значения квантовых чисел n и l , т.е. одинаковая энергия и одна и та же форма электронного облака. Аналогично $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$ -орбитали также эквивалентны. Эквивалентные АО p_x , p_y и p_z — ортогональны. Это понятие становится наглядным, если вспомнить, что «восьмерки» трех p -орбиталей во внешнем поле сосредоточены вдоль трех осей декартовых координат, т.е. во взаимноисключающих направлениях (см. рис. 3.4). Такая особенность приводит к появлению направленных валентностей.

Рассмотрим атомные орбитали третьего квантового уровня. Одной и той же энергии, которая определяется главным квантовым числом $n=3$, отвечают $3^2=9$ вырожденных орбиталей. Квантовое число l принимает значения 0, 1 и 2, т.е. существует три типа АО: $3s$ (одна), $3p$ (три) и $3d$ (пять). Радиальная составляющая $3s$ -функции аналогична рассмотренной для $2s$ - атомной орбитали, но имеет две узловые поверхности вместо одной. (Количество узлов у всех радиальных s - составляющих равно $n-1$.) Близка по виду к $2s$ - и радиальная составляющая $3s$ -функции. Протяженность орбиталей увеличивается. $3s$ -Орбиталь, как и все s -орбитали, имеет сферическую симметрию. Симметрия $3p$ -орбитали осевая (объемные «восьмерки»). Более сложны d -орбитали.

Кривая радиального распределения вероятности $3d$ -орбиталей $D = r^2 |R(r)|^2$ напоминает кривые для $1s$ - и $2p$ -орбиталей (рис. 3.5 б), $r_{\max} = 9a_0$. Угловая составляющая $3d$ -орбиталей (и любых nd -орбиталей) Y_m определяется квантовыми числами $l=2$ и $m=0, \pm 1, \pm 2$. В зависимости от значения m пять d -орбиталей во внешнем поле ориентируются в пяти направлениях. При $m=0$ электронная плотность в основном сосредоточена в направлении оси Z . Электрон на этой орбитали обозначается символом $3d_{z^2}$. При $m = \pm 1, \pm 2$ электронные облака имеют форму объемных лепестков с различной пространственной ориентацией (рис. 3.4). Электроны на этих орбиталях обозначаются символами d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} . Аналогично тому, как это сделано выше (3.49), волновые функции d -электронов могут быть выражены через декартовы координаты:

$$\begin{aligned} \chi_{d_{z^2}} &= \frac{1}{3}(3z^2 - r^2) f(r), \\ \chi_{d_{x^2-y^2}} &= (x^2 - y^2) f(r), \\ \chi_{d_{xy}} &= 2xy f(r), \\ \chi_{d_{xz}} &= 2xz f(r), \\ \chi_{d_{yz}} &= 2yz f(r). \end{aligned} \quad (3.50)$$

Формулы (3.50) объясняют происхождение символов нижних индексов d -орбиталей. Форма граничных поверхностей d -электронных облаков весьма существенна при объяснении особенностей химической связи в комплексных соединениях переходных металлов. На более высоких энергетических уровнях ($n \geq 4$) появляются f -орбитали ($l=3$). Угловые составляющие при этом в некоторой степени напоминают рассмотренные выше для d -орбиталей.

Из рассмотрения радиальной составляющей для s -орбитали (3.25) следует, что в отличие от p -орбитали (3.42), d -орбитали и других орбиталей, s -орбитали ($1s$, $2s$ и т.д.) единственные, волновые функции которых не обращаются в нуль при $r=0$, т.е. на ядре атома. Почему же электрон не «падает» на ядро и s -состояния устойчивы, несмотря на отсутствие момента количества движения? Ответ на этот вопрос можно получить исходя из соотношения неопределенностей, которое для радиального движения запишется в виде

$$\Delta r \cdot \Delta p_r \cong \hbar,$$

где p_r — радиальная компонента импульса. При попытке локализовать электрон в области, близкой к ядру $\Delta r \rightarrow 0$, Δp_r неограниченно увеличивается, что приводит к росту кинетической энергии на величину $\Delta T = \Delta p_r^2 / 2m_0$. Так как ΔT должно быть того же порядка, что и средняя кинетическая энергия \bar{T} , то неограниченный рост p_r невозможен, а, следовательно, Δr не может быть равным нулю.

3.5. Уровни энергии водородоподобного атома, его спектр и правила отбора

Допустимые для водородоподобного атома уровни энергии даются формулой (3.8), из которой следует, что расстояние между двумя соседними уровнями равно

$$\Delta_{n+1, n} = E_{n+1} - E_n = -\frac{Z^2}{2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2} \right) = \frac{Z^2}{2} \frac{2n+1}{(n^2+n)^2}. \quad (3.51)$$

Разность $\Delta_{n+1, n}$ по мере роста n уменьшается, стремясь к нулю при $n \rightarrow \infty$. Примером служит диаграмма уровней энергии атома водорода (рис. 3.10). Аналогичны диаграммы и для водородоподобных атомов. Система уровней энергии определяет собой спектр атома. В стационарных состояниях, энергии которых приведены на рис. 3.10, атомы не излучают энергию. Согласно классическим представлениям излучать или поглощать электромагнитное излучение способны колеблющиеся электрический и магнитный диполи (а также более высокие мультиполи). В стационарном состоянии электронная плотность распределена симметрично относительно ядра, и распределение это не изменяется, т.е. нет ни диполя, ни его изменения. Согласно квантовой механике излучение или поглощение происходит только при переходе из одного стационарного состояния в другое. При этом изменяется распределение электронной плотности, что с классической точки зрения отвечает появлению дипольного момента в акте перехода. Атомная или молекулярная система под влиянием возмущения, изменяющегося во времени, например под влиянием периодически изменяющегося электрического поля, может совершать переходы из одного стационарного состояния в другое. При этом поглощается или излучается квант энергии $\varepsilon = h\nu = E_1 - E_2$, где E_1 и E_2 — энергии стационарных состояний. Переходы могут также совершаться под влиянием столкновений с другими атомами и при электронном ударе. Время перехода ничтожно коротко. Время жизни

возбужденного состояния около 10^{-8} с (за исключением особых случаев). Возвращаясь в основное состояние, атом или молекула излучает квант с энергией $\varepsilon = h\nu$, и в спектре испускания наблюдается линия с частотой

$$\nu = \varepsilon/h = (E_2 - E_1)/h. \quad (3.52)$$

Соотношение (3.52) называется условием частот Бора.

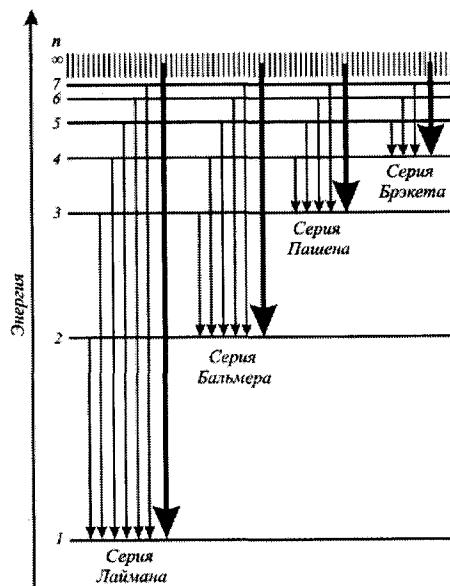


Рис. 3.10. Уровни энергии и различные серии линий в спектре испускания атомарного водорода.

Интенсивность линии определяется вероятностью перехода или числом испущенных (поглощенных) квантов и их энергией, т.е. частотой. Если бы переходы между всеми стационарными состояниями были возможны, спектр был бы намного сложнее, чем наблюдаемый. Однако не все переходы возможны, а возможные не равновероятны. Квантовомеханический анализ вероятности перехода показывает, что вероятность перехода зависит от типа атомных волновых функций, в частности от их свойств симметрии. Если χ_n и χ_m – обе четные или обе нечетные функции, переход невозможен; отсюда следует наиболее общее правило Лапорта: электрические дипольные переходы разрешены только между четными и нечетными состояниями. Следовательно, переходы между состояниями $s \leftrightarrow s$, $p \leftrightarrow p$, $d \leftrightarrow d$, $f \leftrightarrow f$, $s \leftrightarrow d$ и т.п. запрещены, а разрешены переходы $s \leftrightarrow p$, $p \leftrightarrow d$ и т.п. В результате получаем так называемые правила отбора: возможны переходы, при которых орбитальное квантовое число l изменяется только на единицу, магнитное квантовое число m не изменяется или изменяется только на единицу:

$$\Delta l = \pm 1, \quad (3.53)$$

$$\Delta m = 0; \pm 1. \quad (3.54)$$

На изменение квантового числа n не накладывается никаких ограничений. На рис. 3.11 приведена серия Бальмера в спектре испускания водородоподобного атома. Она вызвана переходами с уровня с любым $n > 2$ на уровень $n = 2$. При переходах с уровней $n > 1$ на уровень $n = 1$ возникает серия Лаймана в УФ-спектре (см. рис. 3.10).

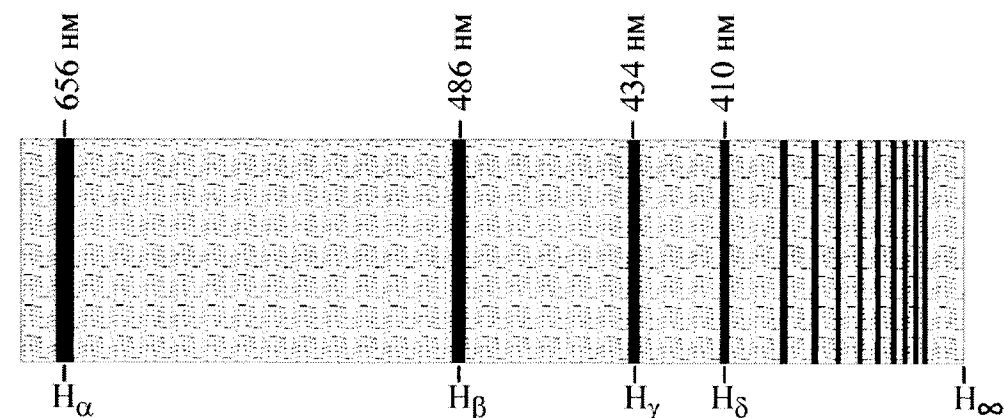


Рис. 3.11. Спектр испускания водородного атома в видимой и близкой ультрафиолетовой области (серия Бальмера): H_∞ – теоретическое положение границы серии.

В каждой серии линии сходятся в сторону больших частот к граничной линии серии (пределу схождения), за которой начинается сплошной спектр. Частота граничной линии в спектре поглощения отвечает переходу с данного уровня на уровень с $n = \infty$, т.е. отрыву электрона от атома, ионизации атома. В серии Лаймана это частота $\nu_{\text{ион}} = (E_\infty - E_1)/h$. Энергия $\varepsilon = h\nu_{\text{ион}}$ представляет собой энергию ионизации. Кванты с энергией $\varepsilon > \varepsilon_{\text{ион}}$ не только вызывают ионизацию, но и передают избыток энергии $\varepsilon - \varepsilon_{\text{ион}}$ иону и электрону в виде кинетической энергии. Поскольку последняя не квантуется, то атом может поглощать любые кванты с $\varepsilon > \varepsilon_{\text{ион}}$, вследствие чего и возникает область сплошного спектра.

3.6. Магнитные свойства электрона в атоме

Согласно классическим представлениям при вращении электрона возникает магнитный момент. Квантовая механика показывает, что в атоме во всех стационарных состояниях, при которых момент импульса l отличен от нуля ($l \neq 0$), движение электрона приводит к возникновению электрического кругового тока. Последний создает магнитный момент M (так называемый орбитальный магнитный момент), направление которого противоположно направлению вектора l . Величина его составляющей в направлении поля определяется соотношением

$$M_z^{\text{орб}} = \frac{eh}{4\pi m_0 c} m, \quad (3.55)$$

где c – скорость света. Множитель перед магнитным квантовым числом m содержит только универсальные постоянные. Он представляет собой квантовую единицу магнитного момента μ_B , которая называется магнетон Бора:

$$\mu_B = eh/4\pi m_0 c. \quad (3.56)$$

Таким образом,

$$M_z^{orb} = \mu_B m \quad (3.57)$$

во всех состояниях, для которых $m \neq 0$. Из-за взаимодействия магнитного момента с внешним полем собственные значения энергии E' электрона в магнитном поле напряженности H отличаются от собственных значений E в отсутствие поля на величину ΔE :

$$\Delta E = m\mu_B H. \quad (3.58)$$

Так как m принимает значения $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$, то каждый уровень E в сильном магнитном поле расщепляется на $2l+1$ подуровней. Расстояние между подуровнями пропорционально напряженности поля. Тем самым в магнитном поле снимается вырождение относительно квантового числа m (рис. 3.12).

Из (3.55) видно, что электрон в s -состоянии не должен иметь ни момента импульса, ни магнитного момента. Между тем опыт О. Штерна и В. Герлаха неопровержимо доказал, что даже в s -состоянии атом водорода имеет магнитный момент, для которого возможны две ориентации в магнитном поле (рис. 3.13). Объяснение этому факту дала гипотеза голландских физиков Дж. Уленбека и С.А. Гаудсмита, которые постулировали, что наряду с орбитальным моментом импульса (угловым моментом) электрон имеет еще собственный момент импульса – спин (*spin* – на английском языке “веретено”), и, следовательно, собственный магнитный момент. В модельном представлении это означает, что электрон не только вращается вокруг ядра, но и еще вращается вокруг собственной оси наподобие веретена. Последнее представление не отображает истинных свойств электрона. Спин – чисто квантовое явление и не имеет аналогий в классической механике.

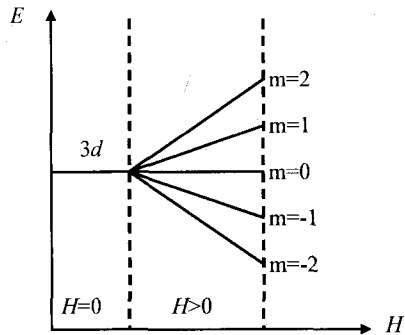


Рис. 3.12. Расщепление уровней энергии водородоподобного атома в магнитном поле ($3d$ -состояние).

Вектор спина обозначают через s . Величина вектора выражается соотношением, аналогичным (3.13) для орбитального момента

$$|s| = \sqrt{s(s+1)}\hbar, \quad (3.59)$$

где s – квантовое число, равное $1/2$ (не путать с s -состоянием).

Проекция вектора спина на направление внешнего поля дается соотношением

$$s_z = m_s \hbar, \quad (3.60)$$

где m_s – спиновое магнитное квантовое число

$$m_s = \pm \frac{1}{2}. \quad (3.61)$$

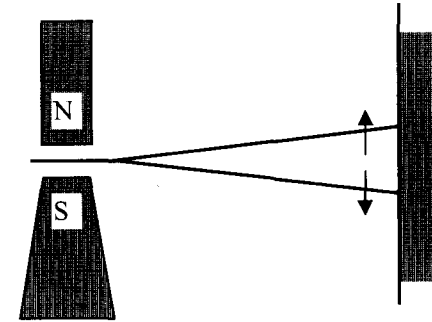


Рис. 3.13. Расщепление атомного пучка на два компонента в неоднородном магнитном поле (опыт Штерна и Герлаха).

Вектор спина может ориентироваться в двух направлениях относительно поля так же, как и относительно вектора орбитального момента (орбитальное движение электрона создает магнитное поле). Схема ориентации вектора спина в магнитном поле приведена на рис. 3.14.

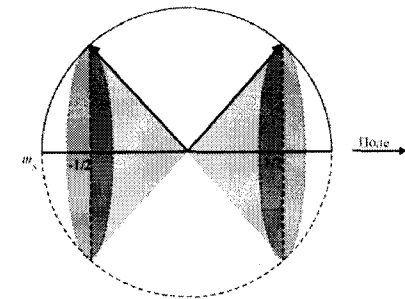


Рис. 3.14. Ориентация вектора спина во внешнем магнитном поле.

Собственный магнитный момент электрона M_{en} , обусловленный спином, составляет $\sqrt{3}\mu_B$; направление вектора M_{en} противоположно направлению вектора s , а его составляющая относительно направления поля равна одному магнетону Бора. Из-за взаимодействия орбитального и спинового магнитных моментов векторы l и s определенным образом ориентируются друг относительно друга и векторно складываются, образуя результирующий вектор полного момента количества движения j (спин-орбитальное взаимодействие):

$$j = l + s. \quad (3.62)$$

Величина вектора j дается общим для всех моментов выражением, аналогичным (3.9) и (3.59):

$$|j| = \sqrt{j(j+1)}\hbar, \quad (3.63)$$

где j – квантовое число полного момента количества движения электрона. Так как вектор s может ориентироваться только параллельно или антипараллельно вектору l , то согласно (3.62) для j возможны только два значения при данном l :

$$j_1 = (l + 1/2) \quad \text{и} \quad j_2 = (l - 1/2). \quad (3.64)$$

Во внешнем магнитном поле возникает пространственное квантование вектора j , аналогичное пространственному квантованию вектора l , вектор j имеет $2j+1$ разрешенных ориентаций в поле. Проекция вектора j на направление поля равны

$$j_z = m_j \hbar. \quad (3.65)$$

Магнитное квантовое число m_j имеет $2j+1$ значений от $-j$ до $+j$. С квантованием вектора j связан эффект Зеемана – расщепление спектральных линий на несколько компонент при помещении излучающих атомов в слабое магнитное поле. (В слабом внешнем поле спин-орбитальное взаимодействие существует, в сильном – оно исчезает.) Существование спина электрона объяснил опыт Штерна и Герлаха. Для состояния $1s$ атома водорода $l=0$ и $m_l=1/2$, откуда $j=1/2$. В этом случае нельзя писать $j=1/2$ и $j=-1/2$, ибо $l=0$ и вектор спина не может ориентироваться относительно несуществующего вектора l . Во внешнем магнитном поле возможны $2j+1=2(1/2)+1=2$ ориентации вектора j , в результате чего и происходит наблюдаемое в опыте Штерна и Герлаха расщепление атомного пучка на две компоненты. Учет спина оказывается чрезвычайно важным при рассмотрении свойств атомов и молекул, химической связи, реакционной способности и т.п. Со спином электронов связаны, в основном, магнитные свойства парамагнитных и ферромагнитных веществ, явление проводимости и другие физические эффекты. При исследовании спектров необходимо учитывать правило отбора для квантового числа m_j ,

$$\Delta m_j = 0$$

и следующие из него и из (3.53):

$$\Delta j = 0, \pm 1. \quad (3.66)$$

Существование спина электрона, вначале постулированное Дж. Уленбеком и С.А. Гаудсмитом, впоследствии было установлено теоретически в рамках релятивистского волнового уравнения Дирака. Из уравнения Дирака непосредственно следует, что состояние электрона в центральном поле (в частности, в водородоподобном атоме) зависит от четырех координат, трех пространственных и четвертой – спиновой (σ) и характеризуется четырьмя квантовыми числами n, l, m и m_j . Координатой спиновой функции служит значение квантового числа m_j . Состояние электрона описывается полной волновой функцией φ , которая может быть представлена в виде произведения координатной функции χ Шрёдингера (т.е. АО) и функции спина η :

$$\varphi(\mathbf{r}, \sigma) = \chi(\mathbf{r})\eta(\sigma) = \chi(x, y, z)\eta(\sigma). \quad (3.67)$$

Такое описание является приближенным, поскольку допускает, что функции χ и η – независимы. Спиновая функция η может иметь только два выражения α и β в соответствии с двумя значениями координаты σ – магнитного спинового квантового числа $m_s = \pm 1/2$. Поэтому одной координатной функции χ отвечают две полные волновые функции, которые называются спин-орбиталями:

$$\varphi(\mathbf{r}, \sigma = 1/2) = \chi(\mathbf{r})\alpha(\sigma) \quad \varphi(\mathbf{r}, \sigma = -1/2) = \chi(\mathbf{r})\beta(\sigma). \quad (3.68)$$

3.7. Строение многоэлектронных атомов

Следующий простейший атом после водорода – атом гелия. К сожалению, уравнение Шрёдингера для системы из трех тел (два электрона и одно ядро) не поддается точному (аналитическому) решению. Однако существует ряд методов нахождения его приближенного (численного) решения. Во всех подходах к этой задаче исходят из волновых функций водородоподобного атома, а затем, так или иначе, учитывается влияние дополнительного электрона, а в более общем случае – нескольких электронов. Орбитали, полученные для многоэлектронных атомов, в принципе похожи на орбитали водородоподобного атома.

В основном состоянии многоэлектронного атома энергетический уровень электронов должен быть наиболее низким. Это означает, что электроны должны находиться на самых глубоких орбиталях. В случае водородоподобного атома самой глубокой орбиталью единственного электрона в центрально-симметричном поле ядра будет $1s$ -орбиталь ($n=1, l=0$). Поэтому следовало ожидать, что в основном (невозбужденном) состоянии многоэлектронного атома все электроны должны находиться в $1s$ -состоянии. Однако этому предположению противоречат характерные свойства элементов, а именно свойства химической и спектроскопической периодичности и вообще все экспериментальные данные по атомным спектрам. Поэтому для согласования экспериментальных данных с теоретическими положениями пришлось ввести известный принцип запрета Паули. Согласно этому принципу, в одном и том же атоме не может быть двух электронов, обладающих одинаковыми четырьмя квантовыми числами n, l, m и m_j , т.е. можно утверждать, что основным состоянием атома будет такое его состояние, в котором все электроны находятся в самых низких возможных энергетических состояниях с учетом запрета Паули.

Наглядно картину многоэлектронного атома можно представить на основе обобщения результатов квантовохимических расчетов: мысленно выделим в n -электронном атоме один рассматриваемый электрон. Тогда остальные $n-1$ электронов вместе с ядром составляют атомный остов. Реальный потенциал, действующий на выделенный электрон, можно заменить суммой потенциала ядра и усредненного потенциала остальных $n-1$ электронов (псевдопотенциал). Величина этого реального потенциала задается через заряд остова, который обозначается как $Z_{эфф}$. Последний отличается от заряда ядра на величину $\gamma = Z - Z_{эфф}$, называемой коэффициентом экранирования. Этот коэффициент показывает насколько заряд ядра, действующий на выделенный электрон, нейтрализуется остальными электронами (электронами остова). Поле, создаваемое атомным остовом, хотя и не кулоновское, но имеет центральную симметрию, как и поле ядра в водородоподобном атоме, благодаря чему и здесь квантовые числа n и l сохраняют свое значение. Однако в отличие от водородоподобного атома энергия электрона зависит не только от n , но и от l , так как электрон движется в поле не одного ядра, а остова, и зависит от того, как он поляризует

Таблица 3.1

Уровни энергии и атомные орбитали водородоподобного атома

Энергетический уровень	Энергия, ат. ед.	Степень вырождения	Атомные орбитали		
			Сим-вол	Квантовые числа n, l, m	Волновая функция $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \phi)$
Первый (K)	$E_1 = -1/2$	1	1s	1 0 0	$N_1 \exp(-Zr/a_0)$
			Второй (L)	4	2s
2p _z	2 1 0	$N_2 (Zr/a_0) \exp(-Zr/2a_0) \cos \theta$			
2p _x	2 1 1	$N_2 (Zr/a_0) \exp(-Zr/2a_0) \sin \theta \exp(i\phi)$			
Третий (M)	$E_3 = -1/18$	9	2p _y	2 1 -1	$N_2 (Zr/a_0) \exp(-Zr/2a_0) \sin \theta \exp(-i\phi)$
			3s	3 0 0	$N_3 [27 - 18(Zr/a_0) + 2(Zr/a_0)^2] \exp(-Zr/3a_0)$
			3p _z	3 1 0	$N_3 \sqrt{6} (6 - Zr/a_0) (Zr/a_0) \exp(-Zr/3a_0) \cos \theta$
			3p _x	3 1 1	$N_3 \sqrt{6} (6 - Zr/a_0) (Zr/a_0) \exp(-Zr/3a_0) \sin \theta \exp(i\phi)$
			3p _y	3 1 -1	$N_3 \sqrt{6} (6 - Zr/a_0) (Zr/a_0) \exp(-Zr/3a_0) \sin \theta \exp(-i\phi)$
			3d _{z²}	3 2 0	$N_3 \sqrt{4/2} (Zr/a_0)^2 \exp(-Zr/3a_0) (3 \cos^2 \theta - 1)$
			3d _{zx}	3 2 1	$N_3 (6(Zr/a_0)^2 \exp(-Zr/3a_0) \sin \theta \cos \theta \exp(i\phi))$
			3d _{zy}	3 2 -1	$N_3 (6(Zr/a_0)^2 \exp(-Zr/3a_0) \sin \theta \cos \theta \exp(-i\phi))$
			3d _{x²-y²}	3 2 2	$N_3 \sqrt{3/2} (Zr/a_0)^2 \exp(-Zr/3a_0) \sin^2 \theta \exp(2i\phi)$
			3d _{xy}	3 2 -2	$N_3 \sqrt{3/2} (Zr/a_0)^2 \exp(-Zr/3a_0) \sin^2 \theta \exp(-2i\phi)$

$$N_1 = (Z^3 / \pi a_0^3)^{1/2}; \quad N_2 = 1/4 (Z^3 / 2\pi a_0^3)^{1/2}; \quad N_3 = 1/81 (Z^3 / 3\pi a_0^3)^{1/2}.$$

остов (нарушает его центральную симметрию) и проникает в него. Поляризация и проникновение зависят от типа орбитали, т.е. от квантового числа l . Из рис. 3.5 видно, что для орбиталей 2s, 3s, 3p (и для орбиталей с более высокими квантовыми числами: 4s, 4p, 4d, 5s, 5p, 5d, 5f и т.д.) радиальная функция распределения вероятности отличается от аналогичной функции для 1s-орбитали наличием дополнительных максимумов при значениях r , меньших того, который отвечает основному максимуму. Высота дополнительных максимумов убывает по мере приближения их к ядру. Орбитали, имеющие подобные максимумы, называются проникающими. Для них часть “облака вероятности” электрона расположена ближе к ядру, в отличие от непроникающих орбиталей (1s, 2p, 3d, 4f и т.д.), для которых максимум “облака вероятности” находится дальше от ядра.

Количество максимумов на кривых радиального распределения равно $n-l$, например, для 3s функции – три максимума, для 3p – два, а для 3d – орбитали всего один максимум. При заданном n число максимумов уменьшается с увеличением l , т.е. уменьшается проникновение орбиталей. Наиболее проникающими всегда являются орбитали с $l=0$ (s-орбитали). Особенностью проникающих орбиталей, кроме рассмотренных выше максимумов, есть то, что при определенных значениях r (не только в начале координат и на бесконечности) их функции радиального распределения обращаются в нуль.

Аналогично тому, как для волновой функции электрона в ящике (см. главу 2) были узловые точки, волновые функции водородоподобного атома имеют узловые поверхности. Для радиальных функций распределения узловые поверхности это концентрические сферы.

Поэтому во всех многоэлектронных атомах энергия электрона становится функцией не только главного квантового числа n , но и орбитального l , причем при равных значениях n более низкую энергию имеют уровни с минимальным значением l . Этот результат может быть истолкован с помощью представлений об экранировании. Глубже расположенный электрон (например, 1s) экранирует более отдаленные от ядра электроны. Электроны, находящиеся на более проникающих внешних орбиталях, экранируются хуже, легче и ближе проникают к ядру, сильнее притягиваются, что ведет к понижению энергии (см. рис. 3.15).

Электроны в атоме можно разделить на квантовые слои. Квантовый слой или уровень – совокупность электронов с данным главным квантовым числом n :

Квантовый слой	K	L	M	N	O	P	Q	...
Главное квантовое число	1	2	3	4	5	6	7	...

На рис. 3.15 отчетливо проявляются максимумы радиальной функции распределения для первых двух оболочек атома аргона. Внутри оболочки (уровня) электроны разделяются на подоболочки (подуровни) s, p, d, f и т.д. в соответствии с квантовым числом l и, следовательно, с их проникающими способностями. Различие в проникающих способностях орбиталей растет с увеличением заряда ядра. Вырождение относительно квантового числа l в многоэлектронном атоме снимается (см. рис. 3.16). В связи с зависимостью энергии электрона в многоэлектронном атоме от n и l “привычный” порядок уровней энергии (свойственный одноэлектронному атому) изменяется (например, уровень 4s становится ниже уровня 3d). На основании изучения спектров атомов и высокоточных квантовохимических расчетов установлена такая энергетическая последовательность оболочек и подоболочек (уровней и подуровней) в многоэлектронных атомах (рис. 3.17):

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f \cong 6d < 7p.$$

Для запоминания последовательности заполнения электронных подоболочек удобно пользоваться правилом Клечковского: подболочки располагаются в последовательности возрастания суммы чисел $(n+l)$, причем в группе подболочек с определенным значением $(n+l)$ первыми следуют подболочки с меньшим значением квантового числа n (см. табл. 3.2).

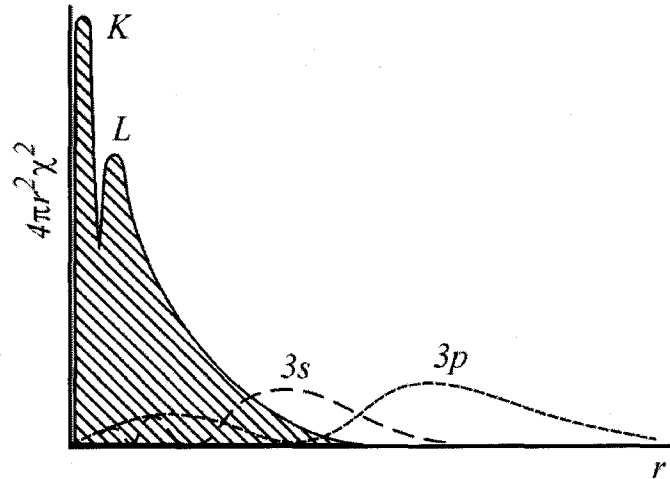


Рис. 3.15. Радиальное распределение плотности внешнего электрона атома натрия в 3s- и 3p-состояниях.

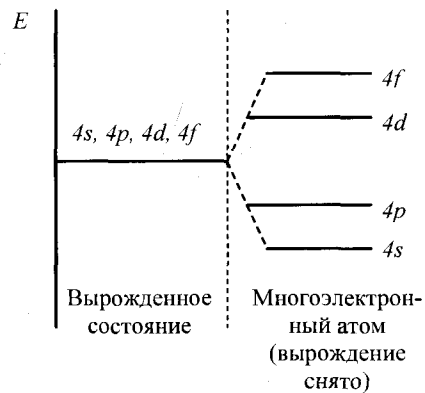


Рис. 3.16. Схема расщепления четвертого квантового уровня на подуровни в многоэлектронных атомах.

3.8. Атомные термы

Описание состояний любой квантовомеханической системы, характеризуемых волновой функцией, производится на основе полного набора одновременно измеряемых физических величин, число которых равно числу степеней свободы. Каждая степень свободы аналогично одномерному движению в принципе ассоциирует с некоторым квантовым числом, однако для сложных систем этому числу, как правило, невозможно

придать прозрачный физический смысл. Поэтому количество признаков, по которым осуществляется классификация, ограничено. Для классификации состояний естественно использовать сохраняющиеся в данной системе величины и имеющие для нее как целого определенные значения. В первую очередь, речь идет о величинах, которые в классической механике называются интегралами движения, и сохранение которых для изолированной системы вытекает из фундаментальных свойств симметрии пространства и времени. К ним относятся: энергия, импульс, момент количества движения (момент импульса) – всего 7 интегралов, учитывая векторную природу последних двух величин. Полная энергия системы сохраняется по причине однородности времени. Полный импульс – благодаря однородности свободного пространства, а полный момент импульса – вследствие его изотропии. В нерелятивистском случае отдельно стоят свойства, вытекающие из симметрии по отношению к перестановкам тождественных частиц. Применительно к многоэлектронному атому речь идет о полном его спине. В изолированной системе упомянутые выше законы сохранения являются точными.

Таблица 3.2

Заполнение электронами энергетических уровней атомов

Сумма $n+l$	n	l	Состояние	Максимальное число электронов в данном состоянии*	Число элементов в периоде
1	1	0	1s	2} I	2
2	2	0	2s	2} II	
3	2	1	2p	6} III	8
3	3	0	3s	2} III	
4	3	1	3p	6} III	8
4	4	0	4s	2} III	
5	3	2	3d	10} IV	18
5	4	1	4p	6} IV	
5	5	0	5s	2} IV	18
6	4	2	4d	10} V	
6	5	1	5p	6} V	18
6	6	0	6s	2} V	
7	4	3	4f	14} VI	32
7	5	2	5d	10} VI	
7	6	1	6p	6} VI	32
7	7	0	7s	2} VI	
8	5	3	5f	14} VII	32
8	6	2	6d	10} VII	
8	7	1	7p	6} VII	32
8	8	0	8s	2} VIII	

*Римская цифра указывает номер периода, в котором осуществляется заполнение электронами соответствующих состояний.

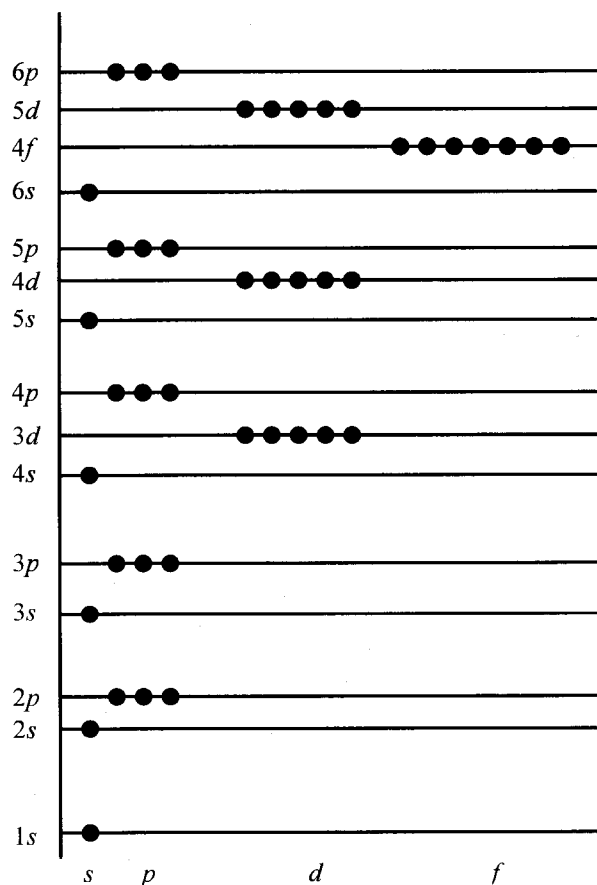


Рис. 3.17. Уровни энергии электронов в многоэлектронных атомах: ● – атомная орбиталь соответствующего уровня.

В неизолированных системах сохранение всех указанных величин или некоторых из них зависит от свойств симметрии поля, в которое система помещена. В атоме рассматриваемой системой является совокупность электронов, находящихся в поле ядра. Кулоновское поле ядра не зависит от времени, поэтому состояния изолированного атома стационарны. Стационарные состояния всегда характеризуются определенной энергией, и ее можно выбрать в качестве одной из величин, характеризующих состояние атома. Сферическая симметрия поля приводит к сохранению и полного орбитального момента импульса \mathbf{L} электронной оболочки, который равен векторной сумме орбитальных моментов импульса \mathbf{l}_i всех электронов

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^N \mathbf{l}_i, \quad (3.69)$$

где N – количество электронов в атоме. Абсолютная величина этого вектора задается выражением

$$|\mathbf{L}| = \sqrt{L(L+1)} h, \quad (3.70)$$

в котором L – орбитальное квантовое число электронной оболочки атома, определяемое через орбитальные квантовые числа отдельных электронов. Например, для атома с двумя электронами, орбитальные квантовые числа которых l_1 и l_2 , причем $l_1 > l_2$, возможны следующие значения орбитального квантового числа L атома:

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2 - 2, \dots, l_1 - l_2. \quad (3.71)$$

Значение $L = l_1 + l_2$ отвечает условию, когда направления векторов орбитальных моментов двух электронов одинаковы, а $L = l_1 - l_2$ – противоположны. Другим взаимным ориентациям отвечают промежуточные значения L (см. рис. 3.18).

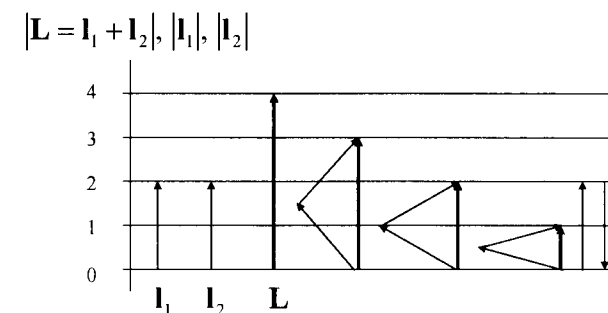


Рис. 3.18. Квантовый закон сложения векторов \mathbf{l}_1 и \mathbf{l}_2 орбитальных моментов электронов многоэлектронного атома.

Векторы спинов \mathbf{s}_i отдельных электронов также складываются, образуя вектор спинового момента всего атома

$$\mathbf{S} = \sum_{i=1}^N \mathbf{s}_i, \quad (3.72)$$

абсолютная величина которого дается формулой

$$|\mathbf{S}| = \sqrt{S(S+1)} h, \quad (3.73)$$

где S – спиновое квантовое число всего атома, определяемое через спиновые квантовые числа электронов. Например, для атома с двумя электронами $S = 1/2 + 1/2 = 1$, если спиновые магнитные числа этих электронов одинаковые или, говоря другими словами, спины параллельны и $S = 1/2 - 1/2 = 0$, если спины антипараллельны. Для атома, в котором N электронов, $S = N/2, N/2 - 1, N/2 - 2, \dots, 1/2$ (при нечетном N) или 0 (при четном N). Так как движение электронов в многоэлектронном атоме из-за сильного межэлектронного взаимодействия даже в грубом приближении нельзя считать независимым, то для многоэлектронного атома физический смысл имеет только орбитальный момент импульса атома \mathbf{L} , а не моменты отдельных электронов \mathbf{l}_i , последние служат лишь для расчета \mathbf{L} . То же относится и к спину.

Квантовый закон сложения орбитальных и спиновых моментов имеет весьма наглядный смысл. Складывая векторы, длины которых (3.10) определяются, например, квантовыми числами l_1 и l_2 , получаем: если они направлены в одну сторону, их сумму –

вектор, длина которого задается квантовым числом $L = l_1 + l_2$ (3.70), а если они направлены в разные стороны, то длина результирующего вектора будет определяться квантовым числом $L = l_1 - l_2$. Если же векторы образуют некий угол, то их суммой будет вектор промежуточной длины. Для нескольких конкретных случаев это показано на рис. 3.18. Отличие от обычного закона векторного сложения моментов количества движения, справедливого в классической механике, заключается в том, что значения полного момента количества движения квантуются и вычисляются по формуле (3.70). Моменты при векторном сложении могут составлять друг с другом не любые, а лишь вполне определенные углы (см. рис. 3.18). Если складываются два момента, которые характеризуются оба целыми или оба полуцелыми квантовыми числами l_1 и l_2 (или s_1 и s_2), то получаем момент, для которого квантовое число L (или S) целое.

Если производится сложение более чем двух моментов, то следует многократно применить формулу (3.71).

Важным есть вопрос о числе независимых состояний, соответствующих исходным значениям l_1 и l_2 и получающимся при сложении значением L . Заданному значению l_1 момента l_1 отвечает $2l_1 + 1$ состояний, отличающихся значениями магнитного квантового числа, которые равны

$$m_{l_1} = m_1 = l_1, l_1 - 1, l_1 - 2, \dots, 0, -1, \dots, -l_1 \quad (3.74)$$

и которые задают проекции l_{1z} этого момента. Аналогично, заданному значению l_2 момента l_2 отвечает $2l_2 + 1$ разных состояний, для которых магнитные квантовые числа принимают значения

$$m_{l_2} = m_2 = l_2, l_2 - 1, l_2 - 2, \dots, 0, -1, \dots, -l_2 \quad (3.75)$$

и которые также определяют проекции l_{2z} .

Общее число различных состояний, соответствующих различным парам значений m_1 и m_2 , равно

$$(2l_1 + 1)(2l_2 + 1). \quad (3.76)$$

Рассмотрим частный случай, когда в атоме два неэквивалентных электрона, например $3d\ 4d$. Тогда $l_1 = l_2 = 2$. Орбитальное квантовое число такой двухэлектронной системы согласно (3.71) принимает значения $L = 4, 3, 2, 1, 0$. Если $L = 4$, то проекция L_z соответствующего вектора, длина которого равна $\sqrt{4 \cdot 5} \hbar$, на направление внешнего поля будет определяться магнитным квантовым числом M_L двухэлектронной системы, которое принимает значения $M_L = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4$. При этом сами проекции момента импульса двухэлектронной системы на направление внешнего магнитного поля будут равны $L_z = M_L \hbar$. Таких проекций будет 9. Для $L = 3, 2, 1, 0$ число проекций составляет 7, 5, 3 и 1 соответственно. Следовательно, общее число состояний двухэлектронной системы, состоящей из $3d$ и $4d$ электронов, будет 25. Такое же количество состояний получается и при использовании формулы (3.76).

Совокупность значений n и l для всех N электронов в атоме:

$$n_1 l_1, n_2 l_2, n_3 l_3, \dots, n_N l_N \quad (3.77)$$

называется электронной конфигурацией. Например, для трехэлектронного атома в принципе возможны конфигурации $1s^2 2s$, $1s^2 2p$, $1s 2s 2p$ и т.д.

Итак, состояние атома, помимо электронной конфигурации, может быть описано более детально квантовыми числами L и S , определяющими полные моменты количества движения атома – орбитального и спинового. Такое описание называется схемой Рассела–Саундерса, которая справедлива для легких атомов. Для тяжелых атомов реализуется другая схема так называемая $(j-j)$ - связь.

Одной и той же электронной конфигурации атома могут отвечать состояния с различными значениями квантовых чисел L и S . Состояния эти значительно отличаются по энергии; в каждом из них векторы l_i ориентированы по-разному, в результате чего межэлектронное отталкивание вносит различные вклады в общую энергию атома. Уровни энергии с заданными значениями L и S называют атомными термами. Атомные термы обозначают прописными буквами латинского алфавита в соответствии со значениями квантового числа L :

Символ термина	S	P	D	F	G	H	E	...
Значение L	0	1	2	3	4	5	6	...

Заметное влияние на энергию термина оказывает спин-орбитальное взаимодействие, т.е. энергия термина при данном L зависит от квантового числа S , описывающего полный спиновый момент количества движения многоэлектронного атома. Сущность спин-орбитального взаимодействия состоит в том, что орбитальное движение электронов создает соответствующий магнитный момент, который взаимодействует с собственным магнитным моментом электронов (спином). Вектор спина \mathbf{S} ориентируется в магнитном поле, создаваемым орбитальным моментом \mathbf{L} согласно правилам пространственного квантования. При взаимодействии векторы орбитального момента и спина суммируются, образуя вектор \mathbf{J} полного момента количества движения

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}.$$

Абсолютная величина этого вектора равна

$$|\mathbf{J}| = \sqrt{J(J+1)} \hbar, \quad (3.78)$$

где J – квантовое число полного момента количества движения электронов в атоме. Если $L > S$, то J может принимать значения

$$L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, L - S; \quad (3.79\ a)$$

при $S > L$ соответственно имеем

$$S + L, L + S - 1, L + S - 2, \dots, S - L. \quad (3.79\ б)$$

Число возможных значений квантового числа J равно числу ориентаций вектора \mathbf{S} и составляет $2S + 1$.

В результате спин-орбитального взаимодействия терм с данными значениями квантовых чисел L и S становится мультиплетным, т.е. разделяется на $2S + 1$ близколежащих уровней, называемых компонентами мультиплета и отличающихся друг от друга значением квантового числа J . Число $2S + 1$ называют мультиплетностью термина. Терм называют синглетным, дублетным, триплетным, квартетным, квинтетным и т.д. при мультиплетности, равной соответственно 1, 2, 3, 4, 5 и т.д.

Во внешнем магнитном поле вектор \mathbf{J} ориентируется согласно квантово-механическим правилам пространственного квантования и его проекции на направление поля равны

$$J_z = M_J \hbar,$$

где M_J – квантовое магнитное число, которое принимает значения $J, J-1, \dots, -(J-1), -J$, всего $2J+1$ значений. В отсутствие поля при данном J существует $2J+1$ вырожденных состояний (с одинаковой энергией). Число $2J+1$ называют статистическим весом данного термина. Оно играет большую роль при вычислении электронной составляющей термодинамических функций атомарных газов.

В качестве примера на рис. 3.19 приведена схема разделения конфигурации $2p^2$ на термы и их расщепление в результате спин-орбитального взаимодействия и под влиянием внешнего магнитного поля (детали будут пояснены ниже). Таким образом, данной конфигурации может отвечать несколько термов, различающихся по энергии. В полном символе атомного термина отражены все три квантовые числа L, S и J , от которых зависит энергия термина:

$${}^{2S+1}L_J.$$

В центре записывается символ термина, вверху – мультиплетность, внизу справа – квантовое число полного момента атома.

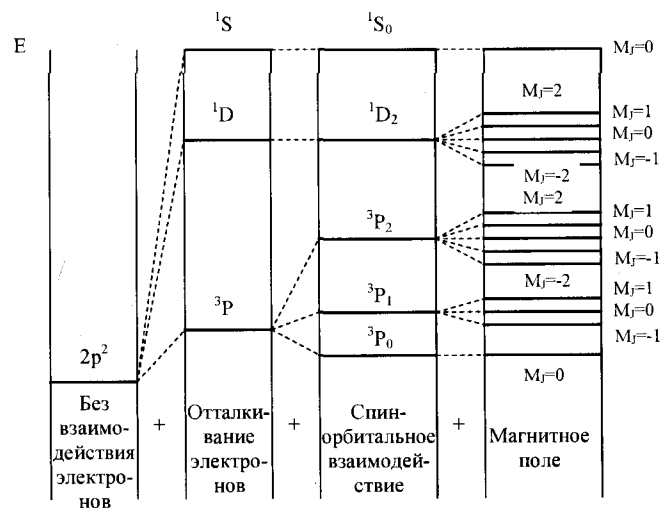


Рис. 3.19. Схема расщепления уровней для конфигурации $2p^2$.

Определение термов различных конфигураций выполняется по-разному в зависимости от того, рассматриваются эквивалентные или неэквивалентные электроны. Вначале рассмотрим случай неэквивалентных электронов. Пусть атом имеет $3d4d$ конфигурацию. В этом случае, как было показано выше, квантовые числа полного орбитального момента принимают значения $L=4, 3, 2, 1, 0$, т.е. в данном атоме возможны термы S, P, D, F и G , а спиновое квантовое число S может принимать значения $s_1+s_2=1, s_1+s_2-1=0$. Этим значениям S двухэлектронной системы отвечают

мультиплетности 3 и 1 соответственно. При этом возможны термы ${}^1S, {}^3S, {}^1P, {}^3P, {}^1D, {}^3D, {}^1F, {}^3F, {}^1G, {}^3G$, так как реализуются любые комбинации значений квантовых чисел L и S . Для термина 1S $L=0$ и $S=0$, следовательно $J=0$, и полная запись термина имеет вид 1S_0 . Для термина 3S $L=0$ и $S=1$, поэтому для квантового числа полного момента имеем $J=1, 0$ и для данного термина имеется два мультиплета 3S_1 и 3S_0 . Аналогично, для термина 1P $L=1, S=0; J=1, 0; {}^1P_1, {}^1P_0$. Для термина 3P $L=1, S=1; J=2, 1, 0; {}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0$. И, наконец, для термина 3G , $L=4, S=1; J=5, 4, 3; {}^3G_5, {}^3G_4, {}^3G_3$.

Аналогично, для двухэлектронного атома, состоящего из $2p$ и $3p$ электронов, получим систему термов ${}^1S, {}^3S, {}^1P, {}^3P, {}^1D$ и 3D , а с учетом значений, которые может принимать квантовое число J , ${}^1S_0, {}^3S_1, {}^1P_1, {}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0, {}^1D_2, {}^3D_3, {}^3D_2$ и 3D_1 .

Определение возможных термов конфигураций, состоящих из эквивалентных электронов, обычно производится по методу сложения проекций орбитального и спинового моментов количества движения, который позволяет легче учесть принцип Паули. Для этого составляют проекции $m_L = \sum_{i=1}^N m_{l_i}$ и $m_S = \sum_{i=1}^N m_{s_i}$ полного орбитального и полного спинового моментов; набор значений m_L от L до $-L$ ($2L+1$ значений) и m_S от S до $-S$ ($2S+1$ значений) соответствует терму с заданными L и S . При составлении m_L и m_S берутся только те наборы значений $m_{l_1}, m_{s_1}; m_{l_2}, m_{s_2}; \dots; m_{l_N}, m_{s_N}$, которые удовлетворяют принципу Паули. Кроме того, наборы, отличающиеся только перестановкой квантовых чисел электронов, считаются за один; этим учитывается неразличимость электронов. В квантовой теории электроны считаются неразличимыми, а состояния, отличающиеся лишь перестановкой электронов, тождественными.

Рассмотрим применение этого метода для определения возможных термов в случае конфигурации p^2 . Имеем двухэлектронную систему, в которой $n_1=n_2, l_1=l_2=1$, а проекции векторов соответствующих орбитальных моментов l_{z1} и l_{z2} будут определяться магнитными квантовыми числами $m_{l_1}=1, 0, -1$ и $m_{l_2}=1, 0, -1$ соответственно. Проекции спиновых магнитных моментов задаются значениями спиновых магнитных чисел $m_{s_1}=1/2, -1/2$ и $m_{s_2}=1/2, -1/2$. Возможные значения орбитального магнитного квантового числа двухэлектронной системы M_L приведены в табл. 3.3, а спинового магнитного квантового числа M_S в табл. 3.4.

При $m_{s_1}=m_{s_2}=1/2$ ($M_S=1$) и при $m_{s_1}=m_{s_2}=-1/2$ ($M_S=-1$) согласно принципу Паули магнитные квантовые числа электронов должны быть разными ($m_1 \neq m_2$), т.е. в табл. 3.3 для M_L исключаются диагональные элементы 2, 0 и -2 . Кроме того, значения, симметричные относительно диагонали, отличающиеся только перестановкой квантовых чисел m_1 и m_2 , должны учитываться лишь один раз (например, для $M_L=1$ имеем наборы $m_1=0, m_2=1$ и $m_1=1, m_2=0$, которые при $m_{s_1}=m_{s_2}; l_1=l_2$ и $n_1=n_2$ отвечают одному и тому же квантовому состоянию). В результате получаем набор $M_L=1, 0, -1$, который обозначим как набор (1). При $m_{s_1}=1/2, m_{s_2}=-1/2$ $M_S=0$ возможны все значения M_L и из табл. 3.3 получаем наборы (2) ($M_L=2, 1, 0, -1, -2$), (1) ($M_L=1, 0, -1$) и (0) ($M_L=0$). При $m_{s_1}=-1/2, m_{s_2}=1/2$ $M_S=0$ новые состояния не получаются, так как при этом

получаются наборы, отличающиеся от наборов (2), (1) и (0) лишь перестановкой электронов. В результате находим:

при $m_s = 1$ набор (1),

при $m_s = 0$ наборы (2), (1), (0),

при $m_s = -1$ набор (1).

Набор (1) при $M_s = 1, 0, -1$ дает терм 3P ($L=1, S=1$), наборы (2) и (0) при $M_s = 0$ дают термы 1D и 1S . Таким образом, для конфигурации p^2 получим термы ${}^1S, {}^3P$ и 1D . Только терм 3P в зависимости от значения квантового числа J распадается на три близлежащих уровня ${}^3P_2, {}^3P_1$ и 3P_0 , для терма 1D возможно только одно значение $J=2$. Таким образом, для конфигурации эквивалентных электронов p^2 имеем систему термов ${}^1S_0, {}^1D_2, {}^3P_2, {}^3P_1$ и 3P_0 . Для термов 1S_0 и 3P_0 $J=0$ и соответственно $M_J=0$. Для терма 3P_1 $J=1$ и $M_J=-1, 0, 1$, т.е. в отсутствие магнитного поля этот терм трижды вырожденный, в то время как кратность вырождения термов 1D_2 и 3P_2 равна 5.

Таблица 3.3

Возможные значения M_L для конфигурации p^2

$m_2 \backslash m_1$	1	0	-1
1	2	1	0
0	1	0	-1
-1	0	-1	-2

Таблица 3.4

Возможные значения M_s для конфигурации p^2

$m_{s_2} \backslash m_{s_1}$	1/2	-1/2
1/2	1	0
-1/2	0	-1

Запишем символы атомных термов для простейших конфигураций электронов. Атом водорода в конфигурации $1s$: $L=l=0, S=s=1/2, J=j=1/2$. Терм S_1 , мультиплетность $2(1/2)+1=2$ (дублет). Символ терма ${}^2S_{1/2}$. Здесь $S>L$ и дублетность формальная, для терма возможно единственное состояние $J=1/2$. Для всех термов S при различной формальной мультиплетности возможно единственное состояние, поскольку вектор спина не ориентируется каким-либо образом относительно несуществующего орбитального момента ($L=0$).

Атом гелия с конфигурацией $1s^2$: $L=l_1+l_2=0+0=0$. Терм S . Спины электронов антипараллельны (оба на одной орбитали), откуда $M_s = m_{s_1} + m_{s_2} = 0$, что влечет за собой $S=0$. Мультиплетность $2 \cdot 0 + 1 = 1$ (синглет); $J=L+S=0$. Символ терма 1S_0 . Так же, как для $1s^2$ -оболочки, терм всех заполненных оболочек (s^2, p^6, d^{10}, f^{14}) – синглет 1S_0 .

Определение термов других конфигураций облегчается тем, что заполненные квантовые оболочки вносят вклад, равный нулю, как в величину L , так и в величину S . Например, для атома натрия с конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^6 3s$ терм ${}^2S_{1/2}$ определяется вкладом единственного валентного $3s$ -электрона. Для него $l=0, s=1/2$, откуда $L=0, S=1/2$ и $J=1/2$.

Выше было сказано, что одной и той же электронной конфигурации может отвечать несколько термов. Они различаются по энергии. Состояние с низкой энергией называется основным и его энергия принимается за нуль отсчета. В общем случае все возможные для данной конфигурации термы можно вывести на основании законов квантовой механики, руководствуясь принципом запрета Паули. В табл. 3.5 приведены возможные термы для атомов с эквивалентными s -, p - и d -электронами.

Таблица 3.5

Состояния эквивалентных электронов

Электронная конфигурация	Разрешенные состояния		
	s	2S	–
p, p^5	–	2P	–
p^2, p^4	1S	3P	1D
p^3	4S	2P	2D
d	–	–	2D

- Выбор основного терма из нескольких производят, пользуясь правилами Гунда:
1. Низшей энергией обладает терм с наивысшей мультиплетностью, т.е. с высшим значением спинового квантового числа S .
 2. Из термов с одинаковой мультиплетностью низшей энергией обладает терм с высшим значением квантового числа L .
 3. При данных значениях L и S низшей энергией обладает терм с минимальным $J=L-S$, если подоболочка заполнена меньше, чем наполовину, и с максимальным $J=L+S$, если подоболочка заполнена больше, чем наполовину.

Правила Гунда базируются на сопоставлении огромного количества спектроскопически измеренных значений энергии термов, сведенных в специальные таблицы.

Рассмотрим атом углерода с конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^2$. Для него возможны термы ${}^3P, {}^1D$ и 1S . Исходя из первого правила Гунда, основным термом атома углерода должен быть терм 3P . Ему отвечает конфигурация, у которой спины p -электронов параллельны. Компоненты триплета ${}^3P_0, {}^3P_1$ и 3P_2 . По третьему правилу Гунда энергия терма 3P_2 будет минимальной. Синглетные термы 1D_2 и 1S_0 отвечают конфигурациям со спаренными p -электронами. Согласно первому правилу Гунда, им отвечает высшее значение энергии. Эти состояния метастабильны, неустойчивы. Если термы одной конфигурации так значительно отличаются по энергии, то возбуждение атома, приводящее к переходу электрона из одного подуровня на другой, требует еще большей энергии. Например, изменение конфигурации атома углерода с $1s^2 2s^2 2p^2$ на $1s^2 2s 2p^3$ (терм 5S) требует энергии $\sim 4,35$ эВ.

Вывод всех разрешенных термов был рассмотрен выше. Для нахождения терма основного состояния атома можно воспользоваться мнемоническим правилом Грегори. Рисунок схему валентных орбиталей. Под схемой подписывают значения m , отвечающие данному l в последовательности, представленной на рис. 3.20, и в этой же последовательности заполняют ячейки сначала по одному электрону, а затем добавляя остальные. Далее надо сложить значения m всех неспаренных электронов. Абсолютное значение этой суммы дает величину L , т.е. определяет символ терма. После такого суммирования записать мультиплетность уже не составляет труда.

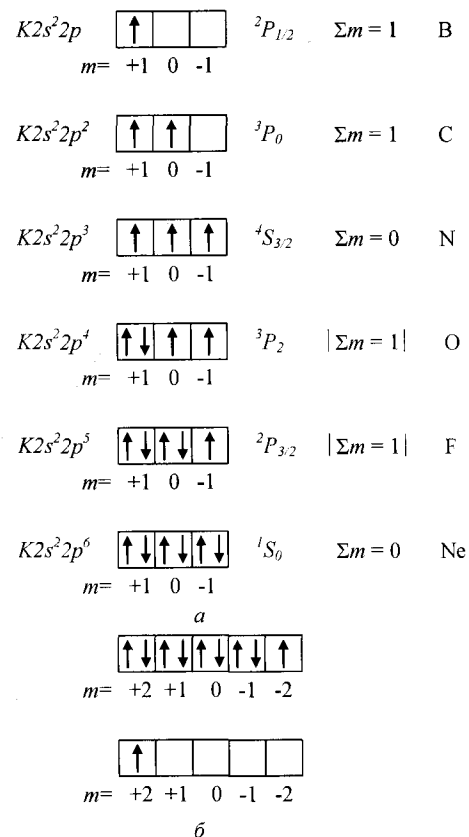


Рис. 3.20. Запись основных термов атомов с эквивалентными электронами в соответствии с правилом Грегори: a – p -электроны; b – d -электроны.

Рис. 3.20 a иллюстрирует применение правила Грегори для атомов второго периода с p -электронами. Легко заметить, что термы атомов с одним и двумя эквивалентными p -электронами, а именно 2P и 3P , те же, что и для атомов с $6-1=5$ и $6-2=4$ электронами. Это объясняется тем, что заполненная p -электронная оболочка содержит шесть электронов. Нехватка в ней одного электрона может трактоваться как наличие «электронной дырки». Аналогично и для атомов с эквивалентными d -электронами, где заполненная оболочка содержит 10 электронов, термы атомов с n и $10-n$ электронами совпадают. Это относится в первую очередь к ионам переходных металлов.

Возьмем, например, ионы Ti^{3+} и Cu^{2+} в основном состоянии. Конфигурация иона Ti^{3+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$. Все оболочки, кроме $3d$, заполнены. Основной терм определяется исключительно d^1 -конфигурацией. По правилу Грегори (рис. 3.20 б) это терм 2D . Конфигурация иона Cu^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$. Аналогично находим основной терм 2D . Итак, у конфигураций d^1 и d^9 одинаковый терм – 2D . Также одинаковые термы d^2 и d^8 конфигураций (3F), d^3 и d^7 (4F), d^4 и d^6 (5D). Отличаются одинаковые термы лишь значением квантового числа J . Конфигурации d^5 отвечает терм 6S , конфигурации d^{10} очевидно 1S .

Таким образом, для одной и той же электронной конфигурации атома возможны состояния с разными значениями L и S . Состояние с данными L и S определяет атомный терм ^{2S+1}L . Мультиплетность $2S+1$ означает, что под воздействием спин-орбитального взаимодействия терм расщеплен на $2S+1$ компонентов, которые характеризуются определенным значением квантового числа J . Каждому из компонентов терма отвечает определенная энергия. Расхождение в энергии между отдельными термами данной конфигурации значительно, а между компонентами данного терма – невелико. Система атомных термов подтверждается исследованиями магнитных и оптических свойств атомов.

ГЛАВА 4

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

4.1. О теории химической связи

Взаимодействия атомов, а также силы, действующие между ними и приводящие к образованию молекул простых и сложных веществ, а также кристаллов, называют химической связью. Эти взаимодействия и силы многообразны, поэтому многообразны и химические связи, которые для систематизации пытаются свести к нескольким основным типам – ковалентной, ионной, донорно-акцепторной и др. Всю разнородность взаимодействий, однако, можно описать с позиций единой теории химической связи. Эта теория призвана объяснить, какие силы действуют между атомами, как они объединяются в молекулы, что обеспечивает устойчивость образовавшейся сложной частицы (то же относится и к кристаллам). Теория должна объяснить опытные факты, лежащие в основе классического понятия валентности, наблюдаемую во многих случаях целочисленность и насыщаемость валентности, направленность валентных связей и т.д. Кроме того, теория наряду с этим призвана дать трактовку существования и устойчивости многочисленных соединений, не укладывающихся в привычные рамки классических структурно-химических представлений. В теории должны быть разработаны единые методы расчета молекулярных параметров: структуры равновесного и возбужденных состояний, энергии диссоциации, силовых постоянных, дипольных моментов и др. Особо важен расчет энергетических уровней молекул, так как его результаты позволяют интерпретировать молекулярные спектры, которые косвенно отражают строение молекул. Наконец, теория должна сделать возможным расчет энергии и структуры активированного комплекса, т.е. априорный расчет скорости химического процесса, зависимость ее от строения молекул реагирующих веществ.

Современная теория химической связи одновременно есть и теория строения молекул и кристаллов. Так же, как и теория строения атомов, она базируется на квантовой механике: молекулы, как и атомы, построены из ядер и электронов, и теория химической связи должна учитывать корпускулярно-волновой дуализм микрочастиц.

Ввиду большей сложности строения молекул по сравнению с атомами решение квантовомеханических задач для них усложняется по сравнению, например, с водородоподобным атомом. Однако вопрос о природе химической связи в настоящее время выяснен принципиально: природа химической связи электрическая, никаких особых сил химического взаимодействия, помимо электрических, не существует. Действующие в молекуле между ядрами и электронами гравитационные и магнитные силы пренебрежимо малы по сравнению с электрическими. Принципиальное решение вопроса о природе химической связи не означает, что теория химической связи разработана окончательно. Напротив, почти вековая история квантовомеханической теории связи – это история сменяющих друг друга идей и концепций, все лучше и полнее проникающих в сущность явления.

4.2. Уравнение Шредингера для молекул

Квантовомеханический подход к исследованию атомов и молекул один и тот же: нужно составить и решить уравнение Шредингера для системы из электронов и ядер и дать физическую интерпретацию полученным решениям. Для водородоподобного атома решение уравнения Шредингера позволяет вычислить энергии его возможных состояний,

объяснить атомный спектр, определить среднее расстояние электрона от ядра, распределение электронной плотности и т.п.

Решив уравнение Шредингера для молекулы, можно получить ее равновесное строение, набор уровней энергии и все связанные с этим характеристики молекулы, что позволяет прийти к определенным выводам о том, как возникает химическая связь. Составляя уравнение Шредингера для равновесной конфигурации молекулы, используют приближение Борна – Оппенгеймера (более подробно об этом приближении будет сказано в главе 5). Как показали М. Борн и Р. Оппенгеймер, различие масс электронов и ядер в этом случае приводит к соотношению величин электронной ($E_{эл}$), колебательной ($E_{кол}$) и вращательной ($E_{вр}$) энергий:

$$E_{эл} : E_{кол} : E_{вр} = 1 : (m_0 / \mu)^{1/2} : m_0 / \mu, \quad (4.1)$$

m_0 – масса электрона, μ – приведенная масса молекулы. Для молекулы H_2 соотношение (4.1) дает

$$E_{эл} : E_{кол} : E_{вр} = 1 : 1/30 : 1/900. \quad (4.1 a)$$

Соответственно сильно отличаются и скорости движения электронов и ядер в молекуле. Поэтому приближенно можно рассматривать три вида движения в молекуле как независимые. В этом приближении для энергии E молекулы справедливо соотношение

$$E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вр}, \quad (4.1 б)$$

а для волновой функции, описывающей состояние молекулы,

$$\Psi = \Psi_{эл} \Psi_{кол} \Psi_{вр}. \quad (4.2)$$

Задача о состоянии молекулы в этом случае распадается на три отдельные задачи – об электронном, колебательном и вращательном состояниях.

При рассмотрении химической связи естественно уделить первостепенное внимание электронным состояниям, электронной энергии, поскольку к химической связи приводит взаимодействие электронов с ядрами. Поэтому в данной главе будет рассматриваться только уравнение Шредингера для электронного состояния молекул. При его составлении исходят из приближения Борна–Оппенгеймера, полагая, что колебания ядер в молекуле происходят настолько медленно по сравнению с движением электронов, что они не влияют на электронные состояния молекулы. В каждый данный момент ядра можно считать неподвижными, а распределение электронов в ней всегда “подстроено” под определенную конфигурацию ядер. Следовательно, оператор Гамильтона, описывающий движение электронов в молекуле, зависит не от координат ядер, а только от фиксированных расстояний между ними. Во внимание принимаются лишь координаты электронов.

Для молекулы, содержащей M ядер и N электронов, оператор Гамильтона с учетом только электростатических взаимодействий между электронами и ядрами в приближении Борна–Оппенгеймера, описывающий движение электронов в поле неподвижных ядер, имеет вид

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_0} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{\alpha < \beta}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}, \quad (4.3)$$

где i, j – индексы электронов; α, β – индексы ядер; Z_α, Z_β – заряды ядер.

Выражение (4.3) можно переписать в несколько ином виде

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_0} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + U_{e-n}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + U_{e-e}(\mathbf{r}) + U_{n-n}(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_0} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (4.3 a)$$

где $U_{e-n}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ – потенциальная энергия взаимодействия электронов с ядрами, $U_{e-e}(\mathbf{r})$ – потенциальная энергия межэлектронного отталкивания, $U_{n-n}(\mathbf{R})$ – потенциальная энергия взаимодействия ядер, $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ – полная потенциальная энергия молекулы, $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$ и $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M\}$ – наборы пространственных координат электронов и ядер соответственно.

Иногда удобно пользоваться другой формой гамильтониана, а именно:

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_0} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} \right] + U_{e-e}(\mathbf{r}) + U_{n-n}(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^N \hat{H}(i) + U_{e-e}(\mathbf{r}) + U_{n-n}(\mathbf{R}), \quad (4.3 б)$$

где $\hat{H}(i) = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_0} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|}$ – одноэлектронная часть гамильтониана. В атомной системе единиц она принимает вид

$$\hat{H}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|}. \quad (4.3 в)$$

Уравнение Шредингера для движения электронов в молекуле с учетом (4.3) запишется в виде

$$\hat{H}_e \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (4.4)$$

где $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ – координатная (не зависящая от спина) собственная волновая функция молекулы, в которую координаты ядер входят в качестве параметров, $E(\mathbf{R})$ – собственное значение энергии молекулы, зависящее от координат всех ядер. Для молекулы, так же как и для атома, существует множество допустимых, строго определенных состояний. Они описываются волновыми функциями $\Psi_1(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, $\Psi_2(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, ..., $\Psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ и т.д. и отвечают значениям энергии $E_1(\mathbf{R})$, $E_2(\mathbf{R})$, ..., $E_k(\mathbf{R})$ соответственно. Состояние $\Psi_1(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ с наиболее низкой энергией $E_1(\mathbf{R})$ называется основным электронным состоянием молекулы, остальные состояния – возбужденные. Волновые функции $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, являющиеся точными решениями уравнения (4.4), как и для атомов, должны удовлетворять требованиям регулярности: быть конечными, непрерывными, однозначными и дифференцируемыми. Все они взаимно ортогональны, и к ним применимы условия нормировки. Для молекулы, так же как и для атома, точное решение уравнения Шредингера возможно лишь для системы, содержащей один электрон, – для молекулярного иона H_2^+ . Уже для двухэлектронной системы – молекулы H_2 – в выражении для потенциальной энергии (4.3) появляется член e^2/r_{12} (энергия межэлектронного отталкивания, зависящая от координат двух электронов), что не позволяет разделить переменные, в результате чего точное решение невозможно. Однако принципиальный ответ о природе химической связи можно получить и при помощи приближенных методов решения соответствующего волнового уравнения.

4.3. Метод Гайтлера и Лондона для молекулы водорода

Молекула водорода имеет два электрона, которые движутся в поле двух ядер. Если обозначить расстояния между частицами молекулы, как это сделано на рис. 4.1, то выражение для ее потенциальной энергии будет иметь такой вид:

$$U = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{A1}} - \frac{e^2}{r_{A2}} - \frac{e^2}{r_{B1}} - \frac{e^2}{r_{B2}}, \quad (4.5)$$

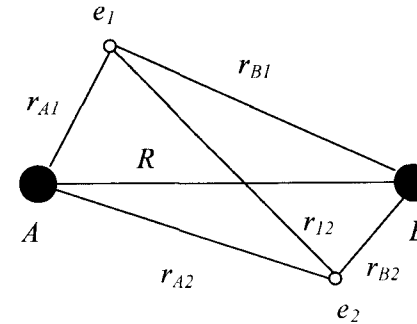


Рис. 4.1. Молекула водорода H_2 : A и B – ядра; e_1 и e_2 – электроны.

При построении волновой функции электронов молекулы водорода В. Гайтлер и Ф. Лондон использовали волновую функцию электрона атома водорода, находящегося в основном 1s-состоянии. Эта волновая функция в атомных единицах определяется выражением

$$\chi_{1s} = (1/\sqrt{\pi}) e^{-r}, \quad (4.6)$$

где r – расстояние электрона от ядра.

Очевидно, если атомы находятся на большом расстоянии друг от друга, то движение их электронов не будет испытывать существенных изменений и волновая функция системы может быть выражена произведением волновых функций двух атомов водорода

$$\Psi_1(1, 2) = \chi_A(1) \chi_B(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{A1}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{B2}}, \quad (4.7)$$

где цифрами 1 и 2 обозначены наборы пространственных координат первого и второго электронов, т.е. $1 = \{x_1, y_1, z_1\}$, $2 = \{x_2, y_2, z_2\}$.

Такой вид волновой функции обусловлен тем, что Ψ^2 задает плотность вероятности пребывания электрона в рассматриваемом элементе объема, а вероятность одновременного пребывания невзаимодействующих между собой электронов в соответствующих элементах объема определяется произведением их вероятностей (согласно теории вероятности). Величина r в выражении (4.6) для функции $\chi_A(1)$ равняется r_{A1} , а для функции $\chi_B(2)$ – r_{B2} . Поскольку электроны абсолютно неразличимы, то можно, напротив, считать, что электрон 1 движется вокруг ядра B, а электрон 2 – вокруг ядра A. Поэтому аналогично (4.7) можно записать

$$\Psi_2(1,2) = \chi_B(1)\chi_A(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{B1}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{A2}}. \quad (4.8)$$

В результате тождественности (неразличимости) электронов выражения (4.7) и (4.8) равнозначны, но ни одно из них не будет достаточным приближением к истинному виду волновой функции молекулы водорода, поскольку движение электронов в молекуле очень отличается от их движения в свободных атомах.

Гайтлер и Лондон предположили, что достаточно точным приближением к истинной волновой функции молекулы водорода будет выражение, которое учитывает возможность описания движения электронов обоими соотношениями. Таким образом, была «сконструирована» волновая функция для электронов в молекуле водорода, которая является линейной комбинацией функций (4.7) и (4.8):

$$\Psi(1,2) = \Psi_1(1,2) \pm \Psi_2(1,2) = c_1 \chi_A(1) \chi_B(2) \pm c_2 \chi_A(2) \chi_B(1). \quad (4.9)$$

Как видно из соотношений (4.7) и (4.8), в предложенной Гайтлером и Лондоном волновой функции электронов в молекуле водорода учитывается взаимодействие электронов с ядрами, но не учитывается отталкивание электронов.

С помощью функции (4.9) была рассчитана энергия электронов для разных значений расстояния между ядрами R . Применение вариационного метода (см. 1.8.1) показывает, что для коэффициентов c возможны два случая; в первом из них $c_1 = c_2$, а в другом, $c_1 = -c_2$. Таким образом, возможные варианты волновой функции (4.9):

$$\Psi_s(1,2) = c_s [\chi_A(1)\chi_B(2) + \chi_B(1)\chi_A(2)] \quad (4.10)$$

и

$$\Psi_a(1,2) = c_a [\chi_A(1)\chi_B(2) - \chi_B(1)\chi_A(2)]. \quad (4.11)$$

В этих уравнениях коэффициенты c_s и c_a – нормирующие множители; их выбирают таким образом, чтобы суммарная вероятность пребывания электронов во всем пространстве равнялась единице.

Равенство (4.10) показывает, что если поменять местами ядра или электроны (т.е. переставить индексы (1) и (2) или (A) и (B)), то функция Ψ_s не изменится. Поэтому ее называют симметричной относительно координат как ядер, так и электронов. Напротив, при подобной перестановке для функции Ψ_a происходит изменение ее знака; поэтому функция Ψ_a называется антисимметричной.

Физическое толкование симметричной и антисимметричной функций основано на принципе Паули. В соответствии с этим принципом в атомной или молекулярной системе не может быть двух электронов, в которых бы все четыре квантовых числа были одинаковыми. Квантовые числа определяют вид волновой функции, которая характеризует состояние электрона. Поскольку при перестановке электронов симметричная функция не изменяется, то может оказаться, что эти электроны находятся в одинаковых состояниях, а это противоречит принципу Паули. Однако волновые функции атома водорода (4.6), из которых состоит функция (4.9), не учитывают спин электрона. Поэтому электроны в молекуле, состояние которых выражается симметричной Ψ_s -функцией (4.10), должны иметь разные спиновые квантовые числа, т.е. эти электроны имеют противоположно направленные или антипараллельные спины. Напротив, антисимметричная функция (4.11) отвечает такому состоянию, когда электроны имеют

одинаково направленные или параллельные спины.

Результаты расчета энергии электронов в молекуле H_2 приведены на рис. 4.2. Получены две кривые, которые отвечают волновым функциям (4.10) и (4.11); в случае симметричной волновой функции кривая имеет вид, характерный для молекулы, что свидетельствует об образовании химической связи. Вычисленное согласно методу Гайтлера и Лондона равновесное расстояние между атомами R_0 составляет 0,869 Å, а энергия связывания $E_0 = -3,14$ эВ. Самый точный эксперимент дает $R_0 = 0,74116$ Å и $E_0 = -4,7466$ эВ. Приняв во внимание достаточно приближенный характер использованной волновой функции, которая состоит из неизменных волновых функций атомов и не учитывает взаимное отталкивание электронов, такое совпадение можно считать вполне удовлетворительным.

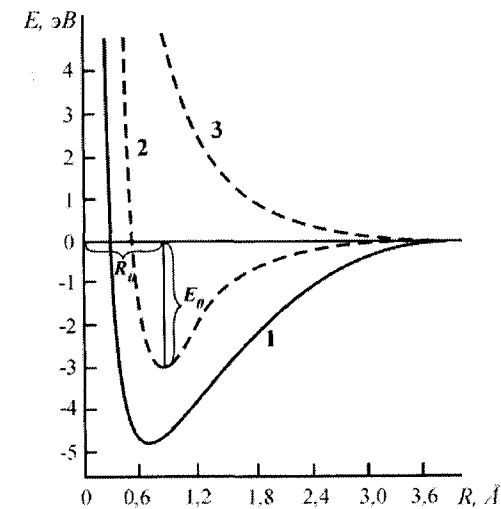


Рис. 4.2. Экспериментальные и теоретические результаты для молекулы водорода: 1 – экспериментальная кривая; 2 – расчет с использованием симметричной волновой функции (4.10); 3 – расчет с использованием антисимметричной волновой функции (4.11).

Таким образом, расчет Гайтлера и Лондона дал количественное объяснение химической связи на основе квантовой механики. Он показал, что если электроны атомов водорода имеют противоположно направленные спины, то при сближении этих атомов происходит значительное уменьшение энергии системы – возникает химическая связь. Образование химической связи обусловлено способностью электронов с антипараллельными спинами находиться возле обоих ядер, которую иногда не очень удачно называют «обменом электронов». Возможность движения электронов возле обоих ядер приводит к значительному увеличению плотности электронного облака в пространстве между ядрами. Между ядрами появляется участок с высокой плотностью отрицательного заряда, который «стягивает» положительно заряженные ядра. Притяжение уменьшает потенциальную энергию электронов, а поэтому и потенциальную энергию всей системы (молекулы) – возникает химическая связь. Следовательно, образование химической связи объясняется уменьшением потенциальной энергии электронов, что обусловлено увеличением плотности электронного облака в пространстве между ядрами.

На рис. 4.3 схематически показано распределение электронной плотности в системе, которая состоит из двух ядер и двух электронов, рассчитанное с использованием волновых функций (4.10) и (4.11) (напомним, что плотность электронного облака определяется квадратом волновой функции). Более темными на рис. 4.3 изображены участки с большей плотностью электронного облака. Поскольку при наличии у

электронов антипараллельных спинов их волновые функции суммируются, то плотность электронного облака между ядрами возрастает; в этом случае говорят, что электронные облака (точнее волновые функции) перекрывают друг друга.

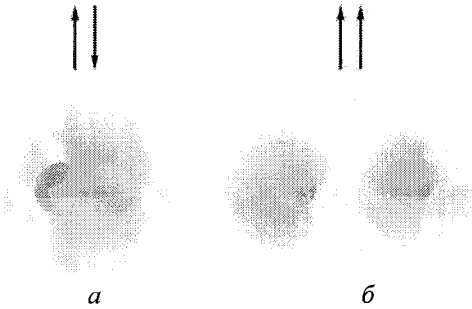


Рис. 4.3. Распределение электронной плотности в молекуле водорода при различной взаимной ориентации спинов электронов: *a* – антипараллельные спины – атомы объединяются в молекулу; *б* – параллельные спины – атомы отталкиваются.

Перекрывание электронных облаков нельзя рассматривать как простое наложение электронного облака одного изолированного атома на электронное облако другого изолированного атома. Поскольку волновые функции суммируются, обусловленная величиной Ψ^2 электронная плотность между атомами будет больше суммы плотностей электронных облаков изолированных атомов на тех же расстояниях от ядра. При образовании химической связи электронные облака как бы вытягиваются навстречу друг другу.

Напротив, в случае антисимметричной волновой функции, которая описывает электроны с параллельными спинами, плотность электронного облака между атомами уменьшается до нуля – электроны выталкиваются из пространства между ядрами и химическая связь не возникает.

Воспользовавшись аналитическими выражениями для функций $\chi_A(1)$, $\chi_B(2)$, $\chi_A(2)$ и $\chi_B(1)$, можно в явном виде вычислить плотность вероятности распределения электронного облака на одинаковом расстоянии от ядер, т.е. в каждой точке плоскости, которая проходит через среднюю точку отрезка AB перпендикулярно ему (рис. 4.4). Вначале найдем явные выражения для нормирующих коэффициентов c_s и c_a . Аналогично соотношению (3.22) запишем

$$\int |\Psi_s(1,2)|^2 d\tau = 1. \quad (4.12)$$

При этом нужно помнить, что в данном случае $\Psi_s(1,2)$ – это двухэлектронная волновая функция, поэтому $d\tau = dv_1 dv_2$, т.е. интегрирование осуществляется независимо по трем координатам (x_1 , y_1 и z_1) первого электрона и по трем координатам (x_2 , y_2 и z_2) второго электрона. Следовательно, имеем

$$\begin{aligned} \int |\Psi_s(1,2)|^2 d\tau &= c_s^2 \int |\chi_A(1)\chi_B(2) + \chi_B(1)\chi_A(2)|^2 dv_1 dv_2 = \\ &= c_s^2 \left\{ \int |\chi_A(1)\chi_B(2)|^2 dv_1 dv_2 + 2 \int \chi_A(1)\chi_B(2)\chi_B(1)\chi_A(2) dv_1 dv_2 + \right. \\ &+ \left. \int |\chi_B(1)\chi_A(2)|^2 dv_1 dv_2 \right\} = c_s^2 \left\{ \int |\chi_A(1)|^2 dv_1 \cdot \int |\chi_B(2)|^2 dv_2 + \right. \\ &+ \left. 2 \int \chi_A(1)\chi_B(1) dv_1 \cdot \int \chi_B(2)\chi_A(2) dv_2 + \int |\chi_B(1)|^2 dv_1 \cdot \int |\chi_A(2)|^2 dv_2 \right\}. \end{aligned}$$

Поскольку атомные орбитали χ_A и χ_B были выбраны ортонормированными (см. 4.6), то первое и третье слагаемое последнего равенства тождественно равны единице. Интеграл $\int \chi_A(1)\chi_B(1)dv_1$ не равняется нулю, ибо атомные $1s$ -орбитали разных атомов водорода не ортогональны. Такой интеграл называется интегралом перекрывания. Понятно, что $\int \chi_A(1)\chi_B(1)dv_1 = \int \chi_A(2)\chi_B(2)dv_2 = S$, поскольку они отличаются лишь нумерацией электронов.

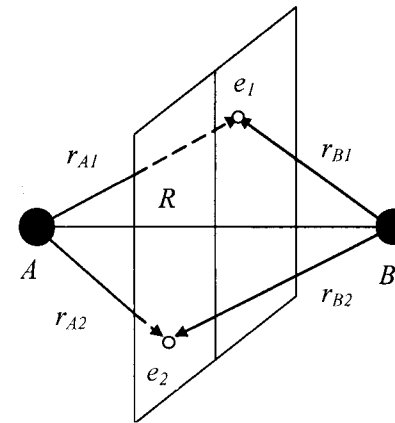


Рис. 4.4. Размещение плоскости, которая проходит через среднюю точку отрезка AB , перпендикулярно ему.

Следовательно, для симметричной функции имеем

$$\int |\Psi_s(1,2)|^2 d\tau = c_s^2 (2 + 2S^2) = 1,$$

откуда $c_s = \sqrt{\frac{1}{2 + 2S^2}}$.

Аналогично можно показать, что $c_a = \sqrt{\frac{1}{2 - 2S^2}}$.

Таким образом, выражения (4.10) и (4.11) можно переписать в виде

$$\Psi_s(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S^2}} [\chi_A(1)\chi_B(2) + \chi_B(1)\chi_A(2)]$$

и

$$\Psi_a(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S^2}} [\chi_A(1)\chi_B(2) - \chi_B(1)\chi_A(2)].$$

С учетом (4.7) и (4.8) волновые функции $\Psi_s(1,2)$ и $\Psi_a(1,2)$ имеют аналитический

вид

$$\Psi_s(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S^2}} \frac{1}{\pi} [e^{-r_{A1}} e^{-r_{B2}} + e^{-r_{B1}} e^{-r_{A2}}]$$

и

$$\Psi_a(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2-2S^2}} \frac{1}{\pi} \left[e^{-r_{A1}} e^{-r_{B2}} - e^{-r_{B1}} e^{-r_{A2}} \right].$$

Из рис. 4.4 видно, что для всех точек рассматриваемой плоскости

$$r_{A1} = r_{B1} = r_1 \text{ и } r_{A2} = r_{B2} = r_2.$$

Следовательно, распределения электронного облака для волновых функций $\Psi_s(1,2)$ и $\Psi_a(1,2)$ соответственно составляют

$$|\Psi_s(1,2)|^2 = \frac{1}{2+2S^2} \frac{1}{\pi^2} \left[e^{-(r_1+r_2)} + e^{-(r_1+r_2)} \right]^2 = \frac{4}{2+2S^2} \frac{1}{\pi^2} e^{-2(r_1+r_2)},$$

$$|\Psi_a(1,2)|^2 = \frac{1}{2+2S^2} \frac{1}{\pi^2} \left[e^{-(r_1+r_2)} - e^{-(r_1+r_2)} \right]^2 = 0.$$

Нулевые значения $|\Psi_a(1,2)|^2$ указывают на то, что в рассматриваемой плоскости плотность вероятности распределения электронного облака равняется нулю.

Квантовомеханический расчет молекулы водорода, выполненный впервые Гайтлером и Лондоном с помощью приближенной функции (4.10), неоднократно осуществлялся и другими авторами, которые использовали более сложные выражения для волновой функции (брались во внимание деформация электронных оболочек, взаимное отталкивание электронов и т.д.). Отметим некоторые из этих работ. В 1935 г. Х.М. Джеймс и А.С. Кулидж применили в качестве приближенной волновой функции выражение, которое состояло из 13 членов; при этом были получены значения R_0 и E_0 , достаточно близкие к экспериментальным. В 1960 г. В. Колос и С.С.Дж. Рутаан использовали еще более сложное выражение, которое содержало 50 членов, и получили результаты, практически не отличающиеся от экспериментальных данных.

Таким образом, невзирая на невозможность нахождения точного решения уравнения Шредингера для молекулы водорода, приближенные методы позволяют рассчитать свойства этой системы с любой достаточной высокой степенью точности.

Гайтлером и Лондоном был также осуществлен квантовомеханический расчет энергии взаимодействия молекулы водорода с третьим атомом водорода. Расчет показал, что третий атом не будет притягиваться – образование молекулы H_3 невозможно. Так было дано теоретическое обоснование важнейшего свойства ковалентной связи – насыщаемости.

4.4. Валентность элементов в теории Гайтлера–Лондона

Гайтлером и Лондоном было рассмотрено также взаимодействие двух атомов He и было установлено, что в данном случае невозможно образование химической связи: в этой системе будут две пары электронов с одинаковыми спинами.

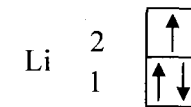
Электронное строение атома He может быть выражено схемой:



которая показывает, что два электрона находятся в одной квантовой ячейке. Два электрона с противоположными спинами, которые занимают одну квантовую ячейку, называются спаренными. Пользуясь этой терминологией, можно сказать, что в соответствии с теорией Гайтлера и Лондона водород способен к образованию молекулы

H_2 потому, что в его атоме есть один неспаренный электрон, а гелий не может образовать молекулу He_2 из-за того, что оба электрона в атоме He спарены.

Рассмотрим теперь взаимодействие двух атомов Li. Электронное строение атома лития ($1s^2 2s$) задается схемой:



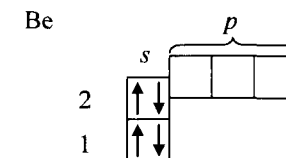
В этом атоме есть один неспаренный $2s$ -электрон; поэтому за счет спаривания одиночных s -электронов двух атомов лития можно ожидать образования молекулы Li_2 , аналогичной молекуле H_2 . Действительно, молекула Li_2 существует. Энергия связи молекулы Li_2 (1,13 эВ) приблизительно в четыре раза меньше энергии связи в молекуле H_2 (4,48 эВ). Это обусловлено наличием возле ядра лития первого электронного слоя – связь Li–Li значительно длиннее связи H–H (2,67 вместо 0,74 Å в молекуле H_2); кроме того, две пары электронов первого слоя очень экранируют заряд ядра и отталкиваются друг от друга. Все это приводит к значительному ослаблению связи.

Распространяя проведенные рассуждения на другие системы, можно утверждать, что химическая связь возникает в тех случаях, когда есть два атома, которые имеют неспаренные электроны. Тогда становится возможным перекрывание электронных облаков (точнее волновых функций) неспаренных электронов, в результате которого между атомами создается зона повышенной электронной плотности, что обуславливает возникновение химической связи. Очевидно, если в атоме есть n неспаренных электронов, то этот атом может образовать химические связи с n другими атомами, имеющими по одному неспаренному электрону. В таком случае говорят, что валентность атома равняется n . Валентность – это способность атома присоединять или замещать некоторое количество других атомов или атомных групп с образованием химической связи. Количественной мерой валентности элемента является число атомов водорода или кислорода (атомы этих элементов считаются соответственно одно- и двухвалентными), которые атом присоединяет, образуя гидрид EH_n или оксид E_mO_n . Поэтому в соответствии с теорией Гайтлера и Лондона валентность элемента равняется количеству неспаренных электронов, которые содержатся в его атоме. Таким образом, квантовомеханические расчеты Гайтлера и Лондона дали теоретическое обоснование предположению Льюиса о том, что химическая связь обусловлена парой электронов.

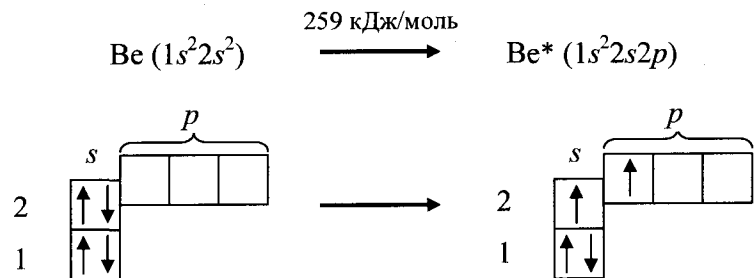
На основании изложенного рассмотрим валентность элементов второго периода Периодической системы.

Литий. Как уже указывалось, литий имеет один неспаренный электрон, поэтому его валентность равняется единице.

Бериллий. Атом бериллия имеет электронное строение $1s^2 2s^2$, распределение электронов по квантовым ячейкам изображается для него схемой:

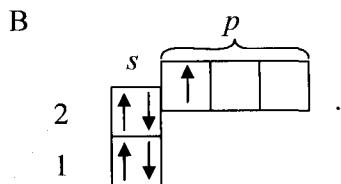


Таким образом, атом бериллия в основном состоянии не имеет неспаренных электронов, поэтому его валентность равняется нулю. Однако предоставление атому бериллия некоторого количества энергии (259 кДж/моль) переводит его в возбужденное состояние:

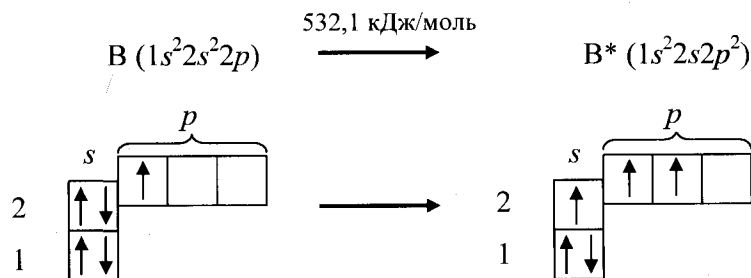


В этом состоянии есть два неспаренных электрона, т.е. атом бериллия проявляет валентность, равную 2. Затраты энергии, необходимой для перевода атома в возбужденное состояние, с избытком компенсируются энергией, которая выделяется при образовании химической связи (энергия двойной связи в молекуле Be_2 равна около 400 кДж/моль).

Бор. Электронное строение невозбужденного атома бора $1s^2 2s^2 2p$. Распределение электронов по квантовым ячейкам выражается схемой:

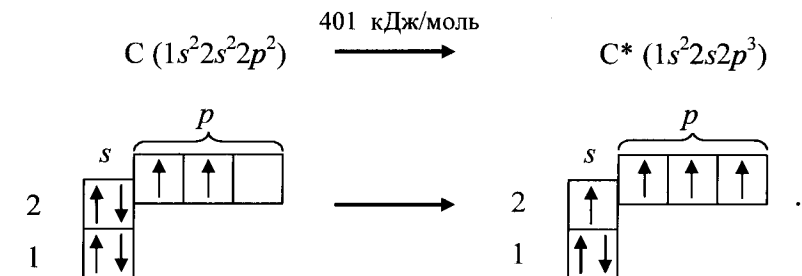


Наличие в основном состоянии одного неспаренного $2p$ -электрона означает, что атом бора имеет валентность, равную единице. Однако для него одновалентное состояние не характерно, поскольку сравнительно небольшое энергетическое воздействие переводит его в возбужденное состояние:



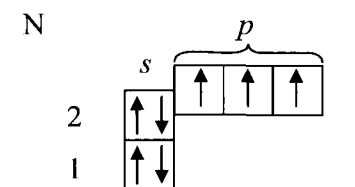
В этом состоянии его валентность равняется трем.

Углерод. Электронное строение атома $1s^2 2s^2 2p^2$ отвечает распределению электронов по ячейкам, в котором в соответствии с правилом Гунда есть два неспаренных электрона. Однако валентность 2 для углерода не характерна, поскольку сравнительно легко происходит переход атома в возбужденное состояние, в котором его валентность равняется четырем:



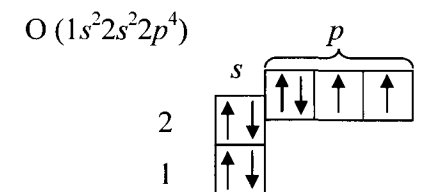
Так же, как и для атомов Be и B, энергия возбуждения углеродного атома компенсируется образованием большего количества химических связей.

Азот. Электронное строение атома азота $1s^2 2s^2 2p^3$ отвечает распределению электронов по квантовым ячейкам:



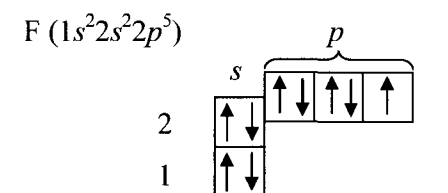
В атоме азота в соответствии с правилом Гунда есть три неспаренных p -электрона, поэтому валентность азота равняется трем. Следует отметить, что азот не проявляет валентность, равную пяти. Для этого нужно было бы перевести электроны на новый (третий) электронный слой, а это связано с такой большой энергией, которая не может быть компенсирована энергией образованной химической связи азота с другим атомом. Поэтому азот, в отличие остальных элементов V группы, не образует соединений NCl_5 , NB_5 и т.п.

Кислород. Электронное строение атома кислорода и распределение электронов по квантовым ячейкам отражено схемой:



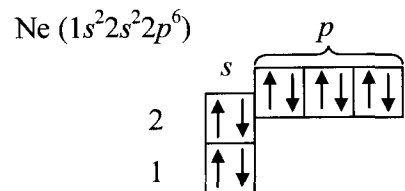
Таким образом, атом кислорода проявляет валентность, равную двум.

Фтор. Схема электронного строения атома и распределение электронов по квантовым ячейкам:



показывает, что в атоме фтора есть лишь один неспаренный электрон; поэтому фтор одновалентен.

Неон. Электронное строение атома и распределение электронов по квантовым ячейкам такие, что в атоме неона нет неспаренных электронов:



Атом неона, подобно гелию, не образует молекул с другими атомами; его валентность равняется нулю. Для возбуждения атома Ne необходимая очень большая энергия – возбуждение связано с переходом электронов на новый более высокий электронный слой.

Проведенный выше обзор валентности элементов второго периода позволяет понять причину достаточно значительного отличия этих элементов от всех других элементов Периодической системы. Это отличие существенно выражено у трех элементов – азота, кислорода и фтора. Кроме особенностей, обусловленных малым радиусом атомов и ионов, отличия данных элементов связаны также с тем, что в них внешние электроны находятся во втором слое, в котором есть только четыре квантовых ячейки. Поэтому данные элементы не могут проявлять высокую валентность, известную для их аналогов.

Представления Гайтлера и Лондона об образовании химической связи оказались чрезвычайно плодотворными и послужили основой для объяснения и приближенного расчета энергии связи в более сложных молекулах. Эти представления обобщены в теории химической связи, которая получила название метода валентных связей.

Основные положения метода валентных связей такие.

1. Одинарную химическую связь образуют два электрона с противоположными спинами, которые принадлежат двум атомам. При этом происходит перекрывание волновых функций электронов; между атомами возникает зона со значительной электронной плотностью. Это приводит к уменьшению потенциальной энергии системы, т.е. к образованию связи.
2. Связь возникает в том направлении, в котором перекрывание волновых функций электронов, образующих связь, максимально.
3. Из двух орбиталей атома более прочную связь образует та, которая сильнее перекрывается с орбиталью другого атома.

Исходя из этих положений, метод валентных связей дает теоретическое обоснование направленности химической связи.

4.5. Направленность валентных связей

Атомы элементов второго и следующего периодов можно рассматривать как такие, которые состоят из остова, содержащего внутренние слои, и внешних валентных электронов. К настоящему времени известны приближенные выражения для волновых функций валентных электронов разных атомов. Их широко применяют в квантово-механических расчетах молекул. Однако для качественного и наглядного рассмотрения удобно упрощенно считать волновые функции $2s$ -, $2p$ -, $3d$ - и т.д. электронов для всех атомов такими же, как для атома водорода и водородоподобных ионов. Этим упрощением будем пользоваться в дальнейшем. Квантовомеханическое объяснение направленности

химических связей основывается на учете форм разных орбиталей. Рассмотрим применение этого понятия на примерах молекул H_2O и NH_3 .

Молекула H_2O образуется из атома кислорода и двух атомов водорода. Атом кислорода имеет два неспаренных p -электрона, которые занимают две орбитали, расположенные под углом 90° друг к другу. Атомы водорода имеют $1s$ -электроны. На рис. 4.5 изображены волновые функции неспаренных электронов атомов кислорода и водорода (плюс и минус – знаки волновых функций). При сближении атома водорода, спин электрона которого направлен противоположно спину одного из неспаренных p -электронов атома кислорода, происходит образование общего электронного облака, связывающего атомы кислорода и водорода. При этом угол между связями должен быть близким к углу между облаками p -электронов, т.е. к 90° . Однако угол между связями в молекуле H_2O равен $104,5^\circ$, т.е. отличается от величины 90° , которую можно было бы ожидать на основании приведенной схемы. Это можно объяснить двумя причинами.

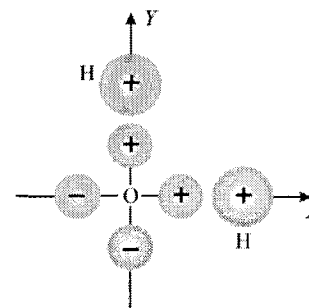


Рис. 4.5. Волновые функции атомов водорода и кислорода (схематическое изображение).

1. Связь O–H – полярная ковалентная связь – электроны более смещены к атому кислорода. В результате этого на атомах водорода появляется некоторый положительный заряд; отталкивание этих зарядов приводит к увеличению угла между связями.
2. Электроны, которые попарно принадлежат двум связям O–H в молекуле H_2O , имеют одинаково направленные спины. Это приводит к появлению сил отталкивания (аналогичное явление наблюдается при взаимодействии двух атомов He).

Рис. 4.6 схематически показывает перекрывание волновых функций электронов в молекуле H_2O .

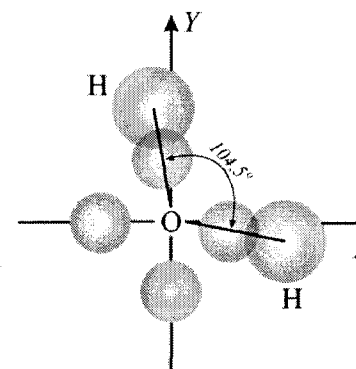


Рис. 4.6. Перекрывание волновых функций электронов при образовании молекулы H_2O .

Влияние отмеченных факторов будет меньше в молекуле аналога воды – сероводороде H_2S . В этом соединении связь менее полярна и расстояние между атомами водорода больше, чем в молекуле воды. Угол между связями в молекуле H_2S составляет 92° .

Аналогично может быть найдена структура молекулы аммиака. Атом азота имеет три неспаренных p -электрона, орбитали которых расположены в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Очевидно, в соответствии с требованиями метода валентных связей три связи N–H должны располагаться под углами друг к другу, близкими к 90° . Молекула NH_3 должна иметь форму пирамиды с атомом азота в вершине (рис. 4.7). Экспериментальное значение угла между связями в молекуле NH_3 равняется $107,3^\circ$. Отличие от величины, которое дается приведенной схемой, обусловлено теми же причинами, что и в случае молекулы H_2O . Как и в предыдущем примере, влияние побочных факторов уменьшается при росте размера атома. В соединениях PH_3 , AsH_3 и SbH_3 углы между связями составляют соответственно $93,3^\circ$, $91,8^\circ$ и $91,3^\circ$.

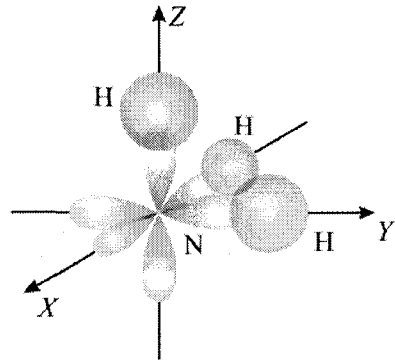


Рис. 4.7. Схема перекрывания электронных облаков при образовании молекулы NH_3 .

На основании изложенного можно сделать вывод, что связи, образованные p -орбиталями, если не принимать во внимание побочные эффекты, располагаются под углом 90° друг к другу.

Более сложная картина наблюдается при образовании связей атомов углерода. Как указывалось, этот атом в возбужденном состоянии имеет четыре неспаренных электрона – один s -электрон и три p -электрона. Рассуждая аналогично, можно ожидать, что атом углерода будет давать три связи, направленные под углом 90° друг к другу (p -электроны), и одну связь, образованную s -электроном, направление которой может быть произвольным, поскольку s -орбиталь имеет сферическую симметрию.

Связи, образованные p -электронами, должны быть более прочными, поскольку максимум плотности p -орбиталей располагается дальше от ядра, чем для s -орбитали, и p -орбитали будут сильнее перекрываться с орбиталями других атомов, которые образуют связь с углеродом. Однако все связи углеродного атома в молекуле метана равноценны и направлены к вершинам тетраэдра (угол между ними составляет $109,5^\circ$, рис. 4.8), в центре которого располагается атом углерода.

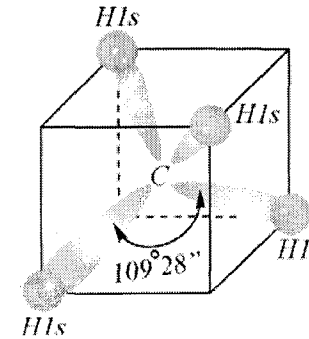


Рис. 4.8. Тетраэдрическое строение молекулы метана.

4.6. Начальные сведения о гибридизации атомных орбиталей

Теоретическое объяснение этого факта было предложено Дж. Слэтером и Л.К. Полингом. Они показали, что при объяснении образования химических связей несколькими разными атомными орбиталями, которые не очень сильно отличаются по энергии, их можно заменить тем же количеством одинаковых орбиталей, называемых гибридными. Волновая функция гибридной орбитали записывается в виде линейной комбинации атомных орбиталей рассматриваемых электронов, умноженных на некоторые коэффициенты. Так, при образовании четырех связей атомом углерода гибридные волновые функции электронов углерода выражаются соотношениями вида

$$\begin{aligned}\psi_1 &= 1/2(s + p_x + p_y + p_z), \\ \psi_2 &= 1/2(s + p_x - p_y - p_z), \\ \psi_3 &= 1/2(s - p_x + p_y + p_z), \\ \psi_4 &= 1/2(s - p_x - p_y + p_z),\end{aligned}\quad (4.12)$$

где s , p_x , p_y и p_z – $2s$ - и $2p$ -орбитали атома углерода, полученные из решения уравнения Шредингера для атома водорода. Эти орбитали, в отличие от гибридных, называются каноническими; коэффициент $1/2$ – нормировочный множитель. Операция поиска гибридных орбиталей аналогична замене вектора суммой его проекций на оси координат.

На рис. 4.9 показано изменение энергии атома углерода в процессе гибридизации его атомных орбиталей. Состояние $2s^1 2p^3$ вполне реальное и может быть выявлено спектроскопическими методами. Валентное состояние, т.е. состояние, в котором образуются четыре эквивалентные гибридные орбитали, не существует в том понимании, что изолированный атом углерода в таком состоянии существовать не может. Просто ради удобства принимается, что это состояние атома углерода возникает непосредственно перед образованием молекулы метана или другой, аналогичной ей, в состав которой входит данный атом. Как видно из рис. 4.9, для достижения этого состояния, т.е. для гибридизации орбиталей, необходима дополнительная энергия, однако эти энергетические затраты полностью компенсируются энергией, которая освобождается при образовании связей. Поскольку в гибридизации в данном случае участвует одна s - и три p -орбитали, этот процесс называется sp^3 -гибридизацией. Каждая из sp^3 -гибридных орбиталей имеет форму, показанную на рис. 4.10. Гибридные волновые функции имеют небольшую величину с одной стороны от ядра и значительно большую с другой. Направление каждой

орбитали определяется знаками в уравнении (4.12). Далее образуются связи С–Н путем перекрывания между собой каждой из гибридных орбиталей атома углерода с $1s$ -орбиталями атома водорода с образованием молекулы CH_4 .

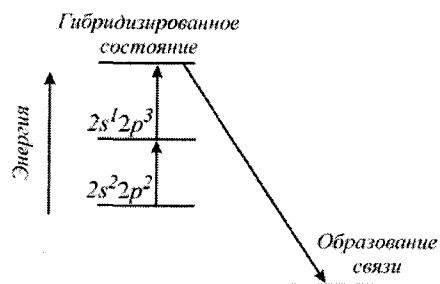


Рис. 4.9. Энергетические состояния атома углерода при гибридизации его канонических орбиталей.

Четыре гибридные орбитали атома углерода расположены под углом $109,5^\circ$ друг к другу и направлены к вершинам тетраэдра, в центре которого находится атом углерода (см. рис. 4.8). Как видно из рис. 4.10, гибридная орбиталь сильно вытянута в направлении от ядра. Это обуславливает намного более сильное перекрывание таких орбиталей с орбиталями электронов, которые принадлежат другим атомам, чем перекрывание орбиталей s - и p -электронов. В соответствии с третьим положением метода валентных связей это приводит к образованию более прочной связи. Поэтому гибридизация вызывает образование более устойчивых молекул. Гибридизации способствует также то обстоятельство, что электроны в многоэлектронных атомах взаимно отталкиваются и проявляют тенденцию к движению на наибольшем удалении друг от друга. Этому условию более отвечают гибридные орбитали, чем канонические.

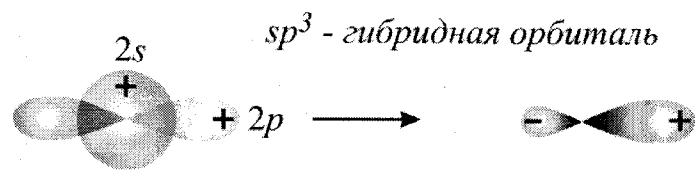


Рис. 4.10. Образование одной sp^3 -гибридной орбитали из $2s$ - и $2p$ -орбиталей.

Таким образом, при образовании молекул разные орбитали валентных электронов атома углерода – одна s -орбиталь и три p -орбитали – превращаются в четыре эквивалентные гибридные sp^3 -орбитали (читается «эс пэ три»). Этим объясняется равноценность четырех связей углеродного атома в соединениях CH_4 , CCl_4 , $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ и т.п. и их направленность под одинаковыми (тетраэдрическими) углами друг к другу.

Гибридизация орбиталей валентных электронов характерна не только для соединений углерода. Необходимость использования понятия о гибридизации возникает каждый раз, когда несколько связей образуются электронами, которые в атомах принадлежат к разным подоболочкам одной оболочки, не очень сильно отличающимся по энергии (значительное различие энергий электронов препятствует гибридизации).

Ниже рассмотрены примеры разных видов гибридизации s - и p -орбиталей.

Гибридизация одной s - и одной p -орбитали (или sp -гибридизация) происходит при образовании галогенидов бериллия, а также цинка, кадмия и ртути. Атомы этих элементов в нормальном состоянии имеют во внешнем слое два спаренных s -электрона. В результате возбуждения один из s - электронов переходит в p -состояние – появляются два

неспаренных электрона, один из которых s -электрон, а другой p -электрон. При возникновении химической связи эти две разные орбитали превращаются в две одинаковые гибридные орбитали (sp -орбитали), направленные под углом 180° друг к другу, – две связи имеют противоположное направление (рис. 4.11). Экспериментальное определение структуры молекул ZnX_2 , CdX_2 , HgX_2 (X – галоген) показало, что эти молекулы линейные и обе связи металла с атомами галогена имеют одинаковую длину.



Рис. 4.11. Расположение электронных облаков при sp -гибридизации.

Гибридизация одной s - и двух p -орбиталей (sp^2 -гибридизация) происходит при образовании соединений бора. Как уже указывалось, возбужденный атом бора имеет три неспаренных электрона – один s -электрон и два p -электрона. Из этих орбиталей образуются три эквивалентные sp^2 -гибридные орбитали, расположенные в одной плоскости под углом 120° друг к другу (рис. 4.12). Действительно, как показывают экспериментальные исследования, молекулы таких соединений бора, как BX_3 (X – галоген), $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ – триметилбор, $\text{B}(\text{OH})_3$ – борная кислота, имеют плоское строение. При этом три связи бора в упомянутых молекулах имеют одинаковую длину и расположены под углом 120° друг к другу.

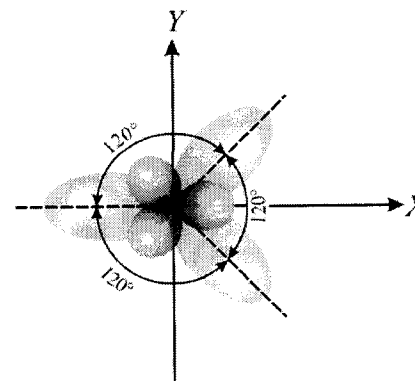


Рис. 4.12. Расположение электронных облаков при sp^2 -гибридизации.

Гибридизация одной s - и трех p -орбиталей (sp^3 -гибридизация), как уже указывалось, объясняет валентность углеродного атома. Образование sp^3 -гибридных связей характерно также для аналогов углерода – кремния и германия; связи вокруг этих элементов тоже имеют тетраэдрическую направленность. Может возникнуть вопрос – если гибридные орбитали обеспечивают большую концентрацию электронного облака между ядрами и, следовательно, более прочную связь, то почему они не возникают в молекулах H_2O и NH_3 . На этот вопрос можно ответить так, что направленность связей в этих молекулах также можно объяснить sp^3 -гибридизацией. Такой подход даже более точный, чем изложенный выше. Не нужно, однако, забывать, что оба подхода приближенные. При образовании молекулы H_2O электронная конфигурация внешнего слоя атома кислорода приобретает вид $\psi_1^2 \psi_2^2 \psi_3 \psi_4$, где ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 и ψ_4 – sp^3 -гибридные волновые функции (верхние индексы показывают количество электронов на данной орбитали). Таким образом, две из четырех гибридных орбиталей атома кислорода заняты неспаренными электронами и могут образовать химические связи: угол между этими

связями должен составлять $109,5^\circ$. Это значение ближе к экспериментальному ($104,5^\circ$), чем величина 90° , которая дается схемой, рассмотренной ранее.

Однако, если ранее приходилось объяснять отклонение теоретически вычисленной величины валентного угла от экспериментальной для молекулы H_2O , то теперь надо обосновать, почему углы между связями у аналогов молекулы воды H_2S , H_2Se и H_2Te заметно отличаются от $109,5^\circ$. Это объясняется действием ряда факторов. В частности, в соединениях, которые содержат большие атомы, связь слабая и выигрыш энергии в результате образования связей гибридными орбиталями не компенсирует увеличение энергии s -электронов, обусловленное их переходом на sp^3 -гибридные орбитали, что препятствует гибридизации. Кроме того, как показали точные расчеты, при образовании связи $E-N$ $2s$ -орбитали атома кислорода (и азота) сильнее перекрываются с $1s$ -орбиталями водорода, чем $2p$ -орбитали. Для аналогов кислорода, напротив, сильнее перекрываются p -орбитали. Это обуславливает больший вклад s -состояний (гибридизацию) в образование химической связи в молекуле H_2O , чем в ее аналогах. Поэтому валентные углы в молекулах H_2S , H_2Se и H_2Te близки к 90° .

Аналогично с помощью понятий о sp^3 -гибридизации объясняется структура молекулы NH_3 . Электронное строение этой молекулы, а также молекулы воды может быть изображено схемами, приведенными на рис. 4.13 *a* и *б* соответственно.

Валентные электроны атома азота при его вхождении в молекулу NH_3 займут четыре sp^3 -гибридные орбитали. На трех из них расположится по одному электрону; эти орбитали образуют связи с атомами водорода. Четвертая орбиталь будет занята двумя электронами, которые не образуют химической связи. Как показывают исследования, дипольный момент аммиака обусловлен в основном этой неподеленной парой электронов.

В соответствии с изложенными представлениями валентные углы $H-N-H$ в молекуле NH_3 должны равняться $109,5^\circ$, что близко к экспериментальному значению $107,3^\circ$. Отклонение углов между связями от этой величины у аналогов аммиака PH_3 , AsH_3 и SbH_3 обусловлено теми же причинами, что и для аналогов молекулы воды.

Гибридизация не исчерпывается рассмотренными случаями. Возможны и другие типы гибридизации, в частности гибридизация при участии d - и f -орбиталей. В качестве примеров можно привести такие типы гибридизации, как dsp , dsp^2 , d^2sp^3 , реализация которых приводит к образованию в комплексных соединениях более прочных связей, чем при отсутствии гибридизации.

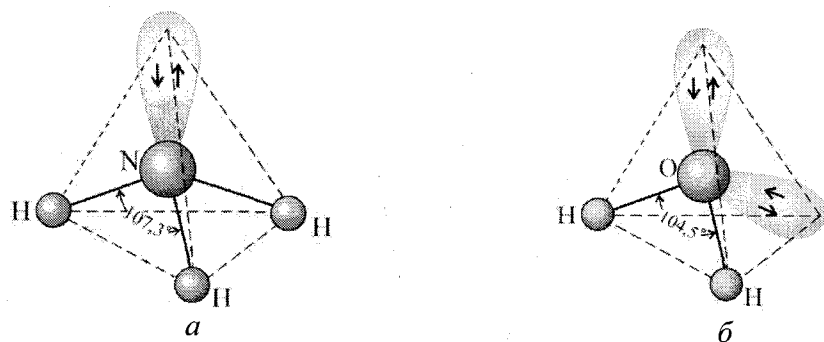


Рис. 4.13. Конфигурация молекул: NH_3 (*a*) и H_2O (*б*).

4.7. Метод молекулярных орбиталей

Рассмотренный выше метод ВС, помимо трудностей, связанных с проведением расчетов, встречает в ряде случаев и принципиальные затруднения.

Прежде всего, следует отметить, что в рамках первого положения метода ВС (единичная химическая связь образуется двумя электронами с противоположными спинами) невозможно объяснить существование молекулярного иона водорода. Поскольку в H_2^+ имеется только один электрон, то понятно, что связь в молекулярном ионе осуществляется одним электроном.

К тому же, при помощи метода ВС сложно объяснить, с одной стороны, высокую реакционную способность свободных радикалов, а с другой, — роль неспаренных электронов в некоторых обычных молекулах, таких как, например, NO^* , NO_2^* , ClO_2^* и т.д.

Но особое затруднение метод ВС испытывает при попытках объяснить факт наличия в основном состоянии молекулы кислорода двух неспаренных электронов. Атом кислорода в основном состоянии имеет два неспаренных электрона, поэтому на основании метода ВС можно было бы ожидать, что при соединении двух атомов О образуются две электронные пары и неспаренных электронов в молекуле O_2 не будет. Однако исследование магнитных свойств кислорода свидетельствует о том, что молекула O_2 парамагнитна.

С точки зрения метода ВС неясно, какую роль в образовании связи в указанных молекулах играют неспаренные электроны. Рядом исследователей были предприняты попытки усовершенствовать метод ВС и сделать его пригодным для истолкования этих фактов. Несмотря на то, что метод ВС удобен для объяснения насыщенности химической связи, направленности валентностей, энергии активации химической реакции, при его использовании очень трудно описать электронное строение и свойства сопряженных и ароматических соединений, а также неорганических молекул, причем необязательно сложных. Если же предъявить к методу ВС современные требования по расчету молекулярных характеристик и истолкованию спектров молекул, трудности становятся весьма значительными.

С другой стороны, введение понятия о молекулярной орбитали совместно с ее представлением в виде линейной комбинации атомных орбиталей позволило не только воспроизвести результаты точного решения для иона H_2^+ , но и дать ясную картину образования одноэлектронной химической связи. Именно этот факт послужил толчком к развитию другого подхода к описанию свойств молекулярных систем произвольной сложности, получивший название метода молекулярных орбиталей (сокращенное обозначение МО). Значительный вклад в создание и разработку данного метода внес Р. Малликеном. Этот метод, по-видимому, является лучшим из существующих в настоящее время способов квантовомеханической трактовки химической связи.

В методе МО подход к рассмотрению электронной структуры молекулы близок к тому, которым пользуются в теории атома. Природа электронов в атомах и молекулах одна и та же, взаимодействие их с ядрами и друг с другом в принципе то же, что и в атоме. Поэтому логично пользоваться для молекулы той же физической моделью, что и для атомов.

В многоэлектронном атоме электроны движутся в поле ядра и остальных электронов и их состояние приближенно описывается одноэлектронной функцией пространственных координат, определяемой набором трех квантовых чисел — атомной орбиталью (см. главу 3). Полное описание требует введения четвертого квантового числа — спинового. Волновая функция электрона, учитывающая спин, называется атомной спин-орбиталью.

Каждой АО соответствует стационарное состояние электрона с энергией E_i . Орбитальная энергия приближенно может быть оценена потенциалом ионизации с данной орбитали. Совокупность АО, занятых электронами, определяет электронную конфигурацию атома. Волновая функция многоэлектронного атома в нулевом приближении описывается как произведение АО. Взаимодействие электронов друг с другом, их стремление избегать друг друга эта волновая функция не учитывает. Частично оно учитывается приложением к атому принципа Паули, согласно которому на АО может находиться либо один, либо два электрона с антипараллельными спинами. Энергия атома равна сумме орбитальных энергий всех электронов минус суммарная энергия их усредненного отталкивания. Это приближение для описания атома называется орбитальным. Наиболее точные результаты достигаются в орбитальном приближении при расчете волновых функций атомов методом самосогласованного поля.

В основу метода МО положена аналогичная модель.

1. Молекула рассматривается как целое, а не как совокупность сохраняющих некоторую индивидуальность атомов. Каждый электрон принадлежит молекуле в целом и движется в поле всех ее ядер и остальных электронов.

2. Состояние электрона в молекуле описывается одноэлектронной волновой функцией его координат ψ_i , характеризуемой определенным набором квантовых чисел. Функция эта называется молекулярной орбиталью. В отличие от одноэлектронной АО, молекулярная орбиталь в общем случае многоцентровая, так как число ядер в молекуле не менее двух. Как и для электрона в атоме, квадрат волновой функции $|\Psi|^2$ определяет плотность вероятности нахождения электрона или плотность «электронного облака». Волновая функция электрона, учитывающая также и спин, называется молекулярной спин-орбиталью.

3. Каждой МО соответствует определенная энергия электрона, приближенно характеризуемая потенциалом ионизации с данной орбитали. Энергия электрона на МО складывается из его кинетической энергии, потенциальной энергии притяжения электрона ко всем ядрам и отталкивания от всех остальных электронов.

4. Совокупность МО молекулы, занятых электронами, называется ее электронной конфигурацией. Электронная конфигурация молекулы, так же как и для атома, строится на основе двух фундаментальных положений – принципа наименьшей энергии (электрон занимает в молекуле свободную орбиталь с наименьшей энергией) и принципа Паули (на одной МО не может находиться более двух электронов, при этом спины электронов должны быть антипараллельны). Следовательно, для описания электронной конфигурации основного состояния молекулы с $2n$ электронами (или $2n-1$) требуется n молекулярных орбиталей. При размещении электронов на вырожденных МО соблюдается правило Гунда.

5. Координатная волновая функция основного состояния всей молекулы в нулевом приближении задается как произведение одноэлектронных волновых функций занятых молекулярных орбиталей:

$$\Psi_{\text{мол}} = \psi_1 \psi_2 \psi_3 \dots \psi_n. \quad (4.13)$$

Электронная энергия молекулы при этом принимается равной сумме орбитальных энергий занятых МО минус энергия их усредненного отталкивания (поскольку отталкивание каждой пары электронов i и j учитывается дважды, один раз для i -й, другой раз для j -й МО):

$$E = 2 \sum_i^n E_i - E_{\text{уср.отт}}. \quad (4.14)$$

Полная энергия молекулы складывается из электронной энергии и энергии отталкивания ядер:

$$E_{\text{полн}} = E + E_{\text{отт.яд}}. \quad (4.15)$$

Волновая функция с учетом спина $\Psi_{\text{мол}}$ должна строиться в виде определителя с использованием молекулярных спин-орбиталей. Таким образом, выражения (4.14) и (4.15) весьма приближенные, они рассматривают движение электронов в молекуле как взаимно независимое. Однако в первом приближении такой подход уместен.

6. При переходе хотя бы одного электрона молекулы с занятой на более высокую свободную МО молекула в целом переходит из основного состояния ($\Psi_{\text{мол}}$) в возбужденное состояние ($\Psi_{\text{мол}}^*$). Волновая функция ($\Psi_{\text{мол}}^*$) возбужденного состояния в нулевом приближении строится аналогично (4.13) с учетом занятой возбужденным электроном МО. Электронная энергия возбужденного состояния $E = \sum \nu_i E_i - E_{\text{уср.отт}}$, где $\nu = 1$ или 2 в зависимости от заполнения; E_i – орбитальная энергия занятых МО. Для молекулы существует строго определенный набор разрешенных состояний $\Psi_{\text{мол}_1}$, $\Psi_{\text{мол}_2}$, ..., $\Psi_{\text{мол}_n}$, которым отвечают определенные значения энергии. Переходы между этими состояниями с поглощением или излучением квантов энергии порождают электронный спектр молекулы.

Наиболее точные расчеты в орбитальном приближении для молекул выполняются методом самосогласованного поля (ССП). При этом удается лишь частично учесть взаимодействие электронов. Молекулярные орбитали, вычисленные методом СП, наиболее близки к истинным и называются орбиталями Хартри–Фока или спектроскопическими.

Одним из широко используемых способов приближенного описания волновой функции электрона в молекуле служит выражение МО как линейной комбинации атомных орбиталей (сокращенно метод МО ЛКАО).

Может возникнуть вопрос, правомерно ли составлять волновую функцию электрона, находящегося в молекуле, из волновых функций электронов в свободных атомах. Такое приближение не является слишком грубым по двум причинам. Во-первых, состояние электронов в молекулах не очень сильно отличается от их состояния в атомах: об этом свидетельствует сравнительно небольшое изменение энергии электронов при образовании химической связи. Так, полная энергия электронов двух свободных атомов водорода равна $-2 \times 13,6 = -27,2$ эВ, а изменение энергии при образовании молекулы H_2 – энергия связи – составляет 4,5 эВ. Подобное соотношение характерно и для других молекул; оно обусловлено тем, что образование связи сравнительно мало влияет на движение электронов вблизи ядер атомов, где взаимодействие электронов и ядер велико.

Рассмотрим электрон e в поле двух ядер A и B (рис. 4.14). В конфигурации a на него действует поле, создаваемое обоими ядрами, но основной вклад во взаимодействие вносит ядро A , поэтому состояние электрона близко к тому, которое существует в атоме A . Его можно приближенно описать атомной орбиталью χ_1 атома A ; аналогично в положении b состояние электрона приближенно описывает АО χ_2 атома B . Каждая из этих атомных функций может рассматриваться как весьма приближенное частное решение уравнения Шредингера для электрона в молекуле AB . Более общим решением

уравнения Шредингера для молекулы AB должна быть МО, являющаяся линейной комбинацией частных решений χ_1 и χ_2 :

$$\psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2, \quad (4.16)$$

где c_1 и c_2 – независимые от координат электрона параметры. Функции χ_1 и χ_2 называются базисными функциями или базисом молекулярной орбитали ψ . Таким образом, МО строится как линейная комбинация АО, отсюда и название метода МО ЛКАО.

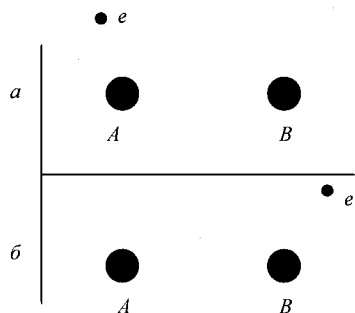


Рис. 4.14. Электрон в поле ядер A и B .

Как видим, такая простая МО появилась на основе химической интуиции. Но в то же время она – простейший пример составления пробной функции в вариационном методе Релея–Ритца (см. главу 1). На рис. 4.15 такая ЛКАО изображается как наложение граничных поверхностей атомных орбиталей. Это наложение особенно значительно на линии между ядрами. Так же, как интерференция волн приводит к их усилению или погашению в области наложения, здесь в межъядерной области происходит увеличение или уменьшение электронной плотности по сравнению с удвоенной атомной в зависимости от того, имеют c_1 и c_2 одинаковые или разные знаки.

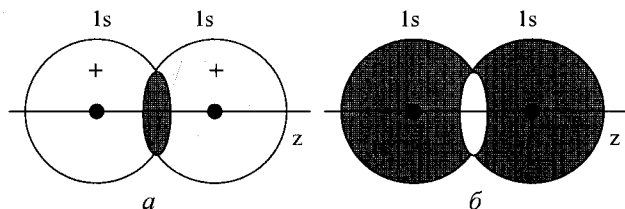


Рис. 4.15. Схема линейной комбинации атомных $1s$ -орбиталей:

a – коэффициенты c_1 и c_2 имеют одинаковый знак;
 b – коэффициенты c_1 и c_2 имеют разные знаки.

Отличие электронной плотности в межъядерной области от той, которая существовала в отдельном атоме, является существенной особенностью построенной молекулярной орбитали. Выбрав при помощи вариационного метода коэффициенты c_1 и c_2 так, чтобы МО отвечала наименьшая энергия, получим лучшую из возможных функций типа (4.16). Но это не истинная волновая функция, а лишь одно из приближений; например, добавлением слагаемых в (4.16) или иным путем можно получить функцию, более близкую к истинной. Но уже и с функцией (4.16) можно выяснить многие особенности электронного строения молекул. Именно она и будет использоваться при изучении двухатомных молекул.

При построении МО по методу ЛКАО должны соблюдаться следующие условия.

1. Комбинируемые АО должны быть близкими по энергии. Это положение может быть строго доказано, но оно и так очевидно; если АО атома A намного ниже по энергии

АО атома B , то, попав в область A , электрон не перейдет в область B , так как это будет энергетически невыгодно, а останется у ядра A , и МО не образуется.

2. Граничные поверхности АО, образующих МО, должны перекрываться. При этом ядра располагаются так, чтобы перекрывание было максимальным (принцип максимального перекрывания). Необходимость перекрывания АО очевидна. Если ядра A и B расположены так, что АО двух атомов не перекрываются, то электрон на АО атома A ни в какой достигаемой им области внутри граничной поверхности не будет испытывать ощутимого действия ядра B и, значит, не сможет двигаться иначе, чем в поле ядра A . Чем полнее перекрываются АО при образовании МО, тем сильнее понижение энергии при переходе электрона с атомной орбитали на МО, тем прочнее связь, образующаяся в молекуле. Мерой эффективности перекрывания является интеграл перекрывания $S = \int \chi_1 \chi_2 d\tau$.

3. АО, образующие МО, должны обладать одинаковыми свойствами симметрии относительно межъядерной оси образующейся молекулы.

Принято межъядерную ось совмещать с осью Z системы координат. При этом симметрия атомных орбиталей s и p_z относительно межъядерной оси (ось Z) будет одна и та же: обе орбитали не изменяют знак при повороте на любой угол вокруг оси Z . Обе они не изменяют знак также и при операции отражения в плоскости σ_h , проходящей через межъядерную ось. АО p_x (а также p_y) отличается от них по симметрии: она изменяет знаки своих долей на обратные при повороте на 180° вокруг оси Z или при отражении в плоскости σ_h . Поэтому АО s и s , p_z и s (рис. 4.16 a и b) могут, а s и p_x (p_y) (рис. 4.16 $в$), не могут комбинировать между собой. При наложении орбиталей s и p_x (p_y) возникают две области перекрывания, равные по величине и противоположные по знаку, и суммарное перекрывание оказывается равным нулю. В табл. 4.1 приводится матрица, показывающая возможность перекрывания различных АО и соответствующие типы образованных МО в линейных (двухатомных) молекулах.

Таблица 4.1

Матрица ненулевых перекрываний АО в двухатомных молекулах

		АО атома B								
		s	p_x	p_y	p_z	d_{z^2}	d_{zx}	d_{zy}	d_{xy}	$d_{x^2-y^2}$
АО атома A	s	σ	σ			σ				
	p_x	σ	σ			σ				
	p_y			π				π		
	p_z				π		π			
	d_{z^2}	σ	σ			σ				
	d_{zx}				π		π			
	d_{zy}			π				π		
	d_{xy}								δ	
$d_{x^2-y^2}$									δ	

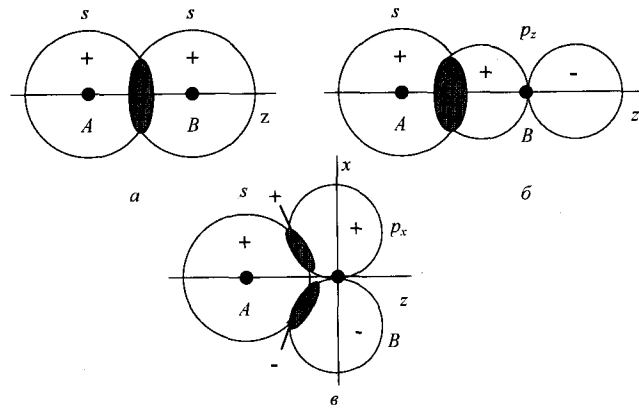


Рис. 4.16. Симметрия АО и образование МО: а – перекрывание s - и s - орбиталей атомов А и В; б – перекрывание s - и p_z - орбиталей атомов А и В; в – перекрывание АО, не приводящее к образованию МО.

4.8. МО молекулярного иона водорода

Для данной задачи имеется точное решение, поэтому рассмотрим, насколько соответствует ему приближенное решение методом МО ЛКАО для этой простейшей из молекул. Несмотря на приближенные значения параметров, получаемая при таком решении качественная физическая картина образования химической связи будет раскрыта. При этом теория простейшей молекулярной системы H_2^+ послужит исходным пунктом для теории более сложных двухатомных молекул, как теория атома Н – для теории многоэлектронных атомов.

Возьмем волновую функцию иона H_2^+ в виде (4.16), в которой χ_1 и χ_2 – АО атомов водорода А и В. Они, как отмечалось выше, составляют базис МО. Этот базис – минимальный, меньшим числом АО при построении данной МО обойтись нельзя. Поскольку речь идет об основном состоянии молекулы, то χ_1 и χ_2 выбираем как АО основного состояния атома Н, именно $1s$ -АО. Выражение для нормированной АО $1s$ согласно формуле (4.6) имеет вид

$$\begin{aligned}\chi_1 &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_A}, \\ \chi_2 &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_B}.\end{aligned}\quad (4.17)$$

Задача о коэффициентах волновой функции (4.16) и энергии системы H_2^+ решается с помощью вариационного метода. В выражение для энергии

$$E = \int \psi^* H \psi d\tau / \int \psi^* \psi d\tau \quad (4.18)$$

подставляется пробная волновая функция (4.16); при этом

$$E = \frac{\int (c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2) H (c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2) d\tau}{\int (c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2)^2 d\tau}. \quad (4.19)$$

После выполнения соответствующих операций, приходим к

$$E = \frac{c_1^2 \int \chi_1 H \chi_1 d\tau + c_1 c_2 \int \chi_1 H \chi_2 d\tau + c_2 c_1 \int \chi_2 H \chi_1 d\tau + c_2^2 \int \chi_2 H \chi_2 d\tau}{c_1^2 \int \chi_1^2 d\tau + c_1 c_2 \int \chi_1 \chi_2 d\tau + c_2 c_1 \int \chi_2 \chi_1 d\tau + c_2^2 \int \chi_2^2 d\tau}. \quad (4.20)$$

Обозначим интегралы символами:

$$\int \chi_1 H \chi_1 d\tau = H_{11}, \quad (4.21) \quad \int \chi_1 H \chi_2 d\tau = H_{12}, \quad (4.22)$$

$$\int \chi_2 H \chi_2 d\tau = H_{22}, \quad (4.23) \quad \int \chi_2 H \chi_1 d\tau = H_{21}, \quad (4.24)$$

$$\int \chi_1^2 d\tau = S_{11}, \quad (4.25) \quad \int \chi_2^2 d\tau = S_{22}, \quad (4.26)$$

$$\int \chi_1 \chi_2 d\tau = S_{12}, \quad (4.27) \quad \int \chi_2 \chi_1 d\tau = S_{21}. \quad (4.28)$$

Из (4.27) и (4.28) следует

$$S_{21} = S_{12}. \quad (4.29)$$

Из свойства самосопряженности (см. 1.25) оператора Гамильтона имеем также

$$H_{21} = H_{12}. \quad (4.30)$$

Подставив в (4.20) символы интегралов (4.21) – (4.28) с учетом (4.29) и (4.30), получим

$$E = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}}. \quad (4.31)$$

Рассчитать E по (4.31) нельзя, пока функция (4.16) не определена, т.е. пока в ней неизвестны коэффициенты c_1 и c_2 . Для нахождения c_1 и c_2 используем вариационный метод, согласно которому лучшая функция типа (4.16) должна отвечать минимальной энергии, достигаемой при определенных значениях c_1 и c_2 . Условие минимума E как функции c_1 и c_2 известно: частные производные функции по каждой из независимых переменных (c_1 и c_2) должны быть равны нулю:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial c_1}\right)_{c_2} = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial E}{\partial c_2}\right)_{c_1} = 0. \quad (4.32)$$

Поэтому продифференцируем E в (4.31), взяв частные производные по параметрам c_1 и c_2 , и приравняем их нулю. Сперва найдем частную производную по c_1 при постоянном c_2 :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial c_1}\right)_{c_2} = \frac{(c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22})(2c_1 H_{11} + 2c_2 H_{12})}{(c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22})^2} \quad (4.33)$$

$$\frac{(c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22})(2c_1 S_{11} + 2c_2 S_{12})}{(c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22})^2} = 0.$$

Отсюда следует

$$(c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22})(c_1 H_{11} + c_2 H_{12}) = (c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22})(c_1 S_{11} + c_2 S_{12}), \quad (4.34)$$

$$c_1 H_{11} + c_2 H_{12} = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}} (c_1 S_{11} + c_2 S_{12}).$$

Сравнив дробь в правой части (4.34) с формулой (4.31), получим

$$c_1 H_{11} + c_2 H_{12} = E(c_1 S_{11} + c_2 S_{12}). \quad (4.35)$$

Разделив переменные c_1 и c_2 , приходим к уравнению

$$c_1 (H_{11} - ES_{11}) + c_2 (H_{12} - ES_{12}) = 0. \quad (4.36)$$

Дифференцируя (4.31) по c_2 при постоянном c_1 , аналогично получим

$$c_1 (H_{12} - ES_{12}) + c_2 (H_{22} - ES_{22}) = 0. \quad (4.37)$$

Уравнения (4.36) и (4.37) представляют однородную систему двух линейных уравнений с двумя неизвестными c_1 и c_2 . Чтобы уравнения были совместны, определитель системы должен быть равен нулю:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0. \quad (4.38)$$

Уравнения (4.36) и (4.37) называют вековыми уравнениями, а определитель (4.38) – вековым определителем. Обратим внимание на вид определителя (4.38). С учетом (4.29) и (4.30) его можно записать следующим образом:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0. \quad (4.39)$$

Цифры в индексах совпадают с номером строки (первая) и с номером столбца (вторая). Итак, при поисках двучленной МО получаем определитель второго порядка, каждый элемент которого записывается в форме $H_{ij} - ES_{ij}$, где i – номер строки, j – номер столбца. Это соответствие между функцией (4.16) и определителем (4.39) можно обобщить на функции, являющиеся линейной комбинацией n атомных орбиталей. При этом получается определитель n -го порядка

$$\begin{vmatrix} H_{ij} - ES_{ij} \end{vmatrix} = 0. \quad (4.40)$$

Например, для иона H_3^+ молекулярная орбиталь по методу ЛКАО имеет вид $\psi = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2 + c_3 \chi_3$, откуда сразу получаем вековой определитель по типу (4.40):

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & H_{23} - ES_{23} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{33} - ES_{33} \end{vmatrix} = 0. \quad (4.41)$$

Поэтому во многих случаях нет нужды проводить дифференцирование выражения для E , можно сразу записать вековые уравнения или вековой определитель. Вернемся к определителю (4.39). Его можно упростить: интегралы $S_{ii} = S_{11} = S_{22} = 1$ (из условий нормировки атомных волновых функций). Единственный в (4.38) интеграл перекрывания S_{12} не нуждается более в индексах, обозначим его через S . Интегралы $H_{ii} = H_{11} = H_{22}$ (поскольку χ_1 и χ_2 – функции $1s$ для одинаковых атомов, атомов водорода). Обозначим $H_{11} = H_{22}$ через α . Интеграл $H_{12} = H_{21}$ обозначим через β . Теперь определитель (4.38) примет вид

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0. \quad (4.42)$$

В форме (4.42) определитель симметричен относительно диагонали. Раскрыв его, получим уравнение второй степени относительно E :

$$(\alpha - E)^2 = (\beta - ES)^2 \quad \text{или} \quad \alpha - E = \pm(\beta - ES).$$

Два корня квадратного уравнения обозначим через E_S и E_A :

$$E_S = (\alpha + \beta)/(1 + S), \quad (4.43)$$

$$E_A = (\alpha - \beta)/(1 - S). \quad (4.44)$$

Как и следовало ожидать, при решении задачи об электронных состояниях молекулы приходим к выводу о существовании строго определенных значений энергии – собственных значений уравнения Шредингера, разрешенных для системы квантовыми законами.

Определим коэффициенты волновой функции молекулы. Из двух однородных уравнений (4.36) и (4.37) нельзя получить три неизвестных – c_1 , c_2 и E , а лишь одно из них и отношение двух других. Найдя E , можно получить отношение c_1/c_2 . Из (4.36) следует

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{H_{12} - ES_{12}}{E - H_{11}} = \frac{\beta - ES}{E - \alpha}.$$

Подставив сюда E_S из (4.43), получим

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{\beta - \frac{\alpha S + \beta S}{1 + S}}{\frac{\alpha + \beta}{1 + S} - \alpha} = 1 \quad (4.45)$$

или

$$c_1 = c_2 = c_S. \quad (4.46)$$

Аналогично из (4.37) и (4.44) получим второе возможное соотношение

$$c_1/c_2 = -1 \quad (4.47)$$

или

$$c_1 = -c_2 = c_A. \quad (4.48)$$

Подстановка (4.46) и (4.48) в (4.16) приводит к двум собственным функциям уравнения Шредингера для H_2^+ , к двум МО:

$$\psi_S = c_S (\chi_1 + \chi_2) \quad (4.49)$$

и

$$\psi_A = c_A (\chi_1 - \chi_2). \quad (4.50)$$

Для определения самих коэффициентов c_S и c_A воспользуемся еще одним уравнением, условием нормировки:

$$\int |\psi_S|^2 d\tau = 1. \quad (4.51)$$

Подставим сюда ψ_S из (4.49)

$$\int c_S^2 (\chi_1 + \chi_2)^2 d\tau = c_S^2 \left[\int \chi_1^2 d\tau + \int \chi_2^2 d\tau + 2 \int \chi_1 \chi_2 d\tau \right] = 1. \quad (4.52)$$

Первое и второе слагаемые в квадратных скобках равны единице, так как χ_1 и χ_2 — нормированы. В третьем слагаемом стоит интеграл перекрытия S . Итак,

$$c_S^2 [1 + 1 + 2S] = 1, \quad (4.53)$$

$$c_S = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}.$$

Аналогично из условия нормировки ψ_A находим коэффициент c_A :

$$c_A = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}. \quad (4.54)$$

Отсюда и из (4.47) и (4.50) получаем две молекулярные орбитали: с энергией E_S

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\chi_1 + \chi_2), \quad (4.55)$$

и с энергией E_A

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\chi_1 - \chi_2). \quad (4.56)$$

Обычно интегралом S по сравнению с единицей пренебрегают (хотя для H_2^+ и H_2 этот интеграл не мал, в остальных случаях такое допущение не приводит к существенным ошибкам); тогда

$$c_A = c_S = 1/\sqrt{2}. \quad (4.57)$$

В таком приближении имеем

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1 + \chi_2), \quad (4.58)$$

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1 - \chi_2). \quad (4.59)$$

Этот результат для молекулы с одинаковыми ядрами может быть достигнут значительно проще, но здесь на примере H_2^+ показаны особенности метода, характерные и для расчета более сложных систем. Для нахождения трех неизвестных величин c_1 , c_2 и E были использованы три уравнения: (4.36), (4.37) и условие нормировки. Так как вековое уравнение оказалось квадратным относительно E , то были получены два значения для энергии E_S и E_A и два набора коэффициентов c_1 и c_2 , именно $1/\sqrt{2}$ и $1/\sqrt{2}$ для c_1 , а также $1/\sqrt{2}$ и $-1/\sqrt{2}$ для c_2 , и соответственно две молекулярные орбитали ψ_S и ψ_A . Как следует из свойств собственных функций уравнения Шредингера, эти орбитали ортогональны, т.е.

$$\int \psi_S \psi_A d\tau = 0. \quad (4.60)$$

В этом легко убедиться:

$$\int \psi_S \psi_A d\tau = \int \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1 + \chi_2) \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1 - \chi_2) d\tau = \frac{1}{2} \left[\int \chi_1^2 d\tau - \int \chi_2^2 d\tau \right] = 0. \quad (4.61)$$

Обе МО суть приближенные решения уравнения Шредингера, полученные вариационным методом. Из них одно с более низкой энергией (ψ_S) отвечает основному, второе (ψ_A) — ближайшему высшему по энергии состоянию.

Рассмотрим подробнее выражения для энергии (4.38) и (4.39). В них входят так называемые матричные элементы:

$$H_{11} = H_{22} = \alpha, \quad H_{12} = H_{21} = \beta \quad \text{и} \quad S_{12} = S_{21} = S. \quad (4.62)$$

Все эти элементы зависят от параметра R — межъядерного расстояния.

Интеграл $H_{11} = H_{22} = \alpha$ называют кулоновским, потому что на языке квантовой механики он передает классическое кулоновское взаимодействие частиц. Он включает энергию электрона в атоме водорода в основном состоянии, кулоновское отталкивание ядер и энергию кулоновского взаимодействия второго протона с электронным облаком, окружающим первый протон. Используя аналитические выражения для χ_1 (4.17), можно показать, что в атомной системе единиц кулоновский интеграл равен

$$\alpha = -\frac{1}{2} + \frac{1}{R} - \left(1 + \frac{1}{R}\right) e^{-2R}. \quad (4.63)$$

На расстояниях порядка равновесного межъядерного и выше этот интеграл отрицателен. На больших расстояниях, где отталкивание ядер мало, он равен энергии электрона на атомной орбитали ($-0,5$ ат.ед.), а поэтому в нулевом приближении он принимается равным энергии электрона в атоме. Только на очень малых по сравнению с R_0 расстояниях он становится положительным и возрастает неограниченно.

Интеграл $H_{12} = H_{21} = \beta$ называют обменным или резонансным. В атомных единицах энергии резонансный интеграл равен

$$\beta = \left[-\frac{1}{2} + \frac{1}{R} \right] S - (R+1)e^{-R}. \quad (4.64)$$

Энергия, выражаемая интегралом β , не имеет аналога в классической физике. В резонансном интеграле $\beta = H_{12} = \int \chi_1 H \chi_2 d\tau$ координаты электрона для функций χ_1 и χ_2 – разные. Интеграл β описывает вклад в энергию, который возникает из-за возможности перехода электрона от ядра A к ядру B и обратно, как бы «обменивая» ядра при этом. Этот интеграл на бесконечности равен нулю, на всех других расстояниях, кроме очень коротких по сравнению с R_0 , он отрицателен. Только на очень коротких расстояниях он становится положительным и возрастает неограниченно при $R \rightarrow 0$. Будучи отрицательным, он, как видно из (4.43), в состоянии ψ_S приводит к понижению энергии электрона в молекуле по сравнению с его энергией в атоме, т.е. к стабилизации системы электрон–ядра, к химической связи. Его вклад и определяет энергию химической связи: чем он больше, тем прочнее связь.

Интеграл перекрывания $S_{12} = S_{21} = S$ служит мерой перекрывания атомных орбиталей, образующих молекулярную орбиталь:

$$S = \left(\frac{1}{3} R^2 + R + 1 \right) e^{-R}. \quad (4.65)$$

Интеграл перекрывания – величина безразмерная. Он равен единице при $R = 0$ и спадает до нуля при возрастании межъядерного расстояния. На расстояниях между атомами, существующих в молекулах, обменный интеграл тем больше по абсолютной величине, чем больше интеграл перекрывания. Поэтому принято считать, что чем больше перекрываются АО, образующие МО, тем прочнее связь. Это утверждение лежит в основе принципа максимального перекрывания. Требование, чтобы перекрывание АО при образовании МО было максимальным, является, таким образом, требованием, чтобы расположение атомных ядер в молекуле отвечало максимальной ее устойчивости.

Установив вид зависимости интегралов α , β и S от межъядерного расстояния, можно найти взаимное расположение уровней энергии E_S и E_A . На всех расстояниях, кроме очень коротких, $\beta < 0$. Вследствие этого $E_S < E_A$. Поэтому E_S отвечает основному состоянию, а E_A – первому возбужденному состоянию молекулы H_2^+ . Следует сделать важное замечание к приведенному здесь истолкованию отдельных слагаемых энергии – кулоновского и обменного (резонансного) интегралов. Строгий физический смысл имеет только энергия E молекулы. Ее составляющие α и β имеют приданный им смысл только в рамках принятого здесь приближения МО ЛКАО. Избрав функцию иного типа, мы получили бы иные слагаемые в выражении для E .

Из рассмотрения основного состояния молекулярного иона H_2^+ можно выяснить причины физической устойчивости этой частицы. Формула (4.43) после подстановки в нее значений интегралов α , β и S из (4.63)–(4.65) дает выражение для расчета электронной энергии как функции межъядерного расстояния:

$$E_S(R) = -\frac{1}{2} + \frac{1}{R} + \frac{(R+1)e^{-2R} - R(R+1)e^{-R}}{R \left[1 + R + \frac{1}{3}R^2 \right] e^{-R} + 1}, \quad (4.66)$$

где R и E_S выражены в атомных единицах. Рассчитав $E_S(R)$ для различных R , можно построить потенциальную кривую для основного состояния (рис. 4.17 а). Такая кривая называется потенциальной кривой. Ее название обусловлено тем, что $E_S(R)$ зависит от расстояния между ядрами и при рассмотрении их колебаний она играет роль потенциальной энергии. Это кривая с минимумом, т.е. кривая устойчивого состояния. При $R \rightarrow \infty$ система распадается на атом водорода в основном состоянии и протон, а энергия E_S стремится к $-0,5$ ат.ед., т.е. к энергии атома водорода. При $R \rightarrow 0$ энергия неограниченно возрастает. Абсцисса минимума потенциальной кривой указывает равновесное расстояние $R = R_0 = 2,157$ ат.ед. ($1,32 \text{ \AA}$). При $R = R_0$ получаем строго определенную энергию электронного уровня основного состояния $E_S = -0,5648$ ат.ед. Разность энергии в минимуме кривой и при бесконечно удаленных ядрах определяет энергию диссоциации:

$$E_0 = E_S(\infty) - E_S(R_0) = E(H) - E_S(R_0) = -\frac{1}{2} \text{ ат.ед.} - (-0,5648 \text{ ат.ед.}) = 0,0648 \text{ ат.ед.} \quad (169,81 \text{ кДж/моль}; 1,76 \text{ эВ}). \quad (4.67)$$

Эксперимент дает точные значения $R_0 = 2$ ат.ед. ($1,06 \text{ \AA}$) и $E_0 = 0,1024$ ат.ед. ($286,56 \text{ кДж/моль}; 2,79 \text{ эВ}$). Порядок параметров, рассчитанных и экспериментальных (R_0 и E_0), один и тот же, вид потенциальной кривой близок к истинному. Следовательно, пробная волновая функция

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\chi_1 + \chi_2), \quad (4.68)$$

пусть и не вполне точная, воспроизводит основные черты истинной волновой функции, в том числе и ее симметрию. Еще лучшие результаты получаются, если в качестве вариационных параметров взять не только c_1 и c_2 , но и ввести эффективный заряд Z в показатель экспоненты для атомных орбиталей χ_1 и χ_2 . Действительно, электрон в молекуле H_2^+ находится в поле двух ядер, поэтому можно считать, что на него действует некий эффективный заряд $Z_{\text{эфф}} > 1$. Варьируя c_1 , c_2 и $Z_{\text{эфф}}$, находим минимум потенциальной кривой с $R_0 = 1,06 \cdot 10^{-10}$ м ($1,06 \text{ \AA}$) и $E_0 = 2,35$ эВ. При этом $Z_{\text{эфф}} = 1,228$. Включив в выражение для ψ_S кроме $1s$ -АО еще и $2p_z$ -функции, получим превосходное согласие с опытом: $R_0 = 1,06 \cdot 10^{-10}$ м ($1,06 \text{ \AA}$) и $E_0 = 2,71$ эВ ($Z_{\text{эфф}} = 1,254$).

Волновая функция ψ_S называется связывающей МО. Рассмотрим ее подробнее. На рис. 4.18, а штриховыми линиями изображены исходные атомные орбитали χ_1 , и χ_2 ,

сплошной линией — молекулярная орбиталь ψ_S , те и другие как функции расстояния от ядер A и B , а также диаграмма плотности электронного облака. В нижней части рис. 4.18 a дана условная контурная диаграмма электронной плотности, напоминающая топографическую карту.

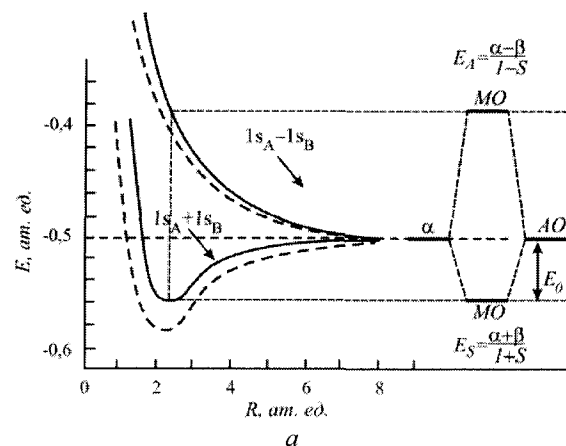


Рис. 4.17. Первые два состояния иона H_2^+ :
 a — потенциальные кривые основного и отталкивательного состояний.
 — Кривые, вычисленные по (4.50);
 --- кривые, отвечающие точному решению уравнения Шредингера;
 b — схема энергетических уровней H_2^+ с учетом и без учета интеграла перекрывания.

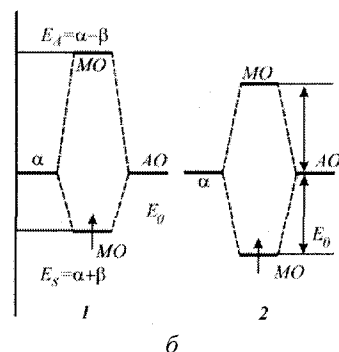
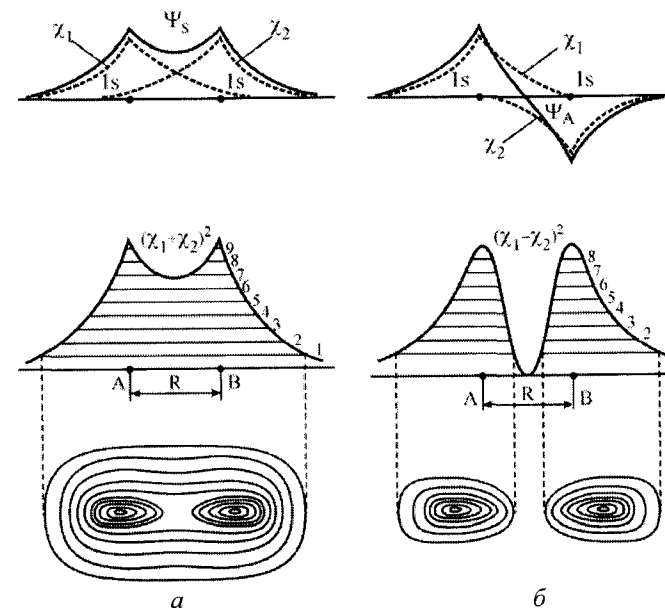


Рис. 4.18. Образование связывающей (a) и разрыхляющей (b) МО молекулы H_2^+ из АО.

Орбиталь ψ_S и электронная плотность $e\psi^2$ обладают осевой (цилиндрической) симметрией, определяемой симметрией равновесной конфигурации. По свойствам симметрии такую молекулярную орбиталь в виде ЛКАО также называют σ -орбиталью. В пространстве между ядрами значения ψ_S и $|\psi_S|^2$ выше, чем они были бы для изолированной атомной орбитали. Соответственно выше здесь и плотность электронного облака. Это означает, что для связывающей молекулярной орбитали вероятность пребывания электрона в межъядерной области велика.

Отрицательный заряд между ядрами притягивает к себе положительные заряды обоих ядер и в то же время экранирует их друг от друга, уменьшая их взаимное отталкивание. В результате наблюдается значительное понижение энергии электрона в поле двух ядер молекулы по сравнению с энергией электрона в атоме. Понижение энергии электрона есть результат изменения его потенциальной и кинетической энергии. Система из двух ядер и электрона оказывается более устойчивой, чем система разъединенных ядер, иными словами, благодаря понижению потенциальной энергии электрона возникает химическая связь. Характерной ее особенностью является обобществление электрона всеми (здесь двумя) ядрами молекулы. Такая связь называется ковалентной или чисто ковалентной, как в

молекуле H_2^+ , где ядра одинаковы; это означает, что оба ядра молекулы владеют электроном в равной мере. Общее электронное облако обтекает оба ядра. В основе химической (ковалентной) связи лежат волновые свойства электронов, отражаемые квантовой механикой.



В рамках принятого для волновой функции ψ_S приближения МО ЛКАО в этом можно убедиться при анализе роли кулоновского и обменного интегралов в формуле (4.43). Упростим формулу, пренебрегая величиной S по сравнению с единицей; тогда

$$E_S \cong \alpha + \beta. \quad (4.69)$$

Подставив (4.65) в выражение для энергии диссоциации

$$E_0 = E_S(\infty) - E_S(R_0) = E(H) - E_S(R_0),$$

получим

$$E_0 \cong E(H) - \alpha - \beta.$$

Однако интеграл α на равновесном расстоянии приблизительно равен энергии электрона на атомной орбитали, т.е. $E(H)$. Отсюда получаем

$$E_0 \cong -\beta. \quad (4.70)$$

Если бы во взаимодействии электрона с ядрами отсутствовал квантовомеханический эффект «обмена» электрона между ядрами, интеграл β был бы равен 0, откуда следовало бы $E_0 \cong 0$ (невозможность образования устойчивой молекулы из атомов).

Уравнение Шредингера при расчете энергии учитывает только электрическое взаимодействие между электроном и ядрами. Согласие расчета с экспериментом указывает,

что связь в молекуле возникает именно за счет электрических сил. Никаких особых химических сил не существует. И так, между ядром и электроном действуют только кулоновские силы, но квантовомеханические (волновые) свойства электрона проявляются в том, что распределение заряда в молекуле описывается квадратом волновой функции Ψ , и это распределение заряда ведет к понижению энергии системы, к образованию химической связи. Связь в молекуле H_2^+ обусловлена обобществлением одного единственного электрона. Таким образом, укоренившееся в химии представление Льюиса о химической связи, как образованной общей парой электронов, не выдерживает в данном случае проверки опытом. Дело не в числе общих электронов, а в таком их распределении между атомами, чтобы переход от атомной системы к молекулярной сопровождался понижением средней потенциальной энергии электронов.

Второе возможное состояние системы, состоящей из двух ядер и одного электрона, описывается молекулярной орбиталью ψ_A . Энергия этого возбужденного состояния согласно (4.44) имеет вид

$$E_A(R) = (\alpha - \beta) / (1 - S) \quad (4.71)$$

или приближенно

$$E_A \cong \alpha - \beta. \quad (4.72)$$

На расстоянии $R \rightarrow \infty$ интеграл $\beta \rightarrow 0$ и $E_A(\infty) = \alpha = E(H)$. На других расстояниях $\beta < 0$ и $E_A > \alpha = E(H)$, т.е. при сближении атомов в состоянии ψ_A энергия системы непрерывно возрастает по сравнению с энергией разделенных атомов. Вычисленная при помощи (4.44) потенциальная кривая $E_A(R)$ – верхняя штриховая на рис. 4.17 а – хорошо совпадает с кривой точного решения. Это кривая без минимума. Производная $dE_A(R)/dR$ всюду отрицательна, значит, на любом расстоянии между атомами преобладают силы отталкивания, образование устойчивой молекулы невозможно. Рассмотрим подробнее волновую функцию

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\chi_1 - \chi_2). \quad (4.73)$$

На рис. 4.18 б представлены атомные волновые функции χ_1 и χ_2 с одинаковыми знаками и образованная путем ЛКАО волновая функция ψ_A . В центре межъядерной оси $\psi_A = 0$, центр оказывается узловой точкой, здесь функция меняет знак. Легко видеть, что не только в этой точке, но и в плоскости, проходящей через нее перпендикулярно оси (узловая плоскость), волновая функция и, следовательно, электронная плотность равны нулю. В самом деле, в любой точке этой плоскости, так же как и в точке, делящей межъядерную ось пополам, расстояние электрона от обоих ядер одинаково: $r_A = r_B$. Тогда имеем

$$\chi_1 = \chi_2 \quad \text{и} \quad \psi_A = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\chi_1 - \chi_2) = 0. \quad (4.74)$$

Следовательно, электронная плотность в узловой плоскости равна нулю. Это означает, что на МО типа ψ_A электронная плотность в межъядерном пространстве понижена, в результате чего отталкивание ядер преобладает над притяжением к ним

электрона. Распределение электронной плотности в этом случае (см., рис. 4.18 б) ведет к повышению энергии системы за счет резкого повышения потенциальной энергии. Если каким-либо усилием сблизить ядра и электрон, то, предоставленные самим себе, они в результате отталкивания разойдутся на большие расстояния, где образуют атом водорода в состоянии $1s$ и протон. Химическая связь при таком распределении электронной плотности не образуется. Поэтому молекулярная орбиталь ψ_A называется антисвязывающей или разрыхляющей МО. Она также обладает осевой симметрией и относится к σ -типу.

4.9. Молекулярные орбитали гомонуклеарных двухатомных молекул

Так же, как система атомных орбиталей водородоподобного атома была использована для построения электронных конфигураций многоэлектронных атомов, в основу построения электронных конфигураций многоэлектронных двухатомных молекул с одинаковыми ядрами положена система орбиталей одноэлектронной молекулы – молекулярного иона водорода H_2^+ .

До сих пор в качестве базиса для построения МО были использованы две атомные орбитали $1s$ и получены две молекулярные орбитали ψ_S и ψ_A . Для образования большего числа МО, включающих кроме первого возбужденного и более высокие возбужденные состояния, надо привлечь дополнительные атомные орбитали, например $2s$, $2p$, $3s$, $3p$ и др. Число полученных при этом МО будет равно числу АО, использованных в качестве базисных. Так, используя $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$ орбитали двух атомов водорода, получаем систему из 10 молекулярных орбиталей молекулы H_2^+ . Молекулярные орбитали систематизируются по энергии, связывающим свойствам и симметрии.

4.9.1. Связывающие свойства. Подразделение МО на связывающие и разрыхляющие проводится по тому, какое действие на связь оказывает электрон, переходя на МО из АО. На связывающей МО энергия электрона ниже, чем она была в атоме на соответствующей АО, благодаря чему достигается выигрыш энергии, образуется или упрочняется связь между атомами. На антисвязывающей или разрыхляющей МО энергия электрона выше, чем на соответствующей АО, поэтому переход с АО на разрыхляющую МО связан с затратой энергии, в результате чего связь не может возникнуть (как в отталкивательном состоянии H_2^+) либо она дестабилизируется, разрыхляется (когда в электронную систему добавляется электрон на разрыхляющую МО).

Помимо связывающих и разрыхляющих МО, в молекулах различают и несвязывающие МО. Энергия электронов на такой МО практически не отличается от их энергии на соответствующей АО ($E_i \cong \alpha$). Подразделяя орбитали по связывающим свойствам, не следует забывать, что отрыв электрона с любой орбитали, в том числе разрыхляющей, требует затраты энергии (энергия ионизации, выражаемая обычно через потенциал ионизации молекулы – ПИ), а размещение свободного электрона на незаполненной внешней орбитали, даже разрыхляющей, может сопровождаться выделением энергии (сродство молекулы к электрону – СЭ). Это связано с тем, что хотя энергия электрона на разрыхляющей МО выше, чем на соответствующей АО, она все же ниже, чем энергия свободного электрона.

Соотношение между энергией электрона в молекуле (для равновесного расстояния) и в атоме можно схематически представить диаграммой (см. рис. 4.17 а). Для этого справа от потенциальных кривых основного и возбужденного состояний следует провести горизонталь, отвечающие энергии системы H_2^+ и энергии невзаимодействующих атомов. Получается диаграмма уровней энергии связывающей и разрыхляющей орбиталей (соответственно нижняя и верхняя горизонталь). Здесь же нанесены на одной горизонтали

уровни энергии электрона на атомных орбиталях $1s$ атомов водорода A и B . Расстояние между энергетическими уровнями АО и связывающей МО равно

$$\alpha - E_A = \frac{\alpha S - \beta}{1 + S}.$$

Оно несколько меньше, чем между уровнями АО и разрыхляющей МО, которое составляет

$$E_S - \alpha = \frac{\alpha S - \beta}{1 - S},$$

что следует из соотношений (4.43) и (4.44). Поэтому электрон на разрыхляющей орбитали разрыхляет связь сильнее, чем упрочняет ее электрон на связывающей.

Часто исходят из приближенных равенств, полагая $S = 0$, тогда уровни энергии связывающей и разрыхляющей орбиталей разместятся на одном и том же расстоянии, равном β , от средней горизонтали (см. рис. 4.17 б). Из рис. 4.17 б ясно видно, что переход электрона с орбитали атома на связывающую МО приводит к понижению энергии системы, а переход на разрыхляющую орбиталь повышает энергию системы по сравнению с энергией невзаимодействующих атомов.

4.9.2. Симметрия. Важнейшей характеристикой МО в приближении ЛКАО является ее симметрия. В конечном счете связывающие свойства также определяются симметрией молекулярной орбитали. В то время как АО имеет один центр – ядро атома, МО в двухатомной молекуле имеет два центра, ядра A и B . Здесь, в отличие от атома, уже не все направления в пространстве равноценны. Между ядрами возникает сильное электрическое поле. Таким образом, направление межъядерной оси – особое направление в пространстве для электрона в молекуле, направление электрического поля ядер. Как и для точных МО, симметрия МО ЛКАО относительно этой оси определяет ее главные свойства. Вектор орбитального момента импульса электрона \mathbf{l} прецессирует вокруг межъядерной оси так, что его проекция на ось равна

$$l_z = m(h/2\pi), \quad (4.75)$$

где m – магнитное квантовое число, которое может принимать значения $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$. В электрическом поле, в отличие от магнитного, состояния, различающиеся только направлением вращения электрона относительно оси, имеют одинаковую энергию (например состояния с $m=1$ и $m=-1$). Поэтому для систематики состояний электрона в молекуле с осевой симметрией поля ядер используют абсолютное значение магнитного квантового числа электрона, обозначаемое строчной буквой λ : квантовое число $\lambda = |m|$.

Взаимодействие электрона с электрическим полем ядер значительно и зависит от величины λ . Поэтому состояния с разными λ сильно различаются по энергии, представляя собой, по сути, отдельные энергетические уровни, и квантовое число λ играет важную роль при систематизации МО двухатомных (и линейных многоатомных) молекул. Напротив, квантовые числа n и l , появляющиеся при решении уравнения Шредингера для водородоподобного атома, т.е. для движения электрона в поле одного центра, утрачивают свое значение для молекулы и применяются только для указания на то, из каких атомных орбиталей образована молекулярная орбиталь электрона. В соответствии с квантовым числом λ МО обозначаются строчными греческими буквами:

Квантовое число λ	0	1	2	...
Символ МО	σ	π	δ	...

Рассмотрим подробно только орбитали σ - и π -типа. Симметрия σ - и π -орбиталей молекулы различна. Проведем через ось молекулы (ось Z декартовой системы координат) две взаимно перпендикулярные плоскости σ_v . Пусть в одной из них проходит максимальное сечение граничной поверхности молекулярной орбитали. Тогда при отражении во второй плоскости σ -орбиталь не изменяет знак, а π -орбиталь изменяет знак на противоположный (рис. 4.19). Так как данному значению λ (кроме $\lambda=0$) отвечают два значения m , отличающиеся знаком, то все орбитали, кроме σ , дважды вырождены, т.е. данному λ отвечают две орбитали равной энергии.

При интерпретации спектров молекул очень важны свойства четности или нечетности, которыми обладают орбитали относительно центра симметрии. У двухатомных молекул с одинаковыми ядрами есть такой центр. В соответствии с этим МО ЛКАО, как и точные МО, подразделяются на четные (g) и нечетные (u).

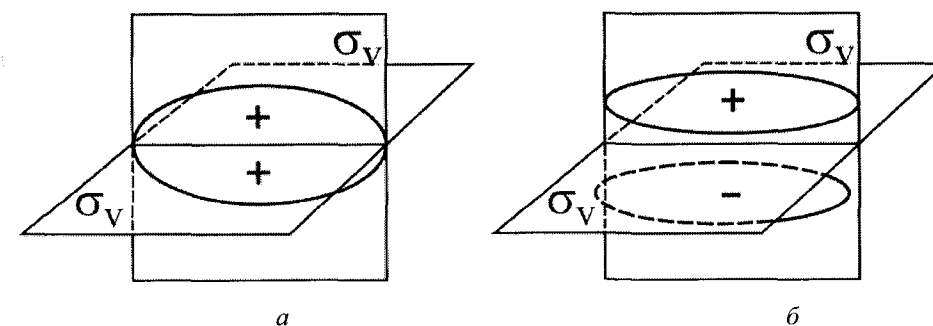


Рис. 4.19. Симметрия σ - (а) и π - (б) молекулярных орбиталей.

Теперь можно перейти непосредственно к систематике первых десяти МО молекулы H_2^+ . Первые две, образованные линейной комбинацией атомных орбиталей $1s$, уже рассмотрены выше. МО основного состояния $\psi_S = \chi_A + \chi_B$ (нормировочный множитель опущен) может быть записана и так: $\psi_S = 1s_A + 1s_B$. Так как в состоянии $1s$ магнитное число $m = 0$, то и $\lambda = 0$, следовательно, эта орбиталь σ -типа. Символ $\sigma 1s$ указывает и на состояние разединенных атомов, из орбиталей которых она построена. Как видно на рис. 4.18 а, $\sigma 1s$ -орбиталь положительна во всех областях пространства и поэтому при инверсии в центре не изменяет знак; эта орбиталь – четная. Ее символ $\sigma_g 1s$.

Следующая орбиталь $\psi_A = 1s_A - 1s_B$. Это тоже $\sigma 1s$ -орбиталь, но, как видно из рис. 4.18 б, при инверсии в центре она изменяет знак, поэтому обозначается $\sigma_u 1s$. Центр симметрии является для $\sigma_u 1s$ -орбитали узловой точкой. Через него проходит перпендикулярно оси молекулы узловая плоскость, в которой электронная плотность равна нулю. Вследствие этого $\sigma_u 1s$ -орбиталь – разрыхляющая, что и обозначается звездочкой справа сверху: $\sigma_u^* 1s$. Обе рассмотренные МО относятся к первому квантовому слою. Следующая пара молекулярных орбиталей $\sigma_g 2s$ и $\sigma_u^* 2s$ образована из $2s$ -АО. Эти МО аналогичны рассмотренным МО первого квантового слоя и отличаются только более высокой энергией.

Перейдем к МО, образованным атомными p_z -орбиталями. Атомные орбитали p_z , с одной стороны, и p_x и p_y – с другой, имеют разную симметрию относительно межъядерной оси, принятой за ось Z , и соответственно образуют МО разных типов. Молекулярные орбитали $2p_{z_A} + 2p_{z_B}$ и $2p_{z_A} - 2p_{z_B}$ принадлежат к σ -типу (для p_z -электрона $m = 0$ и, следовательно, $\lambda = 0$). Их обозначают символом $\sigma 2p_z$, или сокращенно σ_z . Одна из них (рис. 4.20 а и б) – четная и связывающая, $\sigma_g 2p_z$, другая (рис. 4.20, в), более высокая по энергии, – нечетная и разрыхляющая $\sigma_u^* 2p_z$. Как все σ -орбитали, они обладают осевой (цилиндрической) симметрией.

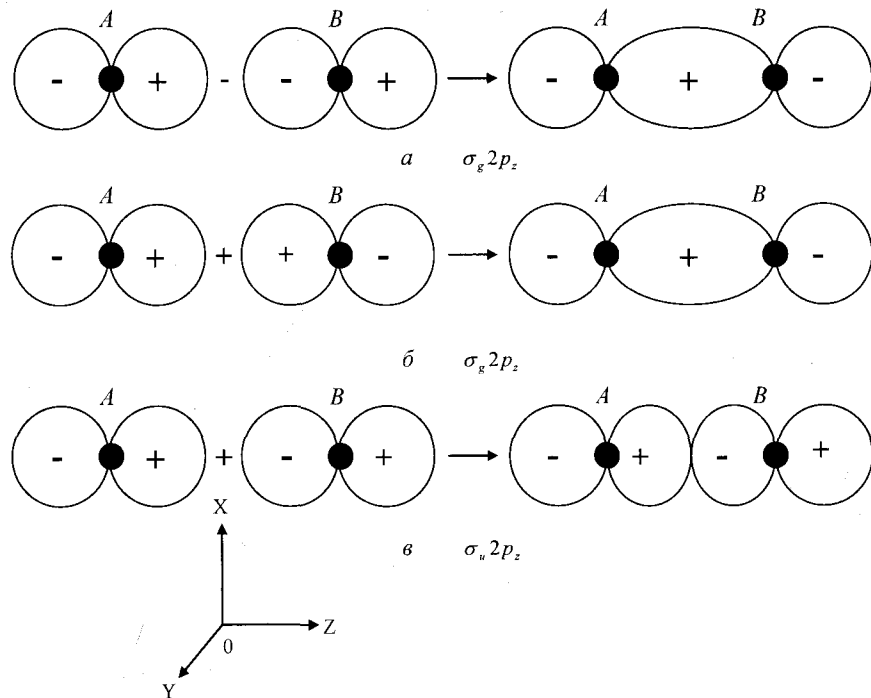


Рис. 4.20. Образование σ -орбиталей из p_z -орбиталей атомов A и B .

Для $2p_x$ - и $2p_y$ -орбиталей m соответственно равно $+1$ и -1 , вследствие чего образованные ими МО относятся к π -типу ($\lambda = 1$). Орбитали $2p_{x_A} + 2p_{x_B}$ (рис. 4.21 а), и $2p_{x_A} - 2p_{x_B}$ (рис. 4.21 б и в) – соответственно связывающая, нечетная и более высокая, разрыхляющая, четная. Их обозначения $\pi_u 2p_x$ и $\pi_g^* 2p_x$ можно проще записать π_{xu} и π_{xg}^* . Если межъядерная ось была для σ -орбитали осью C_∞ (совмещение фигуры с самой собой при повороте на любой угол), то для π -орбитали она является осью C_2 (совмещение при повороте на 180°). У π_{xu} -орбитали имеется одна узловая плоскость (YOZ), проходящая через ось Z молекулы, и в отличие от σ -орбитали значение волновой функции и электронной плотности на самой оси равно нулю. Связывающие свойства орбитали определяет непрерывное электронное облако, охватывающее ядра над и под узловой

плоскостью. Разрыхляющие свойства π_g^* -орбитали обусловлены еще одной узловой плоскостью (XY), проходящей через центр симметрии перпендикулярно оси молекулы и разрывающей таким образом электронное облако в области между ядрами. π -Орбитали дважды вырождены. Действительно, линейной комбинацией $2p_y + 2p_y$ и $2p_y - 2p_y$ образуются две молекулярные орбитали π_{yu} и π_{yg}^* , совпадающие по энергии соответственно с π_{xu} и π_{xg}^* . Орбитали π_x и π_y ортогональны, их узловые плоскости взаимно перпендикулярны. В табл. 4.1 приведены символы и перечень свойств симметрии первых десяти МО молекулы H_2^+ .

Как видно из табл. 4.1, четные σ -орбитали одновременно и связывающие, нечетные – разрыхляющие, а π -орбитали – наоборот. Поэтому, указывая символ четности, можно опускать символ связывания. σ - и π -Орбитали, относящиеся к более высоким квантовым уровням, обладают теми же свойствами симметрии, что и рассмотренные орбитали. При линейной комбинации атомных d -орбиталей образуются σ -, π - и δ -орбитали.

4.9.3. Энергия. Уже говорилось, что система МО молекулы H_2^+ используется для построения электронных конфигураций двухатомных гомонуклеарных молекул аналогично тому, как система орбиталей атома H используется для построения электронных конфигураций многоэлектронных атомов. Как и для атома, заполнение МО происходит в соответствии с принципом наименьшей энергии и принципом Паули. Порядок, в котором возрастают энергии МО, устанавливается при исследовании молекулярных спектров и другими экспериментальными методами, а также при помощи высокоточных квантовомеханических расчетов. Для ориентировки при использовании метода ЛКАО можно считать, что МО, образованные комбинацией АО первого квантового слоя ($n = 1$), энергетически ниже, чем орбитали, образованные комбинацией АО второго квантового слоя ($n = 2$). Как и для атомов, величина зарядов ядер может влиять на очередность заполнения орбиталей. Для гомонуклеарных молекул, более тяжелых, чем N_2 , Малликеном установлена последовательность орбиталей по энергии:

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p_z < \pi 2p_x = \pi 2p_y < \pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y < \sigma^* 2p_z. \quad (4.76)$$

Эту последовательность можно записать проще:

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma_z < \pi_x = \pi_y < \pi_x^* = \pi_y^* < \sigma_z^*. \quad (4.77)$$

Для более легких молекул ($H_2 - N_2$) последовательность (4.77) принимает вид

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \pi_x = \pi_y < \sigma_z < \pi_x^* = \pi_y^* < \sigma_z^*. \quad (4.78)$$

Иногда в записи не указываются ни происхождение, ни связывающие свойства орбиталей, а отмечается лишь энергетическая последовательность и ведется отдельная нумерация σ - и π -орбиталей. При этом ряд (4.78) будет выглядеть так:

$$1\sigma < 2\sigma < 3\sigma < 4\sigma < 1\pi < 5\sigma < 2\pi < 6\sigma. \quad (4.79)$$

Совокупность МО, занятых электронами, определяет электронную конфигурацию молекулы. У молекул в основном состоянии электронные уровни заполняются в последовательности (4.77) или (4.78). При возбуждении молекул обычно один электрон переходит с одного из занятых уровней на свободный, более высокий. Возникает

возбужденное состояние молекулы с новой электронной конфигурацией. Соответственно этому различают основной и возбужденные термы (уровни энергии) молекулы.

Таблица 4.1.
Систематика первых десяти МО молекулы H_2^+

Молекулярная орбиталь по методу ЛКАО	Квантовое число λ	Символ молекулярной орбитали	Свойства симметрии* относительно операции		Связывающие свойства
			отражения в плоскости YOZ	инверсии в центре	
$1s+1s$	0	$\sigma_g 1s$	+	+	Связывающая
$1s-1s$	0	$\sigma_u^* 1s$	+	-	Разрыхляющая
$2s+2s$	0	$\sigma_g 2s$	+	+	Связывающая
$2s-2s$	0	$\sigma_u^* 2s$	+	-	Разрыхляющая
$2p_z-2p_z$	0	$\sigma_g 2p$	+	+	Связывающая
$2p_z+2p_z$	0	$\sigma_u^* 2p$	+	-	Разрыхляющая
$2p_x+2p_x$	1	$\pi_u 2p$	-	-	Связывающая
$2p_y+2p_y$	1	$\pi_u 2p$	-	-	Связывающая
$2p_x-2p_x$	1	$\pi_g^* 2p$	-	+	Разрыхляющая
$2p_y-2p_y$	1	$\pi_g^* 2p$	-	+	Разрыхляющая

* Знак «+» обозначает, что операция не изменяет знака волновой функции, знак «-» указывает на изменение знака при операции.

4.9.4. Молекулярные термы. Вследствие взаимодействия электронов и взаимодействия их спинов электронное облако молекулы характеризуется векторами суммарного орбитального момента импульса L и суммарного спина S , как это было у многоэлектронного атома (см. главу 3). Векторам L и S соответствуют квантовые числа L и S . Вектор орбитального момента прецессирует в электрическом поле ядер молекулы, ориентируясь согласно правилам квантования, при взаимодействии с этим полем. Так как симметрия поля ядер осевая, то энергетические состояния зависят не от самого вектора L , а от его составляющей в направлении поля, т.е. от проекции момента на ось молекулы L_z :

$$L_z = M_L (h/2\pi).$$

Магнитное число принимает значения $M_L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm L$. Таким образом, для одной электронной конфигурации возможны $(2L+1)$ состояний с различными M_L . Различие в знаке M_L (например, $M_L = 1$ и $M_L = -1$) отражается только на направлении вращения электронов, но не на взаимодействии их с электрическим полем ядер. Энергия

взаимодействия зависит лишь от абсолютной величины квантового числа M_L . Поэтому для молекулы вводится квантовое число, обозначаемое греческой буквой Λ :

$$\Lambda = |M_L|.$$

Состояния с различными значениями Λ сильно различаются по энергии и должны рассматриваться как отдельные уровни электронной энергии (молекулярные электронные термы). Каждому $\Lambda \neq 0$ отвечают две волновые функции молекулы, различающиеся знаком при M_L , т.е. соответствующее состояние молекулы дважды вырождено.

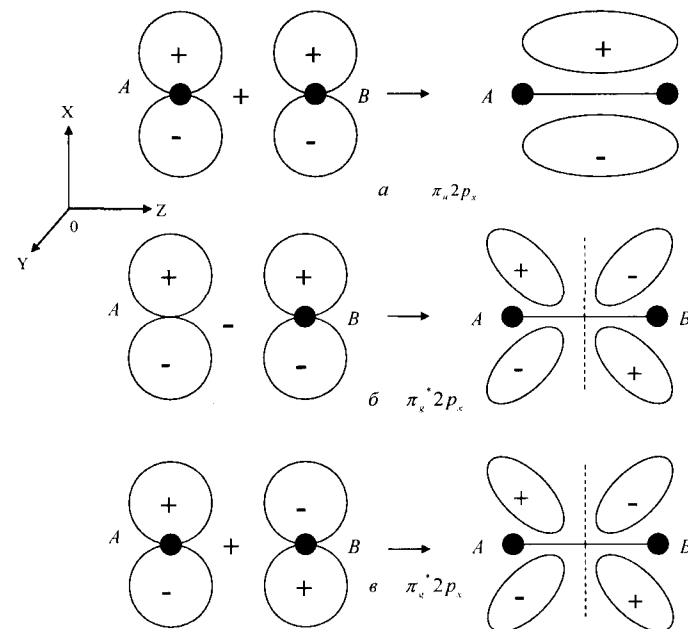


Рис. 4.21. Образование π -орбиталей из p_x -орбиталей атомов A и B.

В магнитном поле, создаваемом орбитальным моментом L , вектор S суммарного спина ориентируется согласно правилам квантования. Его проекция на направление поля S_z подчиняется правилам квантования:

$$S_z = M_S \frac{h}{2\pi}, \quad M_S = S, S-1, \dots, -S.$$

Всего возможно $2S+1$ значений квантового числа M_S . Как и в многоэлектронном атоме, спин-орбитальное взаимодействие дает суммарный вектор полного момента $\Omega = L+S$.

При данном Λ возможны $2S+1$ значений Ω в соответствии с $2S+1$ ориентациями вектора S относительно вектора L . Поэтому каждый терм с данным Λ расщеплен на $2S+1$ близлежащих подуровней энергии, так называемых компонентов мультиплетта. Число $2S+1$ называют мультиплетностью терма. Для Σ -термов, т.е. термов с $\Lambda = 0$, не возникает магнитного момента вдоль межъядерной оси и вектор спина

не ориентирован, поэтому расщепление терма не происходит; тем не менее и в этом случае величина $2S + 1$ называется мультиплетностью.

Систематика электронных термов молекул ведется по значениям квантового числа Λ , а также квантовых чисел S и Ω . Символами молекулярных термов служат прописные греческие буквы в соответствии со значениями квантового числа Λ :

Квантовое число	Λ	0	1	2	3	4
Символ молекулярного терма		Σ	Π	Δ	Φ	Γ

Символ терма при включении квантовых чисел S и Ω имеет вид $^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$. Слева сверху записывают мультиплетность терма, внизу справа – соответствующее значение Ω . Здесь же для гомонуклеарных молекул ставится и символ четности или нечетности молекулярной волновой функции. В символах термов отмечаются и другие свойства симметрии. Так, для Σ -термов вверху справа ставится знак «+» (Σ^+), если волновая функция молекулы не меняется при изменении знака всех координат ядер и электронов на обратный, и знак «-» (Σ^-), если $\Psi_{\text{мол}}$ -функция изменяет при этом свой знак (Σ^-). Электронные термы молекул устанавливаются при изучении молекулярных спектров. Они могут быть найдены и квантовомеханическими методами. Для огромного большинства двухатомных молекул терм основного состояния синглетный: $^1\Sigma_g$ для гомонуклеарных и $^1\Sigma$ для гетеронуклеарных (число электронов четное, спины электронов на всех МО спарены, $S = 0$). Точное знание молекулярных термов основного и низколежащих возбужденных состояний важно при выполнении термодинамических расчетов статистическими методами.

4.10. Гомонуклеарные молекулы, образованные атомами 1-го периода Периодической системы

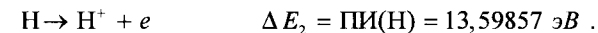
Молекула H_2^+ . Электронная конфигурация: в основном состоянии H_2^+ [$\sigma_g 1s$], молекулярный терм $^2\Sigma_g$. Единственный электрон молекулы на σ_g связывающей орбитали обеспечивает химическую связь. Энергия основного состояния $E_s(\text{H}_2^+) \approx \alpha + \beta$. Энергия химической связи:

$$E_0 = E(\text{H}) - E(\text{H}_2^+) \cong (\alpha) - (\alpha + \beta) = -\beta.$$

Полученное соотношение позволяет приближенно считать $-\beta$ равным экспериментальному значению $E_0(\text{H}_2^+) = 2,79$ эВ. Такой способ оценки β называют эмпирическим в отличие от расчета по формуле (4.64). Орбитальная энергия $E_s \approx \alpha + \beta$ равна энергии отрыва электрона с $\sigma 1s$ -орбитали с обратным знаком: $-E_s = \text{ПИ}(\text{H}_2^+)$. Это соотношение (теорема Купменса), приближенное для других молекул, для одноэлектронной H_2^+ выполняется точно, так как не надо учитывать взаимодействия электронов друг с другом. $\text{ПИ}(\text{H}_2^+)$ можно найти из термохимического цикла. При ионизации ион H_2^+ распадается на два протона и электрон:



Мысленно проведем этот процесс в две стадии:



Отсюда $\Delta E = \text{ПИ}(\text{H}_2^+) = \Delta E_1 + \Delta E_2 = E_0(\text{H}_2^+) + \text{ПИ}(\text{H}) = 16,25$ эВ. Потенциалы ионизации обычных молекул несколько ниже этого значения.

Сродство молекулы H_2^+ к электрону $\text{СЭ}(\text{H}_2^+)$ – это изменение энергии в процессе $\text{H}_2^+ + e \rightarrow \text{H}_2$; $\text{СЭ}(\text{H}_2^+) = 15,426$ эВ. Это очень высокое сродство к электрону, намного превышающее СЭ обычных молекул (и атомов).

Для терма Σ мультиплетность имеет формальный характер, поскольку нет орбитального момента и вектор спина ориентирован произвольно.

Молекула H_2 . Электронная конфигурация в основном состоянии: $\text{H}_2[(\sigma_g 1s)^2]$. В основном состоянии молекулы два ее электрона согласно принципу наименьшей энергии занимают наиболее низкую орбиталь $\sigma_g 1s$ и согласно запрету Паули имеют противоположные спины. Суммарный спин равен нулю, молекула должна быть диамагнитна, что и наблюдается. Молекулярный терм $^1\Sigma_g$. Схема заселенности МО молекулы H_2^+ и последующих молекул приведена на рис. 4.22.

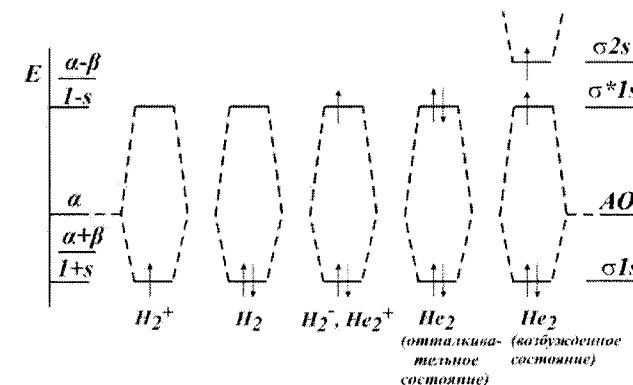


Рис. 4.22. Схемы заполнения МО двухатомных гомоядерных молекул, образованных атомами 1-го периода.

Координатная волновая функция основного состояния молекулы в нулевом приближении может быть представлена произведением одноэлектронных волновых функций:

$$\Psi_{\text{0мол}}(\text{H}_2) = \psi_{\sigma 1s}(1) \psi_{\sigma 1s}(2), \quad (4.80)$$

т.е.

$$\Psi_{\text{0мол}}(\text{H}_2) = \frac{1}{2} [\chi_1(1) + \chi_2(1)] [\chi_1(2) + \chi_2(2)], \quad (4.81)$$

где χ_1 и χ_2 – атомные орбитали при ядрах A и B ; (1) и (2) – координаты первого и второго электронов.

Решение уравнения Шредингера с этой волновой функцией показывает, что молекула H_2 должна быть устойчивой (имеется глубокий минимум на потенциальной кривой). Это большой успех метода МО. Волновая функция (4.50) приводит к

молекулярным параметрам $E_0(\text{H}_2) = 2,681$ эВ и $R_0(\text{H}_2) = 0,850 \cdot 10^{-10}$ м (0,850 Å), которые отличаются от экспериментальных $E_0(\text{H}_2) = 4,477$ эВ и $R_0(\text{H}_2) = 0,741 \cdot 10^{-10}$ м (0,741 Å). Различие связано с приближенным характером волновой функции (4.81).

Увеличение прочности связи H_2 по сравнению с H_2^+ объясняется тем, что на σ_{1s} связывающей орбитали имеется теперь два электрона вместо одного, электронная плотность между ядрами возрастает, несмотря на межэлектронное отталкивание, возрастают силы притяжения между электронным облаком и ядрами.

Из многоэлектронных молекул молекула H_2 наиболее простая. При решении уравнения Шредингера для таких молекул энергия отталкивания ядер не включается в электронный гамильтониан, поэтому здесь в кулоновский интеграл не входит энергия отталкивания ядер. Электронная энергия представляется суммой орбитальных энергий, а формула для полной энергии с включением отталкивания ядер принимает вид

$$E = 2 \sum_i^n E_i - E_{\text{уср. оmm}} + E_{\text{яо. оmm}} \quad (4.82)$$

Часто принимается приближение Хюккеля ($E_{\text{уср. оmm}} = E_{\text{яо. оmm}}$), после чего формула (4.82) преобразуется к виду

$$E = 2 \sum_i^n E_i.$$

Принимая $E_i = (\alpha \pm \beta)/(1 \pm S) \approx \alpha \pm \beta$, имеем для H_2

$$E(\text{H}_2) = 2E_{1s} = 2(\alpha \pm \beta).$$

Энергия диссоциации молекулы равна

$$E_0 = 2E(\text{H}) - E(\text{H}_2) \cong 2(\alpha) - 2(\alpha \pm \beta) \approx -2\beta.$$

Эмпирическая величина интеграла β приближенно равна $-E_0/2$ или $\beta \approx 4,75/2 \cong 2,4$ эВ. Не следует считать, что интеграл β для H_2 и H_2^+ имеет одинаковое значение. Во-первых, оператор Гамильтона в интеграле $\beta = H_{12} = \int \chi_1 H \chi_2 d\tau$ для молекул H_2 и H_2^+ имеет разное выражение, во-вторых, интеграл вычисляется при разных значениях межъядерного равновесного расстояния в H_2 и H_2^+ ; то, что $E_0(\text{H}_2) = 4,75$ эВ почти вдвое выше, чем $E_0(\text{H}_2^+)$, и $\beta(\text{H}_2) \cong \beta(\text{H}_2^+)$ – случайное совпадение.

Если согласно теореме Купменса принять, что ПИ молекулы H_2 равен орбитальной энергии $\alpha + \beta$ с обратным знаком, то ПИ = 13,6 + 2,4 = 16 эВ. В действительности ПИ(H_2) = 15,42 эВ, что весьма близко к полученной выше оценке.

Молекулярный ион H_2^- . Молекула H_2 в основном состоянии обладает отрицательным сродством к электрону: $\text{СЭ}(\text{H}_2) = -3,58$ эВ. Присоединение третьего электрона возможно только на σ^*1s -орбиталь с затратой энергии. При этом образуется молекулярный ион H_2^- . Появление электрона на разрыхляющей орбитали снижает энергию связи до $E_0(\text{H}_2^-) = 0,15$ эВ. Это подтверждает правило: электрон на разрыхляющей орбитали сильнее ослабляет связь, чем ее укрепляет электрон на связывающей МО. Электронная конфигурация иона в основном состоянии: $\text{H}_2^-[(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)]$, терм $^2\Sigma_u^-$.

Мультиплетность и нечетность терма обусловлены электроном на орбитали σ_u^*1s , так как $\sigma_g 1s$ -орбиталь заполнена ($gg = g$; $gu = u$). Молекулярный ион H_2^- парамагнитен.

Молекулярный ион He_2^+ . Электронная конфигурация иона He_2^+ в основном состоянии $\text{He}_2^+[(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)]$ такая же, что и у H_2^- . Терм $^2\Sigma_u^+$ тоже совпадает, но благодаря вдвое большему заряду ядер He молекула He_2^+ устойчивее, чем H_2^- : $E_0(\text{He}_2^+) \approx 2,5$ эВ.

Молекула He_2^+ возникает в разрядных трубках, наполненных гелием.

Молекула He_2 . В основном состоянии с конфигурацией $(\sigma_g 1s)^2(g_u^* 1s)^2$ эта молекула существовать не может. Число разрыхляющих электронов здесь равно числу связывающих, и связь не образуется – связывающий электрон укрепляет связь меньше, чем ослабляет ее электрон на разрыхляющей МО. Однако молекула He_2 может существовать в возбужденном состоянии $^3\Sigma_u^-$. Определены ее параметры $R_0(\text{He}_2^*) = 1,08 \cdot 10^{-10}$ м (1,08 Å), $\omega(\text{He}_2^*) = 1617$ см⁻¹. Электронная конфигурация этого состояния $\text{He}_2^*[(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)(\sigma_g 2s)]$. Схемы заполнения МО молекулярных систем H_2^+ , H_2 , H_2^- , He_2^+ и He_2 приведены на рис. 4.22.

4.11. Электронные конфигурации и свойства гомонуклеарных молекул, образованных атомами 2-го периода

Возможности метода МО ЛКАО могут быть продемонстрированы на примере двухатомных молекул, образованных одинаковыми атомами 2-го периода. Это простые молекулы, и здесь меньше всего осложняющих обстоятельств, в результате чего основные закономерности, связывающие свойства молекул со строением их электронных оболочек, выявляются наиболее отчетливо. Первое знакомство с двухатомными молекулами элементов 2-го периода приводит к впечатлению о неподдающихся систематизации свойствах. Так, молекулы элементов начала и конца периода имеют небольшие энергии диссоциации (1,026 и 1,604 эВ для Li_2 и F_2), середины периода – очень высокие (6,17 и 9,759 эВ для C_2 и N_2), а молекула Be_2 в основном состоянии неустойчива. Все молекулы имеют четное число электронов, как и H_2 , но диамагнитны не все, молекулы кислорода и бора парамагнитны. По аналогии с ионом H_2^+ можно было ожидать, что ионы Э_2^+ менее устойчивы, чем соответствующие молекулы Э_2 . Однако это справедливо для азота и несправедливо для фтора и кислорода.

Теория МО внесла в этот хаос свойств порядок, так же как периодическая система элементов, основанная на электронных конфигурациях атомов, привела в порядок огромное число, казалось бы, противоречивых данных о свойствах химических элементов. На рис. 4.23 – 4.25 представлены схемы электронных конфигураций гомонуклеарных молекул 2-го периода. Рассмотрим отдельные молекулы (табл. 4.2).

Молекула Li_2 . Подробная запись конфигурации в генетической форме: $\text{Li}_2[(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2]$. (Под генетической формой записи следует понимать указание в записи электронной конфигурации на происхождение МО из АО разьединенных атомов.) Первые четыре электрона из шести находятся на внутренних $\sigma 1s$ -орбиталях, образованных из АО К-слоя ($1s$ -орбиталей атомов лития). Их размещение подобно размещению в молекуле He_2 (см. рис. 4.22), когда равное число электронов на $\sigma 1s$ - и $\sigma^* 1s$ -МО приводит к отсутствию связи. Можно считать и здесь, что эти МО не вносят вклада в энергию связи молекулы и электроны, «прописанные» на этих орбиталях, сохраняют в молекуле характер атомных К-электронов, принадлежат попарно соответствующим ядрам (К-остов). Этому отвечает запись конфигурации в виде

$\text{Li}_2[\text{KK}(\sigma 2s)^2]$, из которой видно, что связь обусловлена парой электронов, находящихся на связывающей $\sigma 2s$ -орбитали. Точный квантовомеханический расчет действительно показывает, что $\sigma 1s$ - и $\sigma^* 1s$ -орбитали имеют вид, близкий к виду двух АО, каждая из которых сосредоточена в основном вокруг одного из двух ядер. Молекула Li_2 диамагнитна (спины электронов спарены) (см. рис. 4.23).

В традиционном представлении химиков ординарная ковалентная связь, обозначаемая валентным штрихом, образуется парой электронов. В методе МО связь сопоставляется с избыточной парой «связывающих» электронов, как в молекуле Li_2 . С этой точки зрения связь в Li_2 ординарная, как и в H_2 . Энергия диссоциации $E_0(\text{Li})=1,026$ эВ намного меньше энергии диссоциации молекулы H_2 , а межъядерное расстояние весьма велико: $2,672 \cdot 10^{-10}$ м. Это объясняется наличием в Li_2 остова K -электронов, экранирующего небольшой суммарный заряд ядер от электронов на $\sigma 2s$ -МО, взаимным отталкиванием электронов остова и их отталкиванием от электронов связывающей $\sigma 2s$ -МО. Последнее отталкивательное действие весьма существенно.

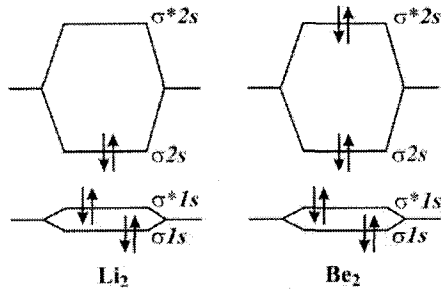


Рис. 4.23. Схема заполнения МО молекул Li_2 и Be_2 .

Молекула Be_2 . Электронная конфигурация молекулы $\text{Be}_2[\text{KK}(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2]$. Здесь, как и в молекуле He_2 , одинаковое число электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях (см. рис. 4.23). Связь не должна образоваться. Действительно, стабильная молекула Be_2 не наблюдалась.

Молекула B_2 . $[\text{Be}_2](\pi 2p_x = \pi 2p_y)^2$. В молекуле B_2 на 2 электрона больше, чем в гипотетической молекуле Be_2 , и ими начинается заполнение π -орбиталей. Так как π -орбитали дважды вырождены (π_x - и π_y -орбитали имеют одинаковую энергию), то согласно правилу Гунда электроны располагаются по одному на π_x - и π_y -орбиталях так, что спин всех электронов молекулы приобретает максимальное значение ($S = 1$).

Наивысшее значение спина для вырожденных орбиталей указывает на наиболее стабильный терм. В молекуле B_2 таким образом оказывается два неспаренных электрона, она служит примером бирадикала. Избыток в два связывающих электрона позволяет рассматривать связь в B_2 как ординарную, чему вполне отвечают энергия диссоциации $E_0(\text{B}_2) = 2,9$ эВ и межъядерное расстояние $1,590 \cdot 10^{-10}$ м ($1,590 \text{ \AA}$) (рис. 4.24).

Молекула C_2 . $[\text{Be}_2](\pi 2p_x = \pi 2p_y)^4$. Связывающие π -орбитали предельно заполнены. Молекула диамагнитна. Избыток в две пары связывающих электронов отвечает понятию двойной связи, что должно вести к ее упрочнению по сравнению со связью в молекуле B_2 . Двойную связь в C_2 характеризуют высокая энергия диссоциации $E_0(\text{C}_2) = 6,17$ эВ и короткое межъядерное расстояние $R_0(\text{C}_2) = 1,241 \cdot 10^{-10}$ м ($1,241 \text{ \AA}$).

Таблица 4.2. Электронные конфигурации и молекулярные характеристики двухатомных молекул, образованных элементами 1-го и 2-го периодов

Молекула	Число электронов	Электронная конфигурация	Число электронов на связывающих орбиталях	Число электронов на разрыхляющих орбиталях	Избыток связывающих электронов	$n - 2$	E_0 , эВ	R_0 , Å	Терм	Магнитные свойства	Примечание
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
H_2^+	1	$\sigma 1s$	1	0	1	1/2	2,65	1,06	$^2\Sigma_g^+$	Парам.	-
H_2	2	$(\sigma 1s)^2$	2	0	2	1	4,478	0,74	$^1\Sigma_g^+$	Диам.	Полное заполнение орбиталей – синглетный терм
H_2^*	2	$(\sigma 1s)(\sigma^* 1s)$	1	1	0	0	-	-	$^3\Sigma_u^-$	-	Отталкивательное состояние
He_2	4	$(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2$	2	2	0	0	-	-	-	-	Молекула не образуется
He_2^+	3	$(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)$	2	1	1	1/2	2,385	1,080	$^2\Sigma_u^-$	-	«
Li_2	6	$[\text{KK}](\sigma 2s)^2$	2	0	2	1	1,026	2,672	-	Диам.	Ординарная связь слабая; отталкивание электронов остова
Be_2	8	$[\text{KK}](\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2$	2	2	0	0	-	-	-	-	Связь не образуется
B_2	10	$[\text{Be}_2](\pi 2p_x = \pi 2p_y)^2$	2 [#]	0	2	1	2,9	1,590	$^3\Sigma_g^-$	Парам.	Ординарная связь
C_2	12	$[\text{Be}_2](\pi 2p_x = \pi 2p_y)^4$	4	0	4	2	6,17	1,2431	$^1\Sigma_g^+$	Диам.	Двойная связь
N_2	14	$[\text{Be}_2](\pi 2p_x = \pi 2p_y)^4(\sigma 2p_z)^2$	6	0	6	3	9,759	1,097632	$^1\Sigma_g^+$	Диам.	Тройная связь
N_2^+	13	$[\text{Be}_2](\pi 2p_x = \pi 2p_y)^4(\sigma 2p_z)^1$	5	0	5	5/2	8,734	1,116	-	Диам.	Тройная связь

Продолжение табл. 4.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
O_2	16	$[Be_2](\sigma^2 2p_z)^2 (\pi^2 2p_x = \pi^2 2p_y)^4 (\pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y)^2$	6	2	4	2	5,116	1,20735	$^3\Sigma_g^-$	Парам.	Двойная связь
O_2^+	15	$[Be_2](\sigma^2 2p_z)^2 (\pi^2 2p_x = \pi^2 2p_y)^4 (\pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y)^1$	6	1	5	5/2	6,662	1,1161	$^2\Pi_g$	«	Кратность связи 5/2
O_2^-	15	$[Be_2](\sigma^2 2p_z)^2 (\pi^2 2p_x = \pi^2 2p_y)^4 (\pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y)^3$	6	3	3	3/2	4,080	1,3410	$^2\Pi_g$	«	Кратность связи 3/2
O_2^{2-}	15	$[Be_2](\sigma^2 2p_z)^2 (\pi^2 2p_x = \pi^2 2p_y)^4 (\pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y)^4$	6	4	2	1/2	1,4900	1,4900	$^2\Pi_g$	«	Кратность связи 1/2
F_2	18	$[Be_2](\sigma^2 2p_z)^3 (\pi^2 2p_x = \pi^2 2p_y)^4 (\pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y)^1$	6	4	2	1	1,604	1,41647	$^1\Sigma_g$	Диаг.	Ординарная связь
F_2^+	17	$[Be_2](\sigma^2 2p_z)^3 (\pi^2 2p_x = \pi^2 2p_y)^4 (\pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y)^2$	6	3	3	3/2	3,31	1,326	-	-	«
Ne_2	20	$[Be_2](\sigma^2 2p_z)^3 (\pi^2 2p_x = \pi^2 2p_y)^4 (\pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y)^3 (\sigma^* 2p_z)^2$	6	6	0	0	-	-	-	-	Молекула не образуется

* Здесь и ниже учитываются электроны над полностью заполненными $\sigma^* 2s$ -орбиталями.

Строение молекул

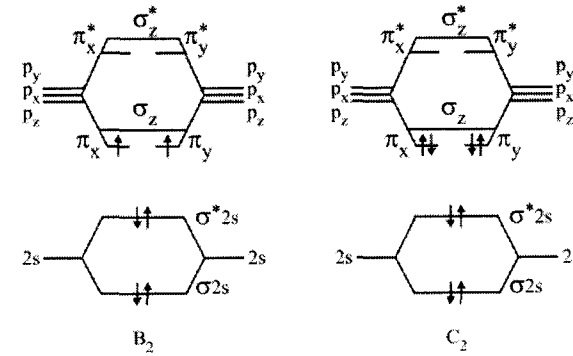


Рис. 4.24. Схема заполнения МО молекул B_2 и C_2 (орбитали $\sigma^* 1s$ и $\sigma^* 1s$ опущены).

Молекула N_2 . $[Be_2](\pi^2 2p_x = \pi^2 2p_y)^4 (\sigma^2 2p_z)^2$. Все 14 электронов молекулы азота спарены, и молекула N_2 диамагнитна, что подтверждает эксперимент; избыток в шесть связывающих электронов соответствует представлению о тройной связи. Молекула N_2 поэтому наиболее стабильна из всех гомонуклеарных двухатомных молекул:

$E_0(N_2) = 9,759$ эВ и $R_0(N_2) = 1,098$ Å. Тройная связь в N_2 образована тремя парами электронов, занимающими МО разной симметрии: σ -типа (одна пара) и π -типа (две пары). Ее можно условно рассматривать как наложение неравноценных одной σ - и двух π -связей и обозначить символом $\sigma^2 \pi^4$. Суммарное электронное облако связи имеет цилиндрическую симметрию относительно межъядерной оси. Высокая стабильность молекулы азота обусловлена не только тройной связью, но и тем, что от высшей заполненной до низшей свободной орбитали расстояние велико, и возбуждение молекулы, ослабляющее связь, требует затраты весьма большой энергии.

Молекулярный ион N_2^+ . $[Be_2](\pi^2 2p_x = \pi^2 2p_y)^4 (\sigma^2 2p_z)^1$. Удаление одного электрона с σ -орбитали молекулы N_2 приводит к образованию ион-радикала N_2^+ . Уменьшение числа связывающих электронов снижает прочность химической связи по сравнению с молекулой азота $E_0(N_2^+) = 8,734$ эВ и $R_0(N_2^+) = 1,116$ Å.

При переходе к молекулам с более высоким зарядом ядер изменяется взаимное расположение энергетических уровней $\pi^2 2p_x = \pi^2 2p_y$ и $\sigma^2 2p_z$.

Молекула O_2 . $[Be_2](\sigma^2 2p_z)^2 (\pi^2 2p_x = \pi^2 2p_y)^4 (\pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y)^2$. Последние два из шестнадцати электронов размещаются по одному на каждой из вырожденных разрыхляющих $\pi^* 2p_x$ - и $\pi^* 2p_y$ -орбиталей согласно правилу Гунда. Молекула O_2 – бирадикал. Наличие двух неспаренных электронов в молекуле обуславливает ее парамагнетизм – факт, которому только теория МО смогла дать объяснение. До этой теории считали все электроны в молекуле O_2 спаренными. В молекуле O_2 избыток связывающих электронов составляет всего две пары, двойная связь должна быть менее прочной, чем тройная в молекуле N_2 . Энергия диссоциации молекулы кислорода $E_0(O_2) = 5,116$ эВ и межъядерное расстояние $R_0(O_2) = 1,207 \cdot 10^{-10}$ м (1,207 Å) отвечают представлениям о двойной связи. Параметры молекулы O_2 (E_0 и R_0) очень близки к параметрам также двосвязной C_2 . Двойную связь в O_2 можно рассматривать как две связи σ и π , отличающиеся по симметрии орбиталей и поэтому неравноценные. Ее можно обозначить как $\sigma^2 \pi^2$.

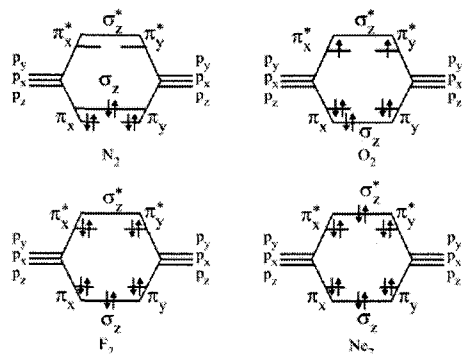


Рис. 4.25. Схемы заполнения МО молекул N_2 , O_2 , F_2 , Ne_2 (орбитали $\sigma 1s$, $\sigma^* 1s$, $\sigma 2s$ и $\sigma^* 2s$ опущены).

Молекулярный ион O_2^+ . $[Be_2](\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x = \pi 2p_y)^4(\pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y)^1$. Ион-радикал O_2^+ образуется при удалении одного электрона из молекулы O_2 , причем число электронов на разрыхляющих орбиталях уменьшается. Поэтому ион прочнее молекулы O_2 : $E_0(O_2^+) = 6,662$ эВ, $R_0(O_2^+) = 1,1161 \cdot 10^{-10}$ м). Формально кратность связи здесь может рассматриваться как 2,5, так как избыток связывающих электронов равен пяти.

Молекулярный ион O_2^- . $[Be_2](\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x = \pi 2p_y)^4(\pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y)^3$. Отрицательный ион-радикал O_2^- образуется присоединением к молекуле O_2 электрона. Последний поступает на высшую неполностью занятую разрыхляющую π^* -орбиталь, в результате чего ион оказывается менее стабильным, чем молекула O_2 , энергия диссоциации понижается до $E_0(O_2^-) = 4,08$ эВ, а расстояние возрастает до $R_0(O_2^-) = 1,341 \cdot 10^{-10}$ м (1,341 Å). Формально кратность связи равна 1,5.

Молекулярный ион O_2^{2-} . $[Be_2](\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x = \pi 2p_y)^4(\pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y)^4$. Здесь избыток связывающих электронов упал до одной пары, ординарная σ -связь характеризуется еще более низкой энергией диссоциации и возросшим межъядерным расстоянием $R_0(O_2^{2-}) = 1,49$ Å.

Молекула F_2 . $[Be_2](\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x = \pi 2p_y)^4(\pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y)^4$. Избыток связывающих электронов составляет всего одну пару, и представление об ординарной связи согласуется с невысокой энергией диссоциации $E_0(F_2) = 1,604$ эВ и $R_0(F_2) = 1,416 \cdot 10^{-10}$ м (1,416 Å). Отсутствие неспаренных электронов обуславливает диамагнетизм молекулы F_2 .

Молекулярный ион F_2^+ . $[Be_2](\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x = \pi 2p_y)^4(\pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y)^3$. Удаление одного электрона с разрыхляющей π^* -МО молекулы F_2 стабилизирует электронную структуру. Формально полуторная связь в ионе F_2^+ характеризуется более высокой, чем во F_2 , энергией диссоциации и более коротким межъядерным расстоянием: $E_0(F_2^+) = 3,31$ эВ и $R_0(F_2^+) = 1,326 \cdot 10^{-10}$ м (1,326 Å).

Система Ne_2 . $[Be_2](\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x = \pi 2p_y)^4(\pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y)^4(\sigma^* 2p_z)^2$. Два атома Ne в основном состоянии не могут образовать молекулу Ne_2 , поскольку число связывающих и разрыхляющих электронов в такой молекуле было бы одинаково. Нет никаких экспериментальных указаний на существование молекулы Ne_2 в обычных условиях.

Подводя итоги, следует отметить, что немонокотное изменение прочности связи в ряду двухатомных молекул $Li_2 \rightarrow F_2$ не является хаотическим, а закономерно связано с

электронной структурой молекул. Энергии диссоциации и межъядерные расстояния изменяются в той же последовательности, что и избыток связывающих электронов в системе (рис. 4.26). Понятие об ординарной, двойной и тройной связи, сложившееся в химии, отражает существование избытка в одну, две и три пары связывающих электронов. Такова σ^2 -связь во F_2 , $\sigma^2\pi^2$ - в O_2 и $\sigma^2\pi^4$ - в N_2 . Вместе с тем, могут существовать связи, не укладывающиеся в понятие целочисленных, такие как в H_2^+ , F_2^+ , O_2^- и др., обусловленные наличием нечетного числа избыточных связывающих электронов. Парамагнетизм молекул кислорода и бора полностью объясняется теорией МО на основе правила Гунда.

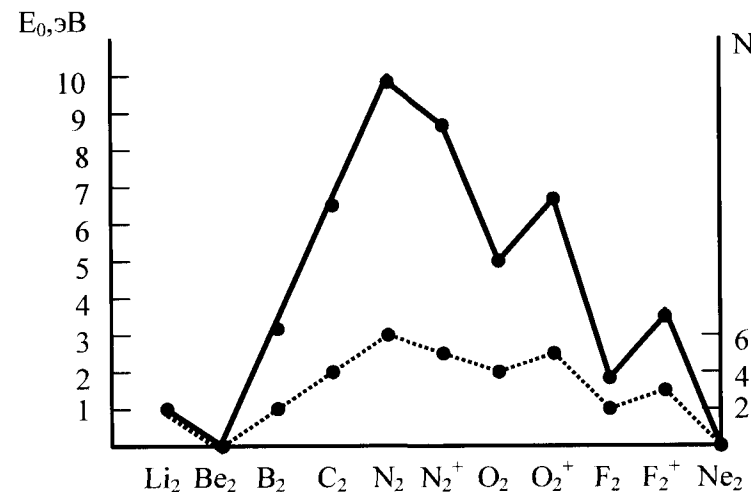


Рис. 4.26. Сопоставление энергии диссоциации (D_0 – сплошная линия) и избытка связывающих электронов (N – пунктирная линия) в двухатомных молекулах второго периода.

Выполненный анализ показывает, насколько хорошим приближением к реальности служит описание электронной структуры молекул в методе МО ЛКАО, и это вселяет уверенность в возможности использования этого метода и для более сложных молекул, содержащих и большее число электронов, и большее число ядер.

Вместе с тем не следует забывать об упрощенности излагаемого здесь приближения метода МО ЛКАО. Имеется ряд опытных данных, необъяснимых в его рамках без учета таких факторов, как отталкивание между электронами. Например, при отрыве электрона с единственной связывающей орбитали молекулы Li_2 возникает ион Li_2^+ , более прочный, чем молекула: $E_0(Li_2^+) = 1,63$ эВ. В этом случае сильно уменьшается отталкивание между электронным зарядом 2σ -орбитали (он стал вдвое меньше) и зарядом остова молекулы. Это стабилизирует систему, несмотря на потерю одного связывающего электрона. Аналогично имеем $E_0(Na_2^+) = 0,976$ эВ $>$ $E_0(Na_2) = 0,74$ эВ. Точный квантово-механический расчет энергии молекулы Li_2 и иона Li_2^+ показывает в согласии с опытом, что ион Li_2^+ более стабилен, чем молекула Li_2 .

4.12. Гетеронуклеарные двухатомные молекулы в методе МО

Гетеронуклеарными называются молекулы, содержащие ядра атомов разных элементов, например CO, NO, HF, LiF и др. Для гетеронуклеарных двухатомных молекул с ядрами близкими по величине заряда, приближенное представление об их электронной структуре можно получить, используя систему МО изоэлектронных гомонуклеарных молекул, под которыми понимают молекулы, имеющие равное число электронов. Например, молекулы CO и N₂ изоэлектронны. Размещая 14 электронов молекулы CO на МО, соответствующих 14-электронной молекуле N₂, получим конфигурацию

$$\text{CO } [(\sigma 1s_o)^2 (\sigma^* 1s_c)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi_x = \pi_y)^4 (\sigma 2p_z)^2].$$

Отсюда следует, что в молекуле CO существует тройная связь. Такое представление отвечает очень высокой энергии диссоциации $E_0(\text{CO}) = 11,11$ эВ (это максимальное значение энергии диссоциации, наблюдаемое для двухатомных молекул) и весьма малому межъядерному расстоянию $R_0(\text{CO}) = 1,128$ Å. Обе эти молекулярные константы близки к константам для молекулы N₂.

Известны и детально изучены комплексы соединений тяжелых переходных металлов с молекулярным азотом N₂, которые близки по строению к комплексам с оксидом углерода. Однако аналогия в электронной структуре изоэлектронных молекул далеко не полная и не может объяснить различие в свойствах химически неактивной молекулы N₂ и молекулы CO, активно связываемой гемоглобином, легко образующей газообразные карбонилы металлов, активного восстановителя металлов из руд. Указанные особенности становятся понятными при детальном анализе всех орбиталей молекулы.

Рассмотрим электронное строение молекулы CO. Электронные конфигурации атомов: C [1s²2s²2p²] и O [1s²2s²2p⁴]. Ядра атомов C и O имеют неодинаковые заряды (6 и 8). Эффективные заряды, по Слэтеру, также неодинаковы: $Z^*(\text{C}) = 3,25$ и $Z^*(\text{O}) = 4,55$. Поэтому соответствующие квантовые уровни атома кислорода лежат ниже, чем в атоме углерода. Поскольку в гетеронуклеарных молекулах в формировании одной МО участвуют атомные функции различных состояний, например 2s углерода и 2p кислорода, то прежняя генетическая схема записи конфигурации невозможна и орбитали просто нумеруются по порядку. Так, электронная конфигурация молекулы CO записывается в виде

$$\text{CO } [1\sigma_n^2 2\sigma_n^2 3\sigma_n^2 4\sigma^2 1\pi_x^2 = 1\pi_y^2 5\sigma_n^2], \quad \text{терм } {}^1\Sigma^+.$$

Как видно из рис. 4.27, орбитали К-слоя $1\sigma_n$ и $2\sigma_n$ имеют почти ту же энергию, что в атоме, так же как и низколежащая орбиталь $3\sigma_n$. Индекс «n» указывает на несвязывающий характер орбиталей. Далее следуют связывающие орбитали 4σ , $1\pi_x = 1\pi_y$ и несвязывающая орбиталь $5\sigma_n$, напоминающая $2p_z$ -орбиталь атома углерода. Перечисленные семь орбиталей заполнены 14 электронами молекулы CO. Разрыхляющие орбитали $2\pi_x^* = 2\pi_y^*$ и $6\sigma^*$ свободны.

И при таком рассмотрении связь оказывается тройной за счет $4\sigma^2 1\pi^4$ электронов. Однако в отличие от молекулы N₂ верхняя занятая $5\sigma_n^2$ -орбиталь – несвязывающая. Электронная пара на такой орбитали называется неподеленной или уединенной парой на углероде, что подчеркивает ее атомный характер. В отличие от неподеленной пары на

атоме кислорода (несвязывающая $3\sigma_n$ -орбиталь), лежащей очень низко и поэтому нереакционноспособной, неподеленная пара $5\sigma_n^2$ на углероде играет большую роль в химии CO. Она находится на орбитали, вытянутой в сторону, противоположную атому кислорода, и самой высокой по энергии из всех МО. Благодаря этому молекула CO является хорошим донором электронов. Незанятые орбитали молекулы CO, а именно $2\pi_x^* = 2\pi_y^*$, – разрыхляющие; они играют важную роль при образовании карбонил переходных металлов.

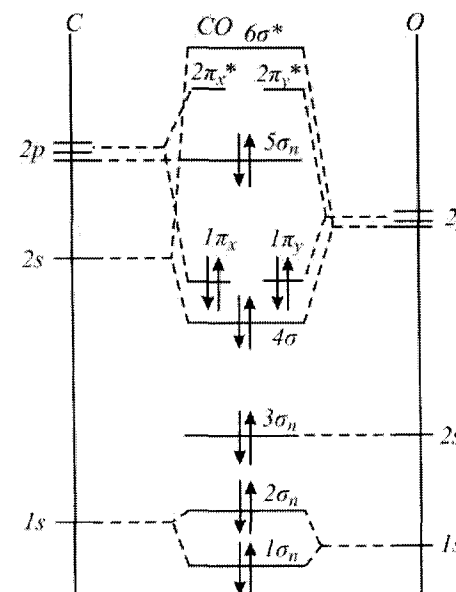


Рис. 4.27. Схема образования МО молекулы CO.

Примером гетеронуклеарных двухатомных молекул с ядрами, сильно отличающимися по величине эффективного заряда, могут служить молекулы гидридов. Рассмотрим молекулу HF. Электронные конфигурации атомов: H [1s], F [1s²2s²2p⁵]. Потенциалы ионизации ПИ(H) = 13,599 эВ и ПИ(F) = 17,423 эВ близки, вследствие чего молекулярная σ -орбиталь может быть представлена как линейная комбинация 1s-орбитали атома водорода и $2p_z$ -орбитали атома фтора, имеющих одинаковые свойства симметрии относительно оси молекулы. Одноэлектронные энергии орбиталей 2s и 1s атома фтора, согласно Слэтеру, равны 40 и 700 эВ соответственно. Поэтому, пренебрегая небольшой гибридизацией за счет 2s-орбитали, можно считать, что все электроны, кроме $2p_z$, сохраняют свой атомный характер: 1s- и 2s-орбитали не комбинируют с 1s-орбиталью атома водорода вследствие большого отличия от нее по энергии, а $2p_x$ - и $2p_y$ -АО – вследствие отличия от нее по симметрии относительно оси молекулы. Основной вклад в химическую связь в молекуле HF вносит пара электронов на σ -связывающей молекулярной орбитали. Состояние электронов на этой орбитали в приближении МО ЛКАО описывается волновой функцией

$$\psi_{\text{HF}} = c_1 \chi_{1s(\text{H})} + c_2 \chi_{2p_z(\text{F})}.$$

Остальные МО – несвязывающие.

Электронная конфигурация молекулы может быть записана в виде

$$\text{HF} \left[(1s_F)^2 (2s_F)^2 (\sigma)^2 (2p_{xF} = 2p_{yF})^2 \right]$$

или

$$\text{HF} \left[(1\sigma_n)^2 (2\sigma_n)^2 (3\sigma)^2 (1\pi_{xn} = 1\pi_{yn})^4 \right], \quad \text{терм } {}^1\Sigma^+$$

Схема МО молекулы HF приведена на рис. 4.28.

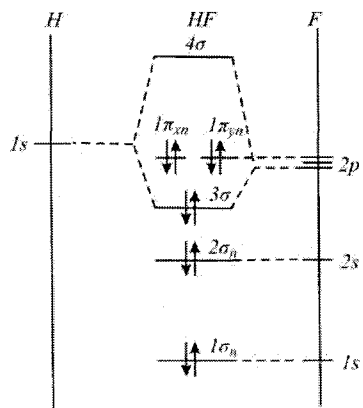


Рис. 4.28. Схема образования МО молекулы HF.

4.13. Полярность химической связи

На примере двух рассмотренных гетеронуклеарных двухатомных молекул видна особенность, характерная для всех подобных молекул: электронная плотность в них распределена несимметрично относительно ядер. Особенно сильно это заметно в молекуле HF. Не только несвязывающие молекулярные орбитали $1\sigma_n$, $2\sigma_n$ и $1\pi_n$ практически целиком сосредоточены вокруг атома фтора, но и на связывающей σ -орбитали электронная плотность, благодаря большому различию в эффективных зарядах ядер водорода (1) и фтора (5,20), смещена в сторону последнего. Вследствие этого электрические центры положительных и отрицательных зарядов электронов не совпадают и в молекуле возникает электрический диполь. Такую химическую связь называют полярной.

Для молекулы HF весьма точные квантовохимические расчеты показывают, что электронный заряд, обусловленный двумя электронами на σ -связывающей молекулярной орбитали, распределен неравномерно между обоими ядрами, происходит частичный перенос электронного заряда от ядра водорода к ядру фтора. Электронный заряд вокруг ядра фтора увеличивается приблизительно на 0,27 ат. ед. по сравнению с электронным зарядом изолированного атома фтора, а заряд вокруг атома водорода уменьшается на такую же величину по сравнению с электронным зарядом атома водорода, не входящим в состав молекулы. Ядра становятся центрами отрицательного (F) и положительного (H) зарядов в молекуле, молекула в целом образует диполь. Используя формулу $\mu = ql$ и принимая $q = 0,27$ ат. ед. ($1 \text{ ат. ед.} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$) и $l = R_0(\text{HF}) = 0,917 \cdot 10^{-10} (0,917 \text{ \AA})$, получим $\mu = 3,97 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м} (1,19 \text{ Д})$. Это составляет несколько более половины наблюдаемой величины дипольного момента. Остальная часть дипольного момента связана с нарушением локальной симметрии электронного облака несвязывающих МО; последние сохраняют несвязывающий характер. В атоме ядро – центр электронного облака, но в молекуле возникает частичная гибридизация несвязывающих орбиталей, и ядро атома фтора более не служит центром для орбитали, она несколько смещена в

сторону, противоположную ядру атома водорода; это местное (локальное) нарушение симметрии облака несвязывающих электронов создает диполь, направленный так же, как диполь на связывающей орбитали; результирующий дипольный момент в $5,80 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м} (1,76 \text{ Д})$ наблюдается на эксперименте.

Вопрос о полярности молекул имеет большое значение, так как с ней связано взаимодействие между молекулами, а значит, их поведение в растворах и кристаллах, поверхностные явления, адсорбция, сжижение газов и другие процессы. Весьма важно также, что интенсивность спектральных линий и полос во многом зависят от полярности химической связи. В используемом приближении МО ЛКАО полярность ковалентной химической связи отражается в различии коэффициентов при атомных волновых функциях в выражении для молекулярной орбитали:

$$\psi = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2. \quad (4.83)$$

В этом приближении коэффициенты c_1 и c_2 дают представление о несимметричном распределении электронной плотности на орбитали. Когда орбиталь заселена одним электроном с зарядом e , плотность электронного облака в произвольной точке равна $e|\psi|^2$, где ψ – нормированная волновая функция. Полный заряд на орбитали равен

$$e = \int e|\psi|^2 d\tau = e \int |\psi|^2 d\tau. \quad (4.84)$$

Так как χ_1 и χ_2 – нормированные атомные функции, то

$$\int |\psi|^2 d\tau = c_1^2 \int \chi_1^2 d\tau + c_2^2 \int \chi_2^2 d\tau + 2c_1 c_2 \int \chi_1 \chi_2 d\tau = c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S. \quad (4.85)$$

Пренебрегая интегралом перекрытия S , имеем

$$\int |\psi|^2 d\tau = c_1^2 + c_2^2 = 1. \quad (4.86)$$

Подставив значение (4.85) в (4.83), получим

$$e = e(c_1^2 + c_2^2) = e c_1^2 + e c_2^2. \quad (4.87)$$

Таким образом, электронный заряд на орбитали можно представить состоящим из двух частей $e c_1^2$ и $e c_2^2$, относящихся как $c_1^2 : c_2^2$ и сосредоточенных соответственно около ядер A и B . Величина c_i^2 характеризует долю общего заряда в области i -го ядра $c_1^2 + c_2^2 = 1$. Не следует забывать, однако, что это грубое приближение, в действительности существует единое электронное облако, окружающее ядра.

Если $c_1^2 = c_2^2$, то распределение электронного облака относительно двух ядер симметрично. Такая неполярная чисто ковалентная связь существует в гомонуклеарных двухатомных молекулах H_2 , O_2 и т.п. Если $c_1^2 \neq c_2^2 \neq 0,5$, то электронный заряд распределен несимметрично относительно обоих ядер и возникает полярная ковалентная связь (гетеронуклеарные молекулы, в частности CO и HF). Все двухатомные гетеронуклеарные молекулы характеризуются отличным от нуля дипольным моментом. В пределе при очень высокой полярности $c_1 \rightarrow 0$ и $c_2 \rightarrow 1$ электронный заряд орбитали уже не распределен между двумя ядрами, а сосредоточен практически целиком в области

одного ядра как, например, в молекуле NaF. Это так называемая ионная связь. В данном случае связывающая орбиталь практически мало отличается от атомной орбитали фтора χ_F т.е. $[\psi_\sigma \cong \chi_F]$. Волновая функция, приближенно описывающая два электрона, обеспечивающих связь в молекуле NaF,

$$\psi_{NaF} = \chi_F(1)\chi_F(2)$$

свидетельствует о том, что оба они движутся в поле ядра атома фтора. Благодаря этому вокруг ядра атома фтора сосредотачивается избыточный электрический заряд, практически равный единице; в то же время в силу электронейтральности молекулы ядро атома натрия оказывается центром равного по величине положительного заряда. Приближенно это положение может быть описано электростатической теорией ионной связи как перенос электрона от атома натрия к атому фтора с образованием ионов Na^+ и F^- , удерживаемых в молекуле электростатическими силами притяжения. В этом смысле предельное состояние связи при очень высокой полярности может быть названо ионной связью. В природе встречаются химические связи разной степени полярности, от неполярных до ионных. Поэтому желательно располагать количественной мерой полярности (мерой ионности) связи.

Непосредственно полярность связи в двухатомных молекулах характеризуется электрическим дипольным моментом. У чисто ковалентных молекул с одинаковыми ядрами $\mu = 0$, у молекул галогенидов щелочных металлов («ионных молекул») дипольные моменты достигают $(30 - 40) \cdot 10^{-30}$ Кл·м (10 – 12 Д), дипольные моменты $(1,5 - 3,0) \cdot 10^{-30}$ (0,5 – 1 Д) указывают на умеренную полярность связи. Однако сама по себе величина μ еще не говорит о величине зарядов, возникающих на атомах, и, следовательно, о степени ионности связи, так как μ зависит и от заряда связи, и от межъядерного расстояния. Более удобной мерой полярности связи может служить так называемый критерий Полинга:

$$i = \mu / (eR_0),$$

выражаемый через экспериментально определяемый дипольный момент и равновесное расстояние молекул. Для идеальной ионной молекулы расстояние между центрами ионов R_0 и есть длина диполя; отсюда дипольный момент равен eR_0 и, следовательно, степень ионности связи в этом случае равна единице. Для чисто ковалентной связи $\mu = 0$ и степень ионности связи равна нулю. Для полярных связей величина i принимает различные промежуточные значения между нулем и единицей.

Соотношение $i = \mu / eR_0$ для молекул, образованных атомами одного периода, тем выше, чем дальше расположены атомы друг от друга в периодической системе. Наиболее высокая полярность достигается у галогенидов щелочных металлов, но и здесь согласно критерию Полинга полное разделение зарядов не достигается, величина i все же меньше единицы. Для молекулы HF по этому критерию $i = 0,4$. Для оценки степени ионности предложены и другие критерии, в частности критерий Горди, основанный на измерении констант ядерной квадрупольной связи.

Для определения степени полярности связи используют также метод рентгеноэлектронной спектроскопии, при помощи которого измеряют энергию связи основных электронов с ядром атома в молекуле. По изменению этой величины в ряду соединений одного элемента можно судить об изменении эффективного заряда на атоме и полярности связи.

Следует отметить, что не существует строгого физического определения «степени ионности» химической связи. Если в идеальной ионной молекуле центры положительного и отрицательного зарядов сосредоточены на ионах, то в реальной полярной молекуле не существует отдельных атомов. Наблюдаемые свойства (дипольный и квадрупольный моменты, сдвиги в спектрах и т.д.) отражают асимметрию распределения электронной плотности в молекуле в целом, и определение по ним эффективных зарядов на атомах и степени ионности связи имеет условный характер. Поэтому только как условные характеристики отклонения связи от чисто ковалентной или идеальной ионной связи должны рассматриваться различные критерии «ионности» (Полинг, Горди и др.). Однако эти критерии полезны при сравнительном анализе полярности связи в молекулах и кристаллах.

4.14. Насыщаемость химической связи

Одним из важных свойств химической ковалентной связи является ее насыщаемость. Так, из атомов водорода может образоваться молекула H_2 , но не H_3 или H_4 . Причина насыщаемости химической связи в самой природе атомов или молекул как многоэлектронных систем, подчиняющихся принципу Паули. Если две молекулы H_2 в основном состоянии оказываются очень близко друг к другу, между ними возникают силы отталкивания: два электрона первой молекулы на орбитали $\sigma 1s$ и два электрона второй молекулы на такой же $\sigma 1s$ -орбитали оказываются в одной области пространства; но так как в области $\sigma 1s$ -орбитали может находиться не более двух электронов с антипараллельными спинами (запрет Паули), то обе пары электронов двух столкнувшихся молекул будут стремиться отдалиться друг от друга. Электронная плотность в области соприкосновения понизится, и кулоновское отталкивание отделит одну пару ядер от другой. Слияние системы в молекулу H_4 не произойдет. Связь в молекулах H_2 в этом смысле насыщена. Аналогичное состояние возникает при сближении и других молекул, орбитали которых заполнены парами электронов с антипараллельными спинами: при перекрытии МО возникает состояние отталкивания. Иногда силы отталкивания, возникающие при перекрытии заполненных электронных оболочек, называют «силами Паули». Природа их, как и «химических» сил, одна и та же – электрическая.

Однако понятие насыщаемости ковалентной связи нельзя рассматривать как абсолютное. Можно представить себе, что при сближении двух молекул H_2 внешнее воздействие преодолет силы отталкивания и четыре электрона разместятся на двух орбиталях, охватывающих все четыре ядра водорода. Очевидно, два из этих электронов должны будут подняться на орбиталь более высокую, чем они занимали в молекулах H_2 , и это будет сопряжено с большой затратой энергии за счет внешних сил. Квантовомеханический расчет показывает, что энергия частицы H_4 будет на 523 кДж превышать энергию двух молекул H_2 . Если извне не сообщить такую энергию на то, чтобы преодолеть силы отталкивания и перевести электроны на высшие орбитали системы H_4 , то последняя не образуется. Если же извне сообщить энергию для образования H_4 , то такая система, будучи предоставлена самой себе, окажется неустойчивой по отношению к распаду на две молекулы H_2 (рис. 4.29).

Таким образом, насыщаемость – понятие относительное, оно связано с тем, насколько низко лежат молекулярные орбитали, на которые должны переходить электроны сливающихся молекул. Если энергия этих орбиталей достаточно низка, то молекулы, которые принято считать валентно насыщенными, образуют весьма устойчивые соединения с другими молекулами или атомами.

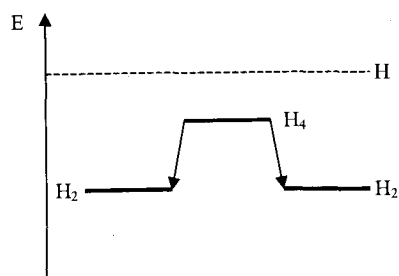


Рис. 4.29. Уровни энергии двух молекул H_2 и гипотетической молекулы H_4 .

4.15. Донорно-акцепторная связь

Особый интерес вызывает образование соединений между молекулами, одна из которых имеет низколежащую свободную МО, а другая – несвязывающую орбиталь атомного типа, заполненную двумя электронами. Перекрывание этих двух МО приводит к образованию новых двух МО, общих для всей системы, и к возникновению устойчивых химических соединений (рис. 4.30). Образующаяся таким образом связь называется донорно-акцепторной связью. Молекула с низколежащей свободной орбиталью называется акцептором электронов, а имеющая пару электронов на несвязывающей МО – донором.

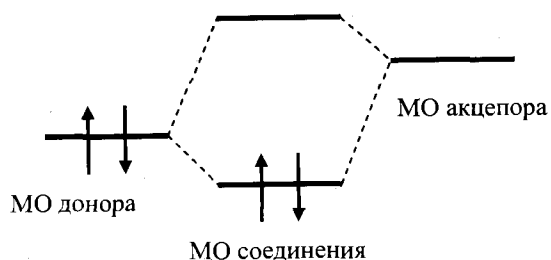


Рис. 4.30. Молекулярные орбитали донора, акцептора и донорно-акцепторного соединения.

Примером донорно-акцепторного механизма образования химической связи в двухатомных молекулах может служить образование молекулярного иона HeH^+ из атома He и иона H^+ . Атом гелия имеет два электрона на $1s$ -орбитали с энергией $\sim -24,6$ эВ (ПИ = 24,6 эВ). Его рассматривают как типичный инертный атом с заполненной оболочкой. У иона H^+ имеется свободная $1s$ -орбиталь с энергией $-13,6$ эВ. При контакте атома He с ионом H^+ возникает частица HeH^+ – ион, σ -МО которого можно представить как линейную комбинацию $1s$ -орбиталей атома He и H^+ :

$$\psi = c_1 1s(He) + c_2 1s(H).$$

Электроны атома He переходят на эту орбиталь, более близкую по энергии к АО(He), чем к АО(H^+). Атом He – донор, ион H^+ – акцептор. По своей природе связь здесь ничем не отличается от ковалентной связи: молекулярная орбиталь охватывает оба ядра He и H . Но в отличие от молекулы H_2 , где ковалентную связь осуществляют два электрона, в ионе HeH^+ два электрона связи предоставлены одним атомом. Таким образом, правильнее говорить о донорно-акцепторном механизме образования ковалентной связи, а не о донорно-акцепторной связи, как принято обычно. Связь эта всегда имеет определенную

полярность, так как на доноре возникает положительный, а на акцепторе – отрицательный заряд из-за сдвига электронов от донора к акцептору. Донорно-акцепторный механизм широко распространен в реакциях комплексообразования с участием двухатомных и многоатомных молекул. Из рассмотренных молекул донором может быть, например, молекула CO . Из многоатомных молекул донорами могут быть молекулы NH_3 , H_2O и др., у которых имеются несвязывающие МО, заполненные парой электронов.

Акцепторами, как правило выступают молекулы, имеющие низко расположенные свободные МО, например, тригалогениды алюминия, галлия и др. Исследования методом спектроскопии ядерного квадрупольного резонанса показали, что в донорно-акцепторных соединениях, образованных молекулами $GaCl_3$ с донорами $ЭH_x$, перенос заряда усиливается в ряду $H_2O < H_2S < AsH_3 < PH_3$, т.е. он тем значительнее, чем ниже ПИ донора (12,6; 10,47; 10,03; 9,98 эВ соответственно). Особенно сильный перенос заряда в так называемых органических металлах, кристаллах донорно-акцепторных соединений тетрациан-*n*-хинодиметана с тетрафульваленом и его производными, электрическая проводимость которых при 58 К достигает $\sim 9000 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, т.е. сравнима с проводимостью свинца или олова.

4.16. Электроотрицательность элементов

Представим себе, что во взаимодействие вступают атомы A и B и что химическая связь осуществляется за счет смещения электрона от одного атома к другому. Возникает вопрос, какой из этих атомов оттянет на свою оболочку электрон. Допустим, электрон переходит от A к B . Этот процесс связан с выделением энергии $(E_B - I_A)$, где E_B – электронное сродство атома B , I_A – энергия ионизации атома A . При обратном переходе будет выделяться энергия $(E_A - I_B)$. Направление процесса определится максимальным выигрышем энергии, так как выделение энергии стабилизирует систему. Допустим, что фактический переход электрона происходит от атома A к атому B . Это означает, что

$$(E_B - I_A) > (E_A - I_B) \quad (4.88)$$

или

$$(I_B + E_B) > (I_A + E_A). \quad (4.89)$$

Величина $(I + E)/2 = x$ получила название электроотрицательности. Таким образом, электрон переместится к атому того элемента, который имеет большую электроотрицательность. Электроотрицательность характеризует стремление данного атома к присоединению электронов при образовании химической связи. Приведенный способ вычисления электроотрицательности был предложен Малликеном. Его недостаток состоит в том, что электронное сродство известно лишь для атомов немногих элементов.

На рис. 4.31 приведены значения электроотрицательности различных элементов по Полингу, который рекомендовал другой способ их определения. Электроотрицательность фтора в системе Полинга условно принята равной 4. Не совсем обычная форма рис. 4.31 продиктована желанием придать графику облик периодической системы. Как и следовало ожидать, наибольшее значение x имеет фтор, наименьшее цезий; водород занимает промежуточное положение, т.е. при взаимодействии с одними элементами (например, с F) он отдает электроны, при взаимодействии с другими (например, с Rb) приобретает электрон.

Было предложено много (около 20) шкал электроотрицательности, в основу которых положены различные свойства веществ (межъядерные расстояния, энергии

связей и т.д.). Они дают неодинаковые значения x , но важны их разности. Относительные же значения x близки. Качественное совпадение результатов в различных шкалах означает совпадение расположения элементов в ряду электроотрицательностей.

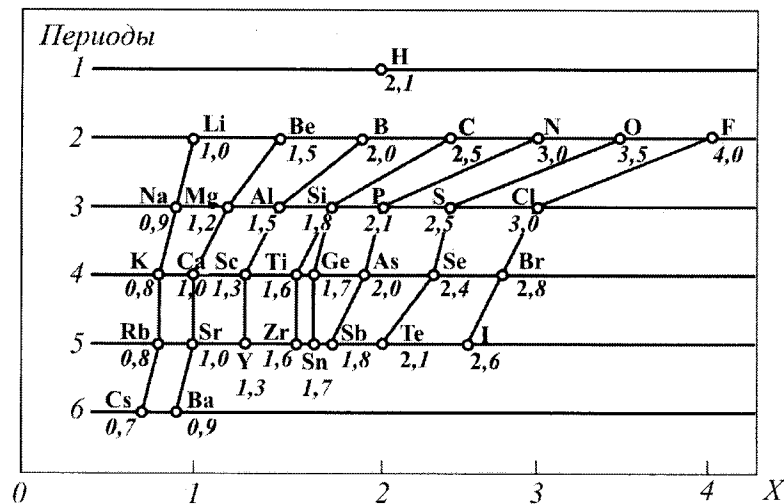


Рис. 4.31. Электроотрицательность элементов по Полингу.

Переход электрона при взаимодействии атомов A и B , резко отличающихся по электроотрицательности, превращает эти атомы в противоположно заряженные ионы:



Возникающее между атомами A и B электростатическое притяжение приводит к образованию молекулы:



(E - энергетический эффект). В результате ионы в молекуле оказываются на расстоянии, на котором притяжение уравнивается отталкиванием (одноименно заряженных электронных оболочек и ядер). Так возникает ионная связь, называемая также гетерополярной или электровалентной. Следовательно, ионная связь отвечает реакции



Превращение атомов главных подгрупп периодической системы в ионы сопровождается преобразованием их электронных оболочек в стабильные электронные оболочки благородных газов. Так, при образовании KF ион K^+ приобретает электронную конфигурацию Ar , ион F^- - Ne . Как будет показано далее, полный переход электронов от одного атома к другому никогда не происходит - 100 %-ной ионной связи не бывает.

Следует обратить внимание на то, что если исключить молекулы, состоящие из одинаковых атомов (а их сравнительно немного), то все остальные ковалентные молекулы характеризуются некоторым (большим или меньшим) смещением электронных пар к одному из атомов, так как электроотрицательности этих атомов различны. Такая связь называется полярной ковалентной. К молекулам с полярной ковалентной связью можно отнести, например, CF_4 , CH_3F и многие другие. Полярную ковалентную связь обозначают

или сдвигом соответствующих пар точек или стрелкой: $Cl \rightarrow F$. Полярностью связи $O \leftarrow H$ объясняются многие свойства воды, в частности электролитическая диссоциация растворенных в ней веществ.

В свете изложенного ионную связь можно рассматривать как предельный случай полярной связи, когда электронная пара (электронные пары) практически полностью смещена, т.е. становится составной частью электронной оболочки одного из атомов.

Количество ковалентных молекул A_2 ограничено числом видов атомов в периодической системе, а симметричных молекул A_n , где $n > 2$, немного; молекул же с чисто ионной связью практически нет. Поэтому в молекулах большинства известных нам соединений (а их сейчас насчитывается более трех миллионов) химическая связь является полярной ковалентной.

4.17. Ионная связь в двухатомных молекулах

4.17.1. Двухатомные ионные молекулы. Химическая связь, образованная атомами, сильно отличающимися по электроотрицательности, приобретает черты так называемой ионной связи, как это имеет место, например, в молекулах галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов (MeX и MeX_2).

Молекулы галогенидов щелочных металлов MeX служат классическим примером ионных молекул. На основе представления об ионах в молекуле можно построить модель для расчета ее свойств. Разные варианты такой ионной модели проверены на молекулах MeX . Наиболее простая модель - модель сферических ионов - объясняет ионную связь исходя из следующего.

1. Единственный внешний электрон атома щелочного металла движется над замкнутой сферической s^2p^6 -оболочкой остова. Потенциал ионизации $ПИ(Me)$ невелик (табл. 4.3), что облегчает отрыв внешнего электрона и образование иона Me^+ . Внешний s^2p^5 -электронный слой атома галогена имеет тенденцию к захвату одного электрона и образованию иона X^- с s^2p^6 -оболочкой, на что указывает высокое значение сродства атома галогена к электрону (табл. 4.3). При сближении атомов Me и X возможен переход электрона от Me к X , с образованием сферически симметричных ионов Me^+ и X^- . Такой переход всегда требует затраты энергии, равной $ПИ(Me) - СЭ(X)$. Последняя компенсируется энергией электростатического притяжения ионов, значительно превышающей затрату на ионизацию атомов, и это обеспечивает стабильность молекулы.

Таблица 4.3

Первые потенциалы ионизации щелочных и щелочноземельных металлов и сродство галогенов и кислорода к электрону

Атом	ПИ, эВ	Атом	ПИ, эВ	Атом	СЭ, эВ
Li	5,39178	Be	9,3227	O	1,465
Na	5,13915	Mg	7,64607	F	3,339
K	4,34070	Ca	6,11308	Cl	3,614
Rb	4,17719	Sr	5,69410	Br	3,363
Cs	3,89397	Ba	5,21140	I	3,061

2. Электростатические силы притяжения между ионами Me^+ и X^- не приводят к их слиянию, как было бы, будь ионы точечными зарядами. От слияния их удерживают квантомеханические силы отталкивания между заполненными электронными оболочками ионов. Баланс сил притяжения и отталкивания определяет равновесное

расстояние R_0 , на котором находятся центры сферических ионов в молекуле и которому отвечает минимальное значение ее энергии.

Исходя из такой модели, можно найти зависимость энергии взаимодействия ионов от расстояния R между их центрами и построить потенциальную кривую. Если заряды положительного и отрицательного ионов равны соответственно $+Z_1$ и $-Z_2$, то согласно закону Кулона энергия их электростатического притяжения равна $Z_1 Z_2 e^2 / R$ и для однозарядных ионов Me^+ и X^- составляет e^2 / R . Зависимость энергии отталкивания от расстояния можно приближенно выразить (аппроксимировать) величиной $Ae^{-R/\rho}$, где A и ρ определяемые на основе опыта коэффициенты; A имеет размерность энергии, а ρ – размерность длины.

Энергия взаимодействия ионов рассчитывается по формуле

$$W = -(Z_1 Z_2 e^2 / R) + Ae^{-R/\rho} \quad (4.94)$$

или для однозарядных ионов Me^+ и X^-

$$W = -(e^2 / R) + Ae^{-(R/\rho)}. \quad (4.95)$$

Зависимость энергии от расстояния, отвечающая формуле (4.94), представлена на рис. 4.32.

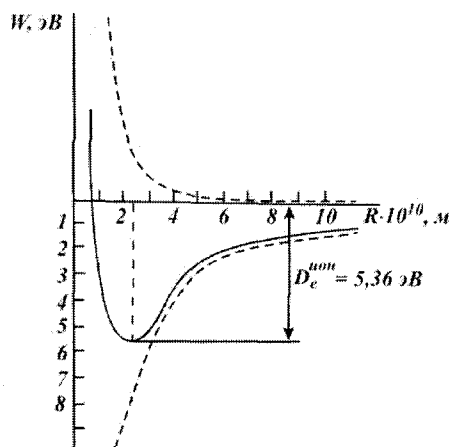


Рис. 4.32. Потенциальная функция ионной молекулы NaCl.

В качестве нуля отсчета выбрана энергия невзаимодействующих ионов.

Потенциальная кривая отражает результат действия в ионной молекуле кулоновских сил притяжения и квантовомеханических сил отталкивания. Кулоновские силы – дальнедействующие, они спадают медленно, обратно пропорционально квадрату расстояния, квантовомеханические силы отталкивания – короткодействующие, они быстро спадают с расстоянием. Минимум энергии системы отвечает состоянию равновесия. В этом состоянии равнодействующая сил притяжения и отталкивания равна нулю. Потенциальная кривая реальной ионной молекулы несколько отличается от приведенной на рис. 4.32. Функция (4.95) лучше всего передает истинный ход потенциальной кривой в области минимума. Ценность модели молекулы из сферических ионов может быть проверена вычислением равновесных характеристик, например энергии диссоциации молекулы. Согласно (4.95) при $R = \infty$ $W = W_\infty = 0$. Это значение служит

началом отсчета потенциальной энергии. В точке при $R = R_0$ энергия системы W_0 минимальна. Величину W_0 называют энергией ионной связи. Энергия диссоциации молекулы на ионы D_e^{ion} равна энергии ионной связи с обратным знаком:

$$D_e^{\text{ion}} = W_\infty - W_0 = 0 - W_0 = -W_0. \quad (4.96)$$

Для вычисления W_0 надо знать $R = R_0$, A и ρ . Если R_0 известно, то для нахождения W_0 нужно, помимо (4.95), иметь еще два уравнения, чтобы определить также A и ρ . Одно из них – условие минимума потенциальной кривой:

$$\left[\frac{dW}{dR} \right]_{R=R_0} = 0. \quad (4.97)$$

Дифференцируя (4.95) по R и подставляя $R = R_0$, находим

$$Ae^{-R_0/\rho} = \frac{e^2}{R_0^2} \rho. \quad (4.98)$$

Подставляя (4.98) в выражение (4.95), имеем при $R = R_0$

$$W_0 = -\frac{e^2}{R_0} + \frac{e^2 \rho}{R_0^2} = -\frac{e^2}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0} \right). \quad (4.99)$$

Величина ρ находится из еще одного условия:

$$\left[\frac{\partial^2 W}{\partial R^2} \right]_{R=R_0} = k_0, \quad (4.100)$$

где k_0 – константа квазиупругой силы молекулы. Константы k_0 вычисляются через частоты колебаний ω_0 . Найдя ρ , по (4.98) рассчитывается A . Константы A и ρ можно получить также из экспериментальных данных о столкновениях атомов благородных газов, изоэлектронных с ионами Me^+ и X^- . Из (4.100) и (4.95) следует

$$\rho = \frac{e^2 / R_0^3}{k_0 + 2e^2 / R_0^3}. \quad (4.101)$$

Зная R_0 и k_0 , можно вычислить W_0 . Например, для молекулы NaCl $R_0 = 2,3606 \text{ \AA}$ и $k_0 = 1,086 \text{ мдин/\AA}$. По (4.101) находим $\rho = 0,29 \text{ \AA}$ и по (4.99) получаем $W_0 = 8,58 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$. Отсюда $D_e^{\text{ion}} = 8,58 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 5,36 \text{ эВ}$. Энергию диссоциации молекулы на нейтральные атомы D_0 можно вычислить, исходя из термохимического цикла (рис. 4.33), согласно которому

$$D_0 = D_e^{\text{ion}} - [\text{ПИ}(Me) - \text{СЭ}(X)]. \quad (4.102)$$

Величина $[\text{ПИ}(Me) - \text{СЭ}(X)]$ положительна для всех без исключения галогенов, и согласно (4.102) $D_0 < D_e^{\text{ion}}$. Поэтому ионные молекулы в основном электронном

состоянии всегда диссоциируют в вакууме на атомы, а не на ионы. Ионная модель позволяет рассчитать энергию диссоциации молекулы на атомы по (4.102). Например, для NaCl [ПИ(Na) – СЭ(Cl)] = 1,53 эВ, откуда $D_0 = 5,36 - 1,53 = 3,83$ эВ. Опыт дает $D_0(\text{NaCl}) = 4,23$ эВ. Согласие надо считать весьма удовлетворительным для такой грубой модели, как модель сферических ионов. Рассмотренная модель позволяет выполнять расчеты и других молекулярных параметров, помимо энергии диссоциации.

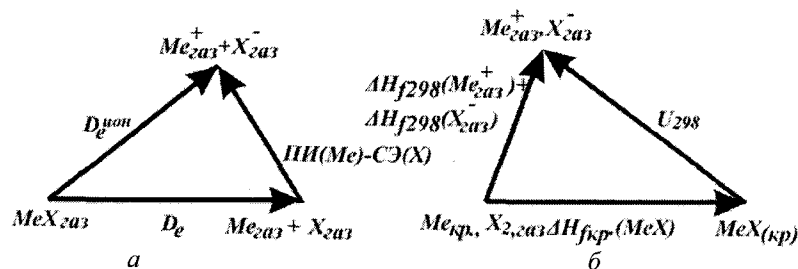


Рис. 4.33. Термохимические циклы для расчета:

а – энергии диссоциации двухатомной молекулы на атомы по энергии ионной связи;

б – энергии ионной кристаллической решетки.

Говоря о сферических ионах, часто используют понятие «радиус иона». Надо четко представлять себе, что скрывается за этим понятием. Как и в любом атоме, плотность электронного облака иона спадает до нуля только на бесконечности, хотя практически уже на расстоянии $(3-5) \cdot 10^{-10}$ м ($3-5 \text{ \AA}$) она неотличима от нуля. Поэтому строго определенного радиуса у иона, как и у атома, нет и быть не может, и, естественно, эта величина физическими опытами не может быть установлена. Радиус иона – понятие условное, но удобное в ряде случаев. На опыте измеряется межъядерное расстояние. Можно условно разделить это расстояние R_0 на две части, назвав одну из них радиусом катиона R_+ , другую – радиусом аниона R_- :

$$R_0 = R_+ + R_- \quad (4.103)$$

Деление на две части производят, исходя из определенных предположений. Например, полагая для двух изоэлектронных ионов, к примеру K^+ и Cl^- , что чем больше эффективный заряд ядра, тем выше концентрация около него электронного облака и, следовательно, тем меньше его радиус:

$$R_+ / R_- = Z_{\text{эфф}(+)} / Z_{\text{эфф}(-)} \quad (4.104)$$

Зная $R_0(\text{KCl}) = 2,667 \cdot 10^{-10}$ м ($2,667 \text{ \AA}$) и определив $Z_{\text{эфф}}(\text{K}^+) = 8,20$ и $Z_{\text{эфф}}(\text{Cl}^-) = 6,06$, находим $R(\text{K}^+) = 1,132 \cdot 10^{-10}$ м ($1,132 \text{ \AA}$) и $R(\text{Cl}^-) = 1,534 \cdot 10^{-10}$ м ($1,534 \text{ \AA}$). Исходя из (4.104) и принципа аддитивности, т.е. из (4.103), находим радиусы других ионов, например $R(\text{Na}^+)$ и $R(\text{F}^-)$ из $R_0(\text{NaF})$. Теперь из $R(\text{Na}^+)$ и $R(\text{Cl}^-)$ можно найти $R_0(\text{NaCl})$. Такая система радиусов ионов в молекулах ранее использовались для расчета межъядерных расстояний в молекулах MeX . В настоящее время эти расстояния установлены экспериментально. Значительно шире используется химиками система ионных радиусов для расчета свойств кристаллов (так называемые кристаллохимические радиусы).

4.17.2. Потенциальная кривая двухатомной ионной молекулы. Если молекула MeX в основном состоянии диссоциирует на атомы, а не на ионы, значит система из

атомов на бесконечном расстоянии устойчивее системы из ионов. Истинная кривая потенциальной энергии должна приводить к атомам, как продуктам диссоциации, а не к ионам. На рис. 4.34 а изображены две кривые потенциальной энергии для молекулы NaCl: кривая 1 для гипотетической идеальной молекулы, продуктами диссоциации которой являются ионы [рассчитана по (4.95)]; кривая 2 для гипотетической ковалентной молекулы, диссоциирующей на атомы (рассчитана по формуле Морзе, см. 6.1.3). На больших расстояниях «ионная» кривая лежит выше «ковалентной», и на бесконечности разность энергии между ними становится равной ПИ(Na) – СЭ(Cl) = 1,38 эВ. Здесь атомное состояние устойчивее ионного. На расстоянии около 10^{-10} м кривые пересекаются, и на меньшем расстоянии «ионная» кривая лежит ниже атомной, т.е. состояние ионной молекулы становится более устойчивым. В обеих гипотетических молекулах спины всех электронов попарно скомпенсированы.

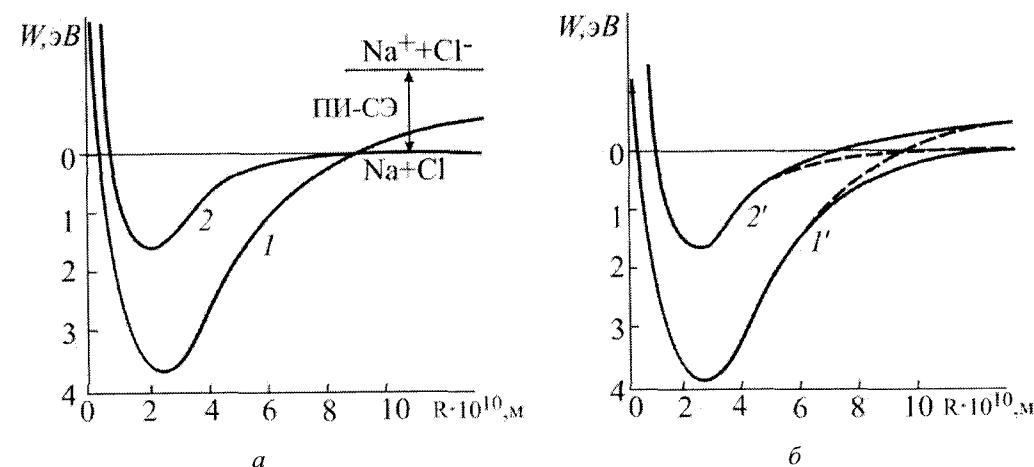


Рис. 4.34. Кривые потенциальной энергии гипотетических ионного и ковалентных состояний молекулы NaCl (а). Истинные кривые потенциальной энергии молекулы NaCl (б).

Однако, как следует из квантовой механики, потенциальные кривые одной молекулы, отвечающие состояниям одинаковой симметрии, не пересекаются («принцип непересекаемости»), и истинные потенциальные кривые двух состояний имеют форму, приведенную на рис. 4.34 б. Кривая 1' описывает основное состояние молекулы NaCl, диссоциирующей на атомы. Почему именно такой вид имеет кривая, нетрудно понять. При медленном (так называемом «адиабатическом») сближении атомов натрия и хлора, следуя по этой кривой, система все время избирает путь наименьшей энергии, т.е. наибольшей устойчивости. От бесконечности до области вблизи точки «пересечения» взаимодействие атомов носит в основном «ковалентный» характер, левее этой области электронная плотность успевает перераспределиться так, что реализуется взаимодействие, близкое к ионному. Истинная потенциальная кривая вблизи равновесного расстояния почти совпадает с кривой идеальной ионной молекулы, что объясняет совпадение с экспериментальными данными ряда молекулярных параметров, полученных на основе ионной модели.

Кривая 2' относится к реальному, но уже возбужденному состоянию молекулы NaCl, продуктами диссоциации при котором будут ионы Na^+ и Cl^- . Таким образом, кривая основного состояния 1', как принято говорить, «коррелирует» с атомными продуктами диссоциации, а кривая возбужденного состояния 2' – с ионными.

4.17.3. Ненасыщаемость ионной связи. Образование димерных молекул. Важнейшей особенностью ионной связи является ее ненасыщаемость. Поле, создаваемое ионом, имеет сферическую симметрию, и все находится в этом поле другие ионы испытывают его действие. В результате оказывается возможным образование из двух молекул MeX димерной молекулы Me_2X_2 как, например, в парах над кристаллами фторида лития. Молекулы димера имеют структуру плоского ромба, близкого к квадрату. Как показывает несложный расчет, образование из двух катионов и двух анионов димерной молекулы Me_2X_2 сопровождается выделением энергии в 1,3 раза большей, чем при образовании двух молекул MeX . Таким образом, димеризация сопровождается выигрышем энергии, и при низких температурах димерная форма молекулы устойчивее мономерной. Устойчивость определяется изменением энергии Гиббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. При низких температурах $\Delta G \approx \Delta H$, и энергетический фактор является решающим. При высоких температурах рост энтропийного фактора $T\Delta S$ приводит к неустойчивости димерных форм. Кроме димерных молекул, в парах над галогенидами щелочных металлов могут существовать и более высокие полимерные формы, например молекулы Li_3F_3 в парах над LiF. Подобная полимеризация является как бы промежуточным звеном от молекулы к кристаллу MeX .

Вследствие ненасыщаемости ионной связи ион в кристалле, например катион Me^+ , может взаимодействовать одновременно с несколькими ионами противоположного знака. Число их будет зависеть от протяженности электронных облаков данного катиона и окружающих его анионов. Каждый из этих анионов окружен соответствующим числом катионов и т.д. Ионы в кристалле образуют, таким образом, трехмерную бесконечную решетку, в узлах которой правильно чередуются катионы и анионы. Отдельных молекул в решетках солей нет.

4.18. Межмолекулярные силы

4.18.1. Межмолекулярные взаимодействия. В предыдущих разделах главы были рассмотрены ковалентная и ионная типы химических связей, а также природа сил, удерживающих атомы вблизи друг друга за счет перекрывания атомных орбиталей или взаимодействия электрических зарядов. Однако известно, что молекулы, образованные в результате взаимного насыщения валентностей составных атомов, взаимодействуют между собой, о чем свидетельствует сжижение газов или их конденсация. Силы, действующие между молекулами и вызывающие отклонение газов от идеальности, принято называть силами Ван-дер-Ваальса, по имени голландского ученого, который впервые учел взаимное отталкивание и притяжение молекул, а также их размеры при выводе уравнения состояния реальных газов. Притяжение между молекулами возникает уже на довольно больших расстояниях (порядка 1 нм). Вполне определенная и конечная величина плотности жидкости и кристаллов свидетельствует об одновременном существовании также сил отталкивания. При отсутствии отталкивания молекулы, сближаясь, сливались бы в одно целое и плотность возрастала бы неограниченно.

В жидкости или кристалле, построенном из молекул, притяжение сближает частицы до расстояния, на котором силы притяжения и отталкивания равны по величине и направлены навстречу друг другу. Потенциальная кривая взаимодействия двух молекул приведена на рис. 4.34. От потенциальной кривой двухатомной молекулы она отличается лишь количественно: глубина потенциальной ямы – энергия взаимодействия –

значительно меньше, а равновесное расстояние R_0 больше. Таким образом, различие между химическими и межмолекулярными силами в первую очередь количественное, природа же сил в обоих случаях одна и та же – электрическая, поскольку молекулы, как и атомы, состоят из ядер и электронов. Расстояние между молекулами в жидкостях $\sim (3-5) \cdot 10^{-10}$ м, а энергия взаимодействия $\sim 1-5$ кДж/моль, что в 100 раз меньше энергии химической связи. Межмолекулярное ван-дер-ваальсовое взаимодействие – слабое. Существуют и сильные межмолекулярные взаимодействия, приводящие к химической связи, например, при образовании донорно-акцепторных и координационных соединений. Непреодолимой стены между рассмотренными двумя видами взаимодействий (межмолекулярное и приводящее к образованию химической связи) не существует.

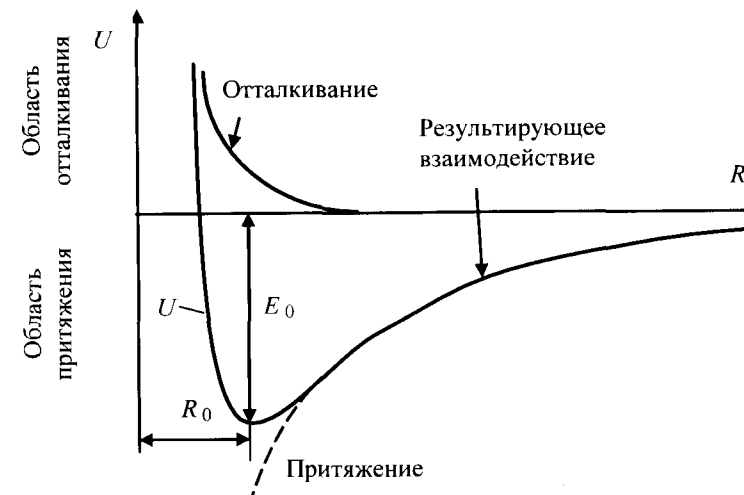


Рис. 4.35. Потенциальная кривая взаимодействия двух молекул: r – расстояние между центрами молекул; U – энергия межмолекулярного взаимодействия.

Мерой энергии межмолекулярного взаимодействия может служить теплота испарения жидкости $\lambda = \Delta H_{\text{исп}}$ (или теплота возгонки кристаллов $\Delta H_{\text{воз}}$), которая расходуется на преодоление межмолекулярного притяжения при превращении жидкости в пар. Для большей точности из ΔH надо вычесть энергию, затраченную на работу расширения 1 моль газа при атмосферном давлении, равную

$$p(V_g - V_{\text{ж}}) \approx pV_g \approx RT, \quad (4.105)$$

где V_g и $V_{\text{ж}}$ – объем одного моля вещества в газообразном и жидком состояниях соответственно, p – давление, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура.

В табл. 4.4 приведены величины $\lambda - RT$ при температуре кипения некоторых жидкостей. Сравнение теплот испарения показывает, что энергия межмолекулярного взаимодействия изменяется от жидкости к жидкости, иногда весьма значительно. Особенно велики теплоты испарения у так называемых ассоциированных жидкостей – воды, спиртов и т.п. Это указывает на существование в ассоциированных жидкостях помимо ван-дер-ваальсового, также и другого специфического взаимодействия между молекулами (см. подраздел 4.17.2).

Таблица 4.4

Температура кипения (T), теплота испарения (λ) и энергия межмолекулярного взаимодействия ($\lambda - RT$) некоторых жидкостей

Вещество	T , К	λ , кДж/моль	$\lambda - RT$, кДж/моль
Ar	87,25	7,607	6,883
Kr	119,75	9,029	8,033
Xe	165,05	16,020	14,600
CH ₄	111,57	8,197	7,268
C ₂ H ₆	184,52	14,63	13,090
C ₃ H ₈	231,09	18,78	16,860
C ₅ H ₁₂	309,22	25,79	23,220
H ₂ O	373,15	40,66	37,560
C ₂ H ₅ OH	351,52	38,58	35,660

Ван-дер-ваальсово взаимодействие двух молекул на сравнительно больших расстояниях имеет характер возмущения электронного облака одной молекулы электронным облаком другой. При этом энергия системы понижается на величину энергии возмущения, называемую энергией межмолекулярного взаимодействия. Она состоит, как показывает квантовомеханический расчет, из энергии возмущения первого порядка, так называемой электростатической, и энергии возмущения второго порядка – индукционной и дисперсионной. Электростатическое взаимодействие возникает между электрически заряженными атомами (ионами), постоянными дипольными моментами полярных молекул, квадрупольными, октупольными и другими электрическими моментами молекул. Взаимодействие между ионами было рассмотрено в разделе 4.16. Для нейтральных молекул в электростатическом взаимодействии важно так называемое ориентационное взаимодействие постоянных дипольных моментов молекул. Ориентационное, индукционное и дисперсионное взаимодействия – три важнейших составляющих ван-дер-ваальсовых сил притяжения. Эти силы называются дальнедействующими, так как энергия взаимодействия довольно медленно уменьшается с расстоянием и пропорциональна r^{-n} , где $n \leq 6$.

4.18.1.1. Диполь-дипольные взаимодействия (эффект Кeesома). Межмолекулярное взаимодействие диполь-дипольного типа имеет место только между полярными молекулами, т.е. молекулами с постоянным дипольным моментом. Пусть две молекулы с одинаковыми электрическими дипольными моментами μ находятся на расстоянии R друг от друга. При сближении они ориентируются так, чтобы энергия системы стала минимальной. На рис. 4.36 *a* показана ориентация диполей «голова» к «хвосту». Предположим, что расстояние между центрами диполей R намного больше l – длины диполя: $R \gg l$. Заряд электрического диполя обозначим через q . Энергия ориентационного взаимодействия представляется как сумма кулоновского притяжения и отталкивания зарядов полюсов диполей:

$$U_{op} = -\frac{q^2}{R-l} - \frac{q^2}{R+l} + \frac{2q^2}{R} = -\frac{2q^2 l^2}{(R^2 - l^2)R} \quad (4.106)$$

Пренебрегая величиной l^2 по сравнению с R^2 в знаменателе, получим

$$U_{op} = -2\mu^2 / R^3, \quad (4.107)$$

где $\mu = ql$.

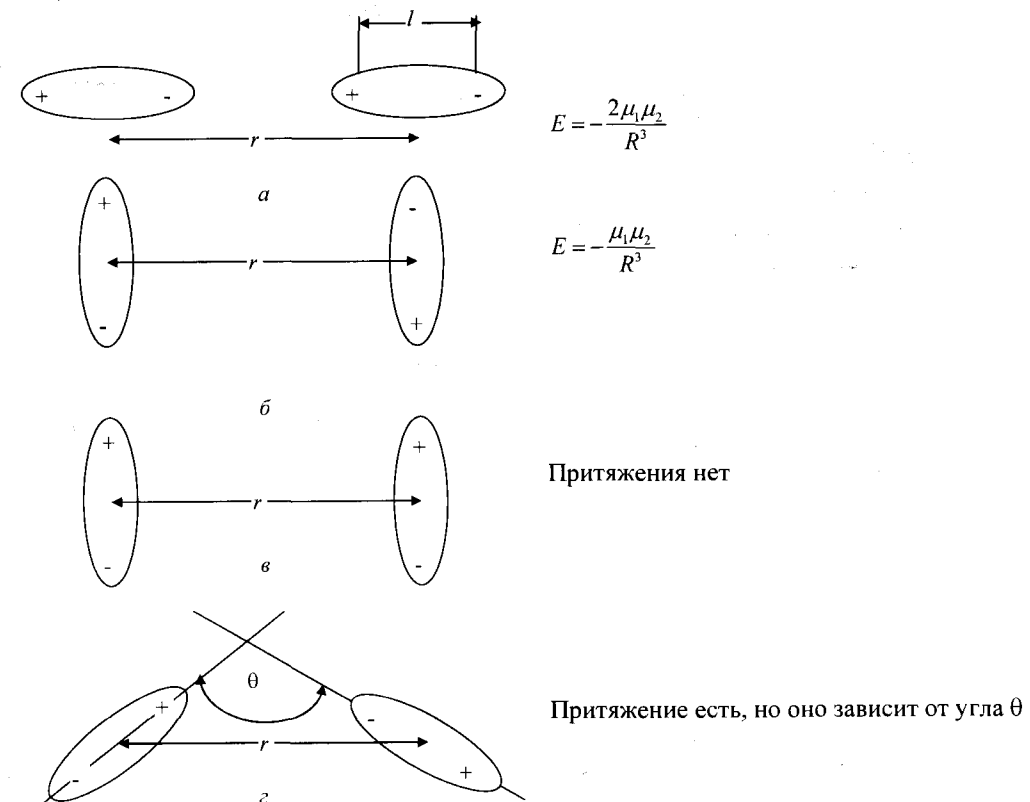


Рис. 4.36. Схематическое изображение ориентационных взаимодействий полярных молекул.

Для двух разных полярных молекул с дипольными моментами μ_1 и μ_2 такой же расчет дает

$$U_{op} = -2\mu_1\mu_2 / R^3. \quad (4.108)$$

При установке диполей способом, показанным на рис. 4.36 б, имеем

$$U_{op} = -2\frac{q^2}{R} + 2\frac{q^2}{\sqrt{l^2 + R^2}} = \frac{-2q^2(R^2 + l^2) + 2q^2R\sqrt{R^2 + l^2}}{R(R^2 + l^2)}. \quad (4.109)$$

Учитывая, что $l^2 \ll R^2$, воспользуемся приближенным равенством

$$\sqrt{R^2 + l^2} \cong R + (1/2)(l^2/R). \quad (4.110)$$

Тогда

$$U_{op} = -\frac{q^2 l^2}{R(R^2 + l^2)}, \quad (4.111)$$

откуда следует

$$U_{op} = -\mu^2 / R^3. \quad (4.112)$$

Формулы (4.107) – (4.112) справедливы для расчета энергии ориентационного взаимодействия тогда, когда тепловое движение не нарушает ориентацию молекул, т.е. при $U_{op} \gg k_B T$, где k_B – постоянная Больцмана. Поэтому они пригодны для расчета энергии в молекулярных кристаллах, где положение молекул фиксировано. В газах или жидкостях, где возможны любые ориентации диполей, можно ожидать, что среднее значение U_{op} равно нулю, поскольку между молекулами будут действовать как силы притяжения, так и силы отталкивания, которые взаимно компенсируют друг друга. Даже в условиях свободного вращения молекул в жидкости или газовой фазе, согласно закону распределения Больцмана, количество молекул, имеющих энергетически более выгодную ориентацию, отличается от количества молекул в неблагоприятной ориентации на коэффициент, равный $\exp(-\mu_1 \mu_2 / R^3 k_B T)$. Более точные расчеты, проведенные Кеезомом, показывают, что средняя или суммарная энергия взаимодействия постоянных диполей равна

$$U_{op} = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{R^6} \frac{1}{k_B T}. \quad (4.113)$$

Отметим, что величина U_{op} обратно пропорциональна шестой степени R . Энергия взаимодействия быстро падает с ростом расстояния между диполями. Кроме того, величина U_{op} обратно пропорциональна T . Эта зависимость является следствием того, что при более высоких температурах средняя кинетическая энергия молекул больше и условия для ориентации дипольных моментов, необходимой для притяжения, менее благоприятны.

4.18.1.2. Взаимодействие между диполем и индуцированным диполем (эффект Дебая). Молекула, обладающая постоянным дипольным моментом, наводит в атоме или в другой молекуле, неполярной или полярной, так называемый индуцированный дипольный момент. Зависимость наведенного дипольного момента от напряженности поля E можно представить рядом

$$\mu_{инд} = \alpha E + \beta E^2 + \dots \quad (4.114)$$

Для небольших полей, пренебрегая всеми членами, кроме первого, имеем

$$\mu_{инд} = \alpha E, \quad (4.115)$$

где α – поляризуемость. Индуцированный дипольный момент имеет то же направление, что и постоянный диполь, вызвавший его появление (см. рис. 4.37 в).

Взаимодействие постоянного диполя одной молекулы и наведенного им диполя – второй понижает потенциальную энергию системы из двух молекул и стабилизирует ее. Рассмотрим простейший и в то же время важный случай взаимодействия полярной и неполярной молекул.

В неполярной молекуле, отстоящей от центра диполя полярной молекулы на расстоянии R , индуцируется момент $\mu_{инд}$. Энергия взаимодействия молекул $U_{инд}$ зависит от напряженности поля E , создаваемого в центре неполярной частицы постоянным диполем полярной молекулы, и от величины индуцированного момента $\mu_{инд}$:

$$U_{инд} = -\int_0^E \mu_{инд} dE. \quad (4.116)$$

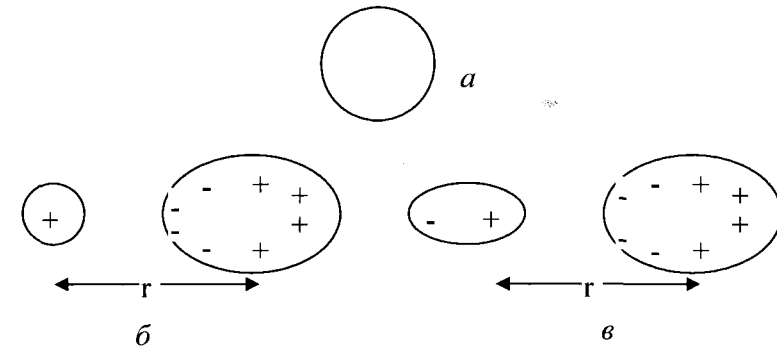


Рис. 4.37. Схема возникновения индуцированных дипольных моментов: а – нейтральная молекула с $\mu = 0$; б – дипольный момент нейтральной молекулы, индуцированный катионом; в – дипольный момент атома гелия, индуцированный постоянным диполем. Знаками плюс и минус в молекуле указано направления смещения электронной плотности.

Интеграл берется от 0 до E , так как в отсутствии внешнего поля напряженность поля в центре неполярной молекулы была бы равна нулю и, возникнув под внешним влиянием, оно выросло от 0 до E . Подставив в (4.116) величину $\mu_{инд} = \alpha E$, получим

$$U_{инд} = -\alpha E^2 / 2. \quad (4.117)$$

Напряженность поля E в центре неполярной молекулы создается положительным и отрицательным полюсами постоянного диполя:

$$E = \frac{q}{\left(R - \frac{l}{2}\right)^2} - \frac{q}{\left(R + \frac{l}{2}\right)^2} = \frac{2Rlq}{\left(R^2 - \frac{l^2}{4}\right)^2}. \quad (4.118)$$

Здесь, как и раньше, принимая $R^2 \gg l^2$, получим

$$E = 2ql / R^3 = 2\mu / R^3. \quad (4.119)$$

Подставив E из (4.119) в (4.117), определяем энергию индуцированного взаимодействия:

$$U_{инд} = -2\alpha\mu^2 / R^6. \quad (4.120)$$

Если учесть, что наводящая диполь полярная молекула сама обладает поляризуемостью, то формула (9.16) примет вид

$$U_{инд} = -\frac{2\alpha_1\mu^2}{R^6(1 - 4\alpha_1\alpha_2 / R^6)}. \quad (4.121)$$

Полярная молекула может индуцировать дипольный момент в другой полярной молекуле. Учет индуцированного диполя дает для энергии взаимодействия двух одинаковых полярных молекул уравнение

$$U_{op-инд} = -\frac{2\mu^2}{R^3 \left(1 - \frac{2\alpha}{R^3}\right)} \quad (4.122)$$

вместо (4.107).

Энергия индукционного взаимодействия, как и ориентационного, убывает пропорционально шестой степени расстояния, но индукционное взаимодействие не зависит от температуры. Последнее связано с тем, что ориентация наведенного диполя не может быть произвольной, она определяется направлением постоянного диполя. Величина $U_{инд}$ тем значительнее, чем выше поляризуемость неполярной молекулы. Индукционное взаимодействие наблюдается при образовании гидратов благородных газов, в растворах полярных веществ в неполярных, например ацетона в CCl_4 , и других подобных смесях, и существенно только для молекул со значительной поляризуемостью. К ним, в первую очередь, относятся молекулы с сопряженными связями. Индукционное взаимодействие не аддитивно. Это становится ясным, если рассмотреть неполярную частицу в поле двух симметрично расположенных зарядов. Каждый из них, действуя сам, вызвал бы индукционный эффект, но совместное их действие создает два диполя, равных по величине и направленных противоположно, т.е. не понижает энергию.

4.18.1.3. Дисперсионное взаимодействие (эффект Лондона). До сих пор рассматривались случаи, когда среди взаимодействующих частиц был, по крайней мере, один постоянный диполь и все их можно было удовлетворительно описать, исходя из представлений классической физики. Однако надо задуматься над тем, почему же конденсируются такие неполярные газы, как гелий и азот; какие типы взаимодействия обеспечивают в этих случаях притяжение между нейтральными и неполярными молекулами. Ведь у таких молекул нет не только дипольного, но и квадрупольного, октупольного и других электрических моментов. Силы, действующие между молекулами в этом случае, называются дисперсионными. Они играют большую роль также при взаимодействии между всеми другими молекулами. Решение уравнения Шредингера для системы из двух молекул указывает на существование энергии электростатического, индукционного и дисперсионного взаимодействий. Каждый из трех эффектов имеет строгое квантово-механическое определение. Но если первые два можно понять и на основе представлений электростатики, то дисперсионное взаимодействие объяснимо только на основе квантовой механики. Грубое модельное представление о дисперсионном взаимодействии между двумя атомами благородного газа можно составить, рассматривая ядро атома и электрон, движущийся вокруг него, как положительный и отрицательный полюсы мгновенного электрического диполя. Направление этого диполя меняется с частотой $\nu = 10^{15}$ циклов в секунду. В среднем по времени его дипольный момент равен нулю. Однако при встрече двух атомов мгновенные диполи ориентируются друг относительно друга, и их направление изменяется синхронно. Это уменьшает потенциальную энергию системы, состоящей из двух близко расположенных атомов на величину, называемой энергией дисперсионного взаимодействия.

Сущность происходящего заключается в том, что электроны в атомах и молекулах можно уподобить колеблющимся около ядра частицам – осцилляторам. Согласно квантовомеханическим представлениям осциллятор даже при абсолютном нуле совершает колебания с так называемой нулевой энергией: $\varepsilon = h\nu_0/2$, где ν_0 – частота колебаний

осциллятора. При сближении двух осцилляторов, находящихся в согласующихся ориентациях, происходит нечто подобное соединению двух маятников упругой нитью: из двух колебаний осцилляторов с частотами ν_0 возникают два, близких к ним с частотами $\nu_1 > \nu_0$ и $\nu_2 < \nu_0$. Если до сближения сумма энергии нулевых колебаний двух осцилляторов была $2 \cdot h\nu_0/2 = h\nu_0$, то, как показывает расчет, при сближении, когда происходит взаимное возмущение электронных облаков двух атомов или молекул, суммарная нулевая энергия становится равной

$$h(\nu_1 + \nu_2)/2 \cong h\nu_0 \left[1 - \left(\alpha^2/2R^6\right)\right]. \quad (4.123)$$

Таким образом, происходит понижение энергии системы, обусловленной нулевыми колебаниями, по величине равное:

$$U_{дисп} = -(h\nu_0/2) \left(\alpha^2/R^6\right). \quad (4.124)$$

Если считать электроны в атомах и молекулах не линейными, а пространственными осцилляторами, то получим

$$U_{дисп} = -(3h\nu_0/4) \left(\alpha^2/R^6\right). \quad (4.125)$$

Дисперсионное взаимодействие имеет чисто квантовомеханическую природу – понижение суммарной энергии нулевых колебаний. Объединяя в последнем выражении постоянные для данной молекулы величины в одну, имеем простое соотношение

$$U_{дисп} = -C/R^6, \quad (4.126)$$

где C – константа. Лондон, разработавший теорию дисперсионного взаимодействия, показал, что величину энергии нулевых колебаний осциллятора можно заменить потенциалом ионизации I . Тогда для тождественных частиц константа Лондона C равна

$$C = (3\alpha^2/4)I, \quad (4.127)$$

а для неодинаковых частиц

$$C = \frac{3}{2} \alpha_1 \alpha_2 \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}. \quad (4.128)$$

Так как потенциалы ионизации молекул колеблются в узких пределах вблизи 10 эВ, то различие в энергии дисперсионного взаимодействия определяется главным образом поляризуемостью молекул. Энергия дисперсионного взаимодействия так же, как ориентационного и индукционного, обратно пропорциональна шестой степени расстояния.

Особенностью дисперсионного взаимодействия является его всеобщность – во всех молекулах есть движущиеся электроны, поэтому дисперсионное взаимодействие существенно для всех без исключения молекул. Дисперсионное взаимодействие для неполярных молекул – главный и практически единственный источник сил Ван-дер-Ваальса. Дисперсионное взаимодействие вносит определенный вклад также в энергию ионной связи в молекулах и кристаллах.

Другой важной особенностью дисперсионного взаимодействия является его аддитивность. Например, если имеются три частицы, то общая энергия их взаимодействия U_{123} складывается из энергий парных взаимодействий U_{12} , U_{23} и U_{13} :

$$U_{123} = U_{12} + U_{13} + U_{23}. \quad (4.129)$$

Наглядно аддитивность можно объяснить как результат согласованного в такт движения электронных осцилляторов, понижающего общую энергию нулевых колебаний. Следует отметить, что указанная аддитивность не совсем строгая, чем, по-видимому, объясняется факт образования инертными газами при кристаллизации (кроме гелия) гранецентрированных, а не гексагональных решеток с плотнейшей упаковкой. Аддитивность дисперсионных сил проявляется в адсорбции и других процессах, связанных с конденсацией газов.

Дисперсионные силы играют большую роль при взаимодействии не только отдельных молекул, но и макроскопических частиц, например коллоидных. Вследствие аддитивности дисперсионных сил энергия взаимодействия одной молекулы со всеми молекулами другой коллоидной частицы убывает пропорционально уже не шестой, а только третьей степени расстояния. Если же учесть взаимодействие всех молекул одной коллоидной частицы со всеми молекулами другой, то суммарная дисперсионная энергия, отнесенная к единице поверхности, уменьшается пропорционально квадрату расстояния между поверхностями макрочастиц:

$$U = -(\pi n^2 C / 12) / R^2, \quad (4.130)$$

где R – расстояние между поверхностями частиц; n – число молекул в единице объема вещества; C – константа Лондона.

Таким образом, суммарное взаимодействие оказывается значительным и на больших расстояниях. Теоретические исследования этого эффекта вместе с экспериментальным изучением сил отталкивания между коллоидными частицами позволили разработать теорию устойчивости и коагуляции коллоидных частиц, которая отчасти применима и к наночастицам пирогенного кремнезема.

Особый вид дисперсионного взаимодействия наблюдается в больших молекулах, где длина мгновенного осциллирующего диполя так велика, что взаимодействуют, по сути, не мгновенные диполи, а меняющие положение отдельные заряды. Это названное еще Лондоном униполярное взаимодействие существенно в молекулах с сопряженными связями, в высокополимерных и т.п. соединениях, где электрон может перемещаться вдоль цепочки сопряженных связей. Энергия униполярного взаимодействия обратно пропорциональна второй степени расстояния.

Таковы три основных типа дальнедействующих сил, ответственных за притяжение между молекулами, сил Ван-дер-Ваальса. На коротких расстояниях заметными становятся силы, возникающие при перекрывании электронных облаков молекул. На больших расстояниях они несут существенны, так как электронная плотность в атомах спадает практически до нуля уже на расстоянии около $3 \cdot 10^{-10}$ м от ядра. Перекрывание электронных облаков может привести к двоякого рода результатам: если у частиц имеются незаполненные или низколежащие свободные МО, то могут образовываться межмолекулярные химические соединения, донорно-акцепторные, координационные и др.; короткодействующие силы другого вида, силы отталкивания, возникающие при перекрывании заполненных электронных оболочек, связаны с проявлением принципа Паули. Силы отталкивания – важнейшая компонента межмолекулярного взаимодействия. На коротких расстояниях они значительны и возрастают при сближении очень быстро. Энергию отталкивания аппроксимируют выражением

$$U_{omn} = Ae^{-R/\rho} \quad \text{или} \quad U_{omn} = BR^{-n}, \quad (4.131)$$

где A и ρ (или B и n) – константы, определяемые при исследовании столкновений атомов инертных газов и простейших молекул; обычно $n = 12$.

Энергия межмолекулярного взаимодействия складывается из энергии притяжения U_{np} и энергии отталкивания U_{omn} . Первая из них – сумма энергий ориентационного, индукционного и дисперсионного взаимодействий – обратно пропорциональна шестой степени расстояния. Выражение для потенциальной энергии имеет вид

$$U = U_{np} + U_{omn} = (U_{op} + U_{ind} + U_{дисп}) + U_{omn}, \quad (4.132)$$

$$U = -\left(\frac{2\mu^4}{3k_B T} + 2\alpha\mu^2 + \frac{3\alpha^2}{4} I\right) R^{-6} + Ae^{-R/\rho},$$

или

$$U = -\left(\frac{2\mu^4}{3k_B T} + 2\alpha\mu^2 + \frac{3\alpha^2}{4} I\right) R^{-6} + BR^{-n}. \quad (4.133)$$

Анализ формулы (4.132) для U показывает, что ориентационная энергия значительна только для сильно полярных молекул, индукционная энергия обычно очень мала, и наиболее важным слагаемым в (4.132) является дисперсионная энергия (см. табл. 4.5).

Таблица 4.5

Вклады, вносимые различными эффектами во взаимодействие между полярными молекулами

Молекула	$\mu \cdot 10^{30}$, Кл·м	$\alpha \cdot 10^{24}$, см ³	$h\nu_0$, эВ	$UR^6 \cdot 10^{-67}$, Дж·см ⁶		
				ор.	дисп.	инд.
CO	0,40	1,99	14,3	0,0034	67,5	0,057
HI	1,27	5,4	12	0,35	382	1,68
HBr	2,26	3,58	13,3	6,2	176	4,05
HCl	3,44	2,63	13,7	18,6	105	5,4
NH ₃	5,01	2,21	16	84	93	10
H ₂ O	6,15	1,48	18	190	47	10

Особая важность дисперсионного взаимодействия в том, что нет веществ, в которых оно не проявлялось бы, и в аддитивности дисперсионных сил. Так как силы Ван-дер-Ваальса вызывают отклонение состояния газов от идеальности, то константы уравнения Ван-дер-Ваальса

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT \quad (4.134)$$

связаны с параметрами уравнения (4.132) и могут быть вычислены по ним. Константа a определяется силами притяжения, константа b – короткодействующими силами отталкивания. Кинетическая теория дает для неполярных молекул соотношение между дисперсионной энергией $U_{дисп}$ и постоянными Ван-дер-Ваальса

$$ab = \frac{4\pi^2}{9} N_A U_{\text{всч}} R^6, \quad (4.135)$$

которое хорошо подтверждается опытом. В формуле (4.135) N_A – постоянная Авогадро.

Таким образом, теория межмолекулярного взаимодействия, разработанная в работах Дебая и Лондона, правильно объясняет возникновение и природу межмолекулярного взаимодействия. Однако формулы для ориентационного и индукционного взаимодействий неточны на коротких расстояниях, сравнимых с размерами самих молекул. На расстояниях порядка 1,5–2 радиусов молекулы энергия $U_{\text{ор}} + U_{\text{инд}}$ оказывается выше на 50–100%, чем рассчитанная по формулам (4.132) и (4.133). Это же справедливо и для взаимодействий в растворах, так как поправка мало зависит от диэлектрической проницаемости среды. Формулы для $U_{\text{всч}}$ также неточны на очень коротких расстояниях. Так как параметры A и ρ (B и n) потенциала отталкивания в (4.132) и (4.133) не могут быть точно рассчитаны на основе теории, а значения поляризуемостей и константы Лондона не всегда известны, то учитывая приближенность электростатических расчетов, на опыте пользуются эмпирическими формулами для потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия. Под ван-дер-ваальсовыми понимают взаимодействия: а) между молекулами с постоянными дипольными молекулами; б) между ионом и наведенным им дипольным моментом; в) между молекулой с постоянным дипольным моментом и индуцированным дипольным моментом; г) дисперсионные; д) взаимодействия, приводящие к отталкиванию молекул. В табл. 4.6 перечислены основные типы взаимодействий и указаны их зависимости от расстояний между частицами.

4.18.2. Водородная связь. Сравнение теплот испарения таких жидкостей, как вода, спирты, карбоновые кислоты и т.п., с теплотами испарения углеводородов ряда метана (табл. 4.4) показывает, что в первых межмолекулярное взаимодействие значительно сильнее. Высокие теплоты испарения (~40 кДж/моль) не могут быть объяснены лишь ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, энергия которых на порядок меньше. При исследовании свойств таких жидкостей обнаруживается объединение их молекул в димеры, тримеры и более сложные ассоциаты. Карбоновые кислоты димеризованы и в парах. В этих так называемых ассоциированных жидкостях, помимо ван-дер-ваальсового взаимодействия между молекулами, существует еще специфическое взаимодействие, называемое водородной связью (Н-связью). Особенность такого взаимодействия состоит в том, что атом водорода, входящий в состав одной молекулы (R_1A-H), образует вторую обычно более слабую связь с атомом B второй молекулы (BR_2), в результате две молекулы объединяются в комплекс ($R_1A-H \cdots BR_2$) через так называемый водородный мостик $A-H \cdots B$, в котором вторая связь изображается пунктиром (рис. 4.38). Обычно длина водородной связи $R_{HB} > r$. Примером комплекса с Н-связью может служить димер муравьиной кислоты

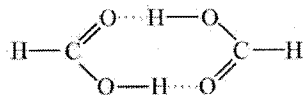


Таблица 4.6

Типы взаимодействий между молекулами

Тип взаимодействия	Зависимость от расстояния	Пример	Порядок величины, кДж/моль
Ковалентная связь*	Простой зависимости нет	H – H	200–800
Ион-ионное	$\frac{e^2}{R}$	Na ⁺ Cl ⁻	40–400
Ион-дипольное	$\frac{e\mu}{R^2}$	Na ⁺ (H ₂ O) _n	4–40
Диполь-дипольное	$\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3R^6k_B T}$	SO ₂ ⋯SO ₂	0,4–4
Диполь – индуцированный диполь	$\frac{\alpha\mu^2}{R^6}$	HCl⋯C ₆ H ₆	0,4–4
Дисперсионные силы	$\frac{3I\alpha^2}{4R^6}$	He⋯He	4–40
Водородная связь	Простой зависимости нет	H ₂ O⋯H ₂ O	4–40

* Приведена только для сопоставления

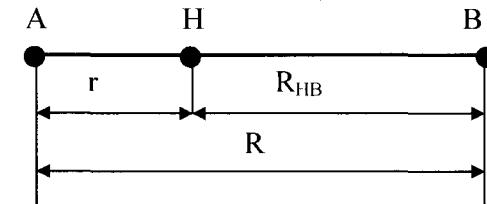


Рис. 4.38. Схема водородного мостика при образовании Н-связи.

Диссоциация димера на две молекулы кислоты требует около 58 кДж/моль, следовательно, энергия одной водородной связи H⋯O в димере равна 29 кДж/моль, что во много раз меньше энергии разрыва связи O–H в молекуле (~420 кДж/моль). Соответственно этому $R(H \cdots O) = 1,7 \cdot 10^{-10}$ м, тогда как $R(H-O) = 1 \cdot 10^{-10}$ м. Обычно длина мостика $R(O-H \cdots O) \approx (2,7 - 2,8) \cdot 10^{-10}$ м, а $R(F-H \cdots F) \approx 2,5 \cdot 10^{-10}$ м. Так как длина гомеоплярной связи $r(H-O) = 0,97 \cdot 10^{-10}$ м, а $R(F-H) = 0,92 \cdot 10^{-10}$ м, то длина водородной связи H⋯B составляет $1,6 - 1,8 \cdot 10^{-10}$ м. Из этого следует, что при образовании Н-связи молекулы сближаются теснее, чем при действии универсальных сил Ван-дер-Ваальса. (Сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов O и H равна $3,6 \cdot 10^{-10}$ м.) В общем случае атом A в водородном мостике A–H⋯B – это атомы F, O, N, Cl и другие атомы с высокой электроотрицательностью. Атом B также принадлежит к этим элементам и обычно имеет неподеленную электронную пару.

Первоначальный подход к изучению водородной связи был чисто электростатический. Связи A–H и B–R₂ – полярные, и принималось, что в мостике A–H⋯B взаимодействие ориентационное. Но такой подход не мог объяснить наблюдаемой

величины энергии водородной связи и некоторых других фактов: например, диоксан, имеющий очень малый дипольный момент, образует с фенолами комплексы через водородную связь более прочные, чем сильнополярные молекулы ацетонитрила и нитрометана.

Механизм водородной связи нельзя свести к одной электростатике, хотя она и вносит основной вклад в энергию связи. Большую роль в нем играет и донорно-акцепторное взаимодействие. На это впервые указал Н.Д. Соколов, разработавший квантовомеханическую теорию водородной связи на основе метода валентных связей. Согласно этой теории, при образовании водородной связи, помимо электростатического и ориентационного эффектов, происходит делокализация электронного заряда, т.е. частичный перенос заряда от молекулы донора $B-R_2$ к молекуле акцептора R_1-A-H . Такой перенос электронного заряда дополнительно понижает энергию системы и приводит к образованию комплекса. Для упрощения рассмотрим только мостик $A-H \cdots B$. В связи $A-H$ положительный заряд на самом атоме H мал. Но в процессе образования H -связи электронный заряд с атома водорода «перетекает» на атом A , тем самым «высвобождая» s -орбиталь атома водорода для приема от атома B электронного заряда неподеленной пары, который и свяжет атомы H и B водородной связью. При таком высвобождении s -орбитали атома водорода «оголяется» протон. Электростатическое поле протона велико, и притяжение им электронного заряда атома B весьма эффективно, в то же время других своих электронов около протона нет, и поэтому отталкивание молекулы $B-R_2$ от R_1A-H в области атома H сильно понижается. Оба эти результата – высвобождение s -орбитали при образовании H -связи и уменьшение энергии отталкивания в области расположения атома водорода – способствуют упрочнению водородной связи. В то же время они объясняют, почему только водород способен образовывать водородную связь. У всякого другого атома при высвобождении орбитали ядро не оголяется, и внутренние оболочки обеспечивают отталкивание от электронных оболочек второй молекулы.

Рассмотренный перенос электронной плотности требует, чтобы связь $A-H$ характеризовалась заметной поляризуемостью, атом A – высокой электроотрицательностью, а атом B – донорными свойствами, чему способствует наличие у атома B неподеленной электронной пары. Точные квантовомеханические расчеты показывают, что при сближении молекул сначала начинается их взаимная поляризация, а затем уже перенос заряда. Следовательно, ориентационное и индукционные взаимодействия способствуют переносу заряда. При образовании водородной связи, помимо переноса заряда, свой вклад в общее понижение энергии вносят электростатическое, индукционное и дисперсионное взаимодействия обеих молекул. Таким образом, специфическое взаимодействие молекул через водородную связь осуществляется наряду с универсальным ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Если иногда энергия водородной связи сравнима или меньше энергии последнего, то и при этом водородная связь благодаря свойству направленности играет важную роль в строении образующихся комплексов. Как видно, взаимодействие молекул посредством водородной связи является промежуточным между ван-дер-ваальсовым взаимодействием и химической связью, точнее, включает черты того и другого типа взаимодействий.

Рассмотрим образование водородной связи с позиций метода молекулярных орбиталей. Для упрощения возьмем лишь водородный мостик $A-H \cdots B$ и его четыре электрона, два от группы $A-H$ и два от неподеленной пары атома B . Группа $A-H$, подобно двухатомной молекуле, имеет σ - и σ^* -орбитали (ψ_{AH} и ψ_{AH}^*), а атом B – орбиталь неподеленной пары (ψ_B). Волновая функция электрона в H -связи образуется как линейная комбинация этих трех орбиталей:

$$\psi = \psi_{AH} \pm \psi_{AH}^* \pm \psi_B \quad (4.136)$$

(коэффициенты при слагаемых волновых функциях опущены). Возникают три трехцентровые орбитали водородного мостика: связывающая, в основном локализованная у донора B ; несвязывающая, принадлежащая главным образом группе $A-H$, и разрыхляющая. Два электрона заполняют связывающую, два – несвязывающую орбиталь $A-H$, разрыхляющая свободная. Избыток связывающих электронов делает водородный мостик устойчивой системой (рис. 4.39). При расчете свойств водородной связи нельзя ограничиваться подобной схемой, учитывающей только три атома мостика. Точные квантовомеханические расчеты показали, что в комплексах с водородной связью уровни МО, локализованные в основном на доноре электронов, всегда понижаются, а уровни МО, локализованные на акцепторе, повышаются по сравнению с уровнями свободных электронов. Это отличает водородную связь от обычной химической связи, где понижаются уровни МО обоих участников, как, например, в координационных соединениях.

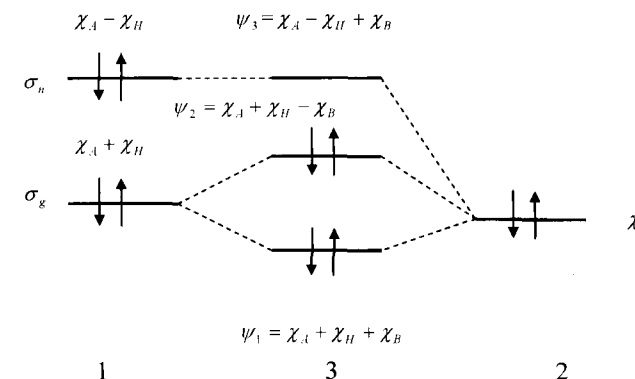


Рис. 4.39. Молекулярные орбитали акцептора $A-H$ (1), неподеленной пары атома B донора (2) и водородного мостика $A-H \cdots B$ (3).

Неэмпирические расчеты приводят к энергиям водородной связи и расстоянию R между атомами A и B , находящимися в хорошем согласии с экспериментом (табл. 4.7). Хотя разделение полной энергии связи на отдельные вклады всегда условно, оно полезно для понимания особенностей связи. Энергия водородной связи включает три слагаемых: энергию кулоновского взаимодействия, энергию поляризации и переноса заряда, энергию отталкивания. На больших расстояниях преобладает кулоновская энергия притяжения, при уменьшении расстояния появляется поляризация и вслед за ней происходит перенос заряда, способствующий притяжению, и, наконец, отталкивание. Баланс притяжения и отталкивания определяет расстояние $R(A \cdots B)$ в мостике. Основной вклад в понижение энергии дает электростатическое взаимодействие. Составляющие энергии водородной связи (кДж/моль) димера $(H_2O)_2$, полученные в расчете методом ССП МО ЛКАО, приведены ниже:

Электростатическая	30,54
Отталкивательная	-18,83
Поляризационная	2,93
Перенос заряда	5,02
Общая	19,66

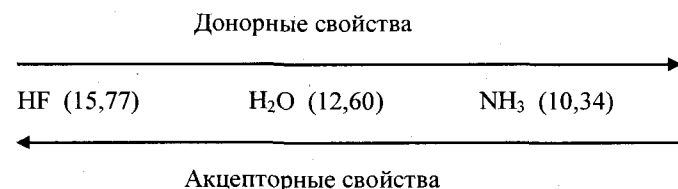
Таблица 4.7
Экспериментальные и рассчитанные неэмпирическими методами характеристики водородной связи

Комплексы с водородной связью	Понижение энергии при образовании Н-связи на одну связь, кДж/моль		$R(A \cdots B) \cdot 10^{-10}$ м	
	расчет	опыт	расчет	опыт
Слабая связь				
$H_3N \cdots HNH_2$	–	15,5–18,4	–	3,1
$H_2O \cdots HOH$	22	20–25	3,01	2,74–2,77
$HF \cdots HF$	19	28	2,88	2,49
$(HCOOH)_2$	–	30	–	2,73
$(CH_3OH)_2$	–	17–28	–	–
Сильная связь				
$(F \cdots H \cdots F)^+$	218	168–251	2,28	2,62
$(H_2O \cdots H \cdots OH_2)^+$	–	134	–	2,45
$(HO \cdots H \cdots OH)^+$	–	146	–	–
$(H_5O_2)^+$	154	134	2,38	2,45

В соответствии с расчетными и опытными данными различают слабые и сильные водородные связи. В слабых связях $R(A \cdots B)$ колеблется от $2,7$ до $3 \cdot 10^{-10}$ м, энергия связи – от 8 до 21–29 кДж/моль. Такие связи образуются в димерах $(H_2O)_2$, $(HF)_2$ и др. При слабой связи изменения в геометрии обеих молекул пренебрежимо малы. Сильные связи характеризуют более короткие расстояния $R(A \cdots B)$ ($2,3$ – $2,6 \cdot 10^{-10}$ м) и высокие значения энергии связи, близкие к энергии связи в двухатомных молекулах (120–150 кДж/моль). Такая связь реализуется в ионе $(FHF)^+$, ионах $H_3O_2^+$ и $H_5O_2^+$.

Если в слабой Н-связи расстояние $R < R(H \cdots B)$, то в сильной связи оба расстояния сравнимы, в ионе $(FHF)^+$ они одинаковы и равны $1,13 \cdot 10^{-10}$ м. Соответственно этому кривые потенциальной энергии для протона в водородном мостике $-A-H \cdots B-$ имеют вид симметричной или несимметричной ямы. Прочность водородной связи тем больше, чем выше акцепторные свойства молекулы R_1A-H и донорные свойства молекулы $B-R_2$. Донорная способность тем выше, чем меньше потенциал ионизации молекулы, т.е. чем легче поляризуется ее электронная оболочка, акцепторные свойства тем выше, чем выше ее потенциал ионизации, т.е. чем сильнее удерживаются электроны в оболочке.

Для трех наиболее изученных в этом отношении молекул наблюдается последовательность (ПИ выражены в эВ):



В комплексах типа $FN \cdots NH_3$ (I), где FN – акцептор, а NH_3 – донор, образуется довольно прочная Н-связь, $E_{(H \cdots N)} = 54,73$ кДж/моль. Напротив, в комплексе $H_2NH \cdots F-H$ (II), где

донором служит HF , а акцептором NH_3 , обе молекулы выступают как бы «не в своей роли» и поэтому $E_{(H \cdots F)} = 6,3$ кДж/моль. Это очень хорошая иллюстрация того, что в водородной связи есть не только электростатическое взаимодействие. В комплексе (I) все благоприятствует переносу электрона и делокализации, что способствует упрочнению связи. В комплексе (II) условия для переноса заряда неблагоприятны и связь сводится почти целиком к ориентационному ван-дер-ваальсовому взаимодействию.

4.18.3. Структура и свойства воды. Вода – вещество столь хорошо нам знакомое, что мы часто не обращаем внимания на ее уникальные свойства. При комнатной температуре вода должна была бы быть газом, однако из-за наличия водородных связей ее точка кипения равна 373,15 К при 1 атм. Здесь мы рассмотрим структуру льда и жидкой воды и обсудим некоторые важные для химии и биологии особенности этого вещества.

4.18.3.1. Структура льда. Чтобы разобраться в свойствах воды, сначала следует выяснить структуру льда. Известно тринадцать кристаллических форм льда. Большая часть их устойчива только при высоких давлениях. Наиболее распространенная структура льда I изучена особенно подробно. Эта кристаллическая форма льда характеризуется плотностью 0,924 г/мл при 273 К и 1 атм.

Между структурой молекулы воды (см. рис. 4.13 б) и структурой других полярных молекул, таких как NH_3 , и HF , имеются существенные различия. В воде число протонов вокруг каждого атома кислорода, которые могут образовать положительные концы водородной связи, равно числу неподеленных электронных пар атома кислорода, которые могут образовывать отрицательные концы водородной связи. Это способствует образованию протяженной трехмерной сетки водородных связей. В ней каждый атом кислорода находится в центре тетраэдра образованного четырьмя атомами водорода, связанных с данным атомом кислорода двумя ковалентными и двумя водородными связями. Такое равенство чисел протонов и неподеленных пар не имеет места в случае NH_3 и HF . В связи с этим такие молекулы могут образовывать кольца или цепи, но не трехмерные структуры.

На рис. 4.40 показана структура льда I. Расстояние между соседними атомами кислорода равно 2,76 Å. Расстояние O–H находится между 0,96 и 1,02 Å, а расстояние $O \cdots H$ – между 1,74 и 1,80 Å.

Благодаря своей рыхлой структуре лед имеет меньшую плотность, чем жидкая вода, и это обстоятельство существенно важно для экологии. Если бы не особая структура, обусловленная водородными связями, то лед был бы плотнее, чем жидкая вода, как это обычно бывает у большинства твердых веществ. В этом случае при замерзании лед опускался бы на дно водоемов, которые промерзали бы до дна. В таких условиях большинство живых организмов не смогло бы перенести зиму. К счастью, вода достигает максимальной плотности при 277,15 К, т.е. на 4 градуса выше точки замерзания. Охлаждение ниже этой температуры приводит к уменьшению плотности воды, в результате более легкая холодная вода поднимается на поверхность и здесь замерзает. Слой льда, образующийся на поверхности, не тонет и, что особенно важно, действует как теплоизолятор по отношению к находящейся под ним жидкой воде.

4.18.3.2. Структура жидкой воды. Структура жидкой воды выяснена не столь детально, как структура льда. Интерес к воде весьма велик, поскольку это вещество играет фундаментальную роль во многих химических и биологических системах. Для структуры воды было предложено множество моделей. Хотя ни одна из существующих теорий не дает удовлетворительного объяснения всех наблюдаемых свойств воды, в этой области достигнут значительный прогресс.

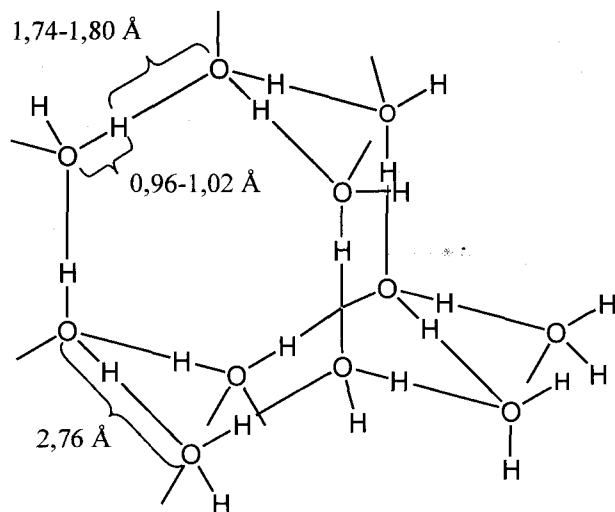


Рис. 4.40. Структура льда I.

В 1933 г. Бernal и Фаулер предположили, что водородные связи, существующие во льду, сохраняются и в жидкой воде, хотя упорядоченная трехмерная структура, характерная для кристаллического состояния, при плавлении исчезает. Некоторые из водородных связей при плавлении разрываются, и возникают свободные мономерные молекулы воды. Эти мономерные молекулы могут занимать пустоты в остальной «льдоподобной» решетке, что позволяет объяснить, почему плотность воды больше, чем плотность льда. С ростом температуры разрывается все больше водородных связей, но одновременно увеличивается и кинетическая энергия молекул. Первый фактор способствует повышению плотности воды, тогда как рост кинетической энергии приводит к уменьшению плотности, поскольку в последнем случае каждая молекула занимает все больший объем. Суммарный результат этих двух тенденций проявляется в том, что плотность достигает максимума при температуре 277,15 К, выше которой плотность воды монотонно понижается с ростом температуры.

Согласно другой теории, предложенной в 1950 г. Поплом, при плавлении льда в действительности разрывается лишь очень небольшая доля водородных связей. Однако в жидкой воде водородные связи изогнуты, их геометрия искажена по сравнению со льдом. Относительно низкая теплота плавления воды (6,03 кДж/моль) в известной мере подтверждает эту точку зрения.

В 1952 г. Л. Полинг показал, что структура воды может быть подобна структуре некоторых комплексов, включающих в свой состав углеводород и воду, например $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Молекулы воды в таких комплексах, образуют рыхлые структуры, характерные для льда, однако в целом упаковка молекул даже более рыхлая, чем во льду. Примесные молекулы, CH_4 или Cl_2 , занимают пустоты, образованные в льдоподобной структуре воды. Эти комплексы называются клатратными соединениями, или соединениями включения. В модели воды примесные молекулы заменяются на молекулы воды.

Модель Полинга, как оказалось, приписывает структуре воды физически неоправданную жесткость. В связи с этим Франк и Вин предложили весьма близкую модель так называемых мерцающих кластеров. Они предложили, что клатратные рои или кластеры постоянно разваливаются и вновь образуются, причем среднее время их жизни

составляет около 10^{-10} с. На рис. 4.41 дана схема структуры воды по Франку и Вину, модифицированная Немети и Шерага.

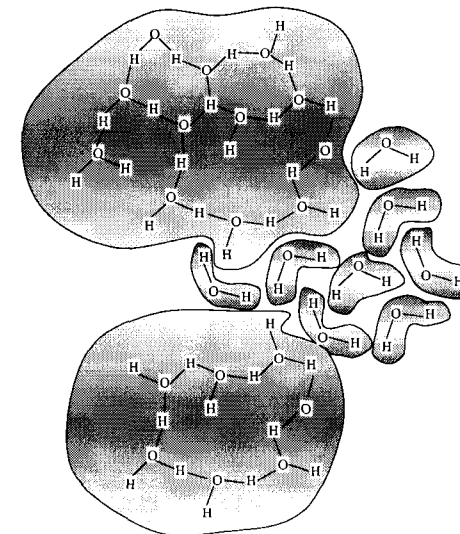


Рис.4.41. Модель мерцающих кластеров.

Каждая молекула воды здесь может образовывать 4, 3, 2, 1 водородную связь или совсем не участвовать в образовании водородных связей. В последнем случае ее состояние совпадает с состоянием примесной молекулы в клатратном комплексе. Образование водородных связей – процесс кооперативный: наличие у данной молекулы воды одной водородной связи облегчает образование других водородных связей. Если одна из водородных связей данной молекулы воды разорвана, то это облегчает разрыв и остальных водородных связей.

4.18.3.3. Некоторые физико-химические свойства воды. В табл. 4.8 приведены некоторые важные физико-химические свойства воды. Аномально высокие значения ряда параметров делают воду уникальным растворителем, исключительно приспособленным для живых систем.

Таблица 4.8

Некоторые физико-химические свойства воды

Точка плавления	273,15 К
Точка кипения	373,15 К
Плотность воды	0,99987 г/мл ($0,99987 \cdot 10^3$ кг/м ³) при 273,15 К 1,00000 г/мл ($1,0000 \cdot 10^3$ кг/м ³) при 277,15 К 0,9167 г/мл ($0,9167 \cdot 10^3$ кг/м ³) при 273,15 К
Плотность льда	
Мольная теплоемкость	75,3 Дж/(К·моль)
Мольная теплота плавления	6,00 кДж/моль
Мольная теплота испарения	40,79 кДж/моль
Диэлектрическая проницаемость	78,54 при 298,15 К
Дипольный момент	1,82 Д ($6,08 \cdot 10^{-30}$ Кл·м)
Вязкость	0,01 П при 293,15 К [0,001 кг/(м·с)]
Поверхностное натяжение	72,75 дин/см при 293,15 К (0,07275 Н/м)
Коэффициент диффузии	$2,4 \cdot 10^{-9}$ м ² /с при 298,15 К

Благодаря высокой теплоемкости вода действует как хороший «термостат» для белков и нуклеиновых кислот, структура и функции которых сильно зависят от температуры окружающей среды. С точки зрения экологии это свойство воды имеет большое значение, поскольку оно существенно влияет на погоду. Огромные массы воды в океанах и озерах поглощают или отдают обратно большие количества тепла без заметного изменения своей температуры. Большая теплота испарения способствует уменьшению потерь воды на испарение. Охлаждение за счет испарения помогает регулировать температуру массы воды.

Хотя теплота плавления льда не очень велика, она все же весьма значительна по сравнению с другими растворителями. Это свойство воды служит защитой против замерзания. Наконец, следует отметить, что высокая диэлектрическая проницаемость воды играет важную роль при растворении множества солей, кислот, оснований. Известно, что сила взаимодействия между двумя зарядами обратно пропорциональна диэлектрической проницаемости среды. При растворении, например, хлористого натрия в воде сила притяжения между ионами Na^+ и Cl^- резко уменьшается, и ионы переходят в гидратированное состояние за счет ион-дипольного взаимодействия. В отличие от этого при растворении хлористого натрия в бензоле (диэлектрическая проницаемость которого составляет всего одну сороковую от диэлектрической проницаемости воды) ионы продолжают удерживаться вместе электростатическими силами притяжения. Поэтому в бензольном растворе число свободных ионов натрия и хлора крайне мало.

ГЛАВА 5

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННОГО И ПРОСТРАНСТВЕННОГО СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ

В главе 4 были рассмотрены упрощенные варианты методов валентных связей и молекулярных орбиталей, дающие качественные представления о строении и свойствах систем, состоящих из многих ядер и электронов. Такие системы в дальнейшем будут называться молекулярными, частным случаем которых могут быть и многоэлектронные атомы. Невозможность упрощенными вариантами получить количественные данные, сопоставимые с результатами экспериментальных измерений относительно молекулярных систем, к которым, в рамках определенных предположений, можно отнести и адсорбционные комплексы на поверхности твердых тел, стимулировало развитие расчетных схем квантовой химии, свободных от введенных приближений.

Быстрый рост числа прикладных и фундаментальных проблем в области исследования нанообъектов и разработки нанотехнологий потребовал создания расчетного алгоритма для интерпретации и предсказания свойств таких объектов, для выяснения механизмов функционирования адсорбционных центров в катализе и химии поверхности, образования кластеров с участием различных конденсированных сред. Исследования динамических свойств требует высокоточных расчетов поверхности потенциальной энергии основного и возбужденных состояний рассматриваемых систем, и если раньше, на ранних этапах своего развития, сфера интересов квантовой химии была в основном ограничена электронным строением молекул, структурными характеристиками их стационарных состояний, то в настоящее время одним из основных направлений квантовой химии стало рассмотрение поведения ядерной подсистемы молекулы, т.е. перемещение ядер в ходе химической реакции.

5.1. Приближение Борна–Оппенгеймера

Выражение для гамильтониана \hat{H}_e многоэлектронной системы, состоящей из M ядер и N электронов, записанное в приближении Борна–Оппенгеймера (БО) в виде (4.3 а), для учета движения ядер необходимо дополнить членом, задающим их кинетическую энергию, в результате чего полный гамильтониан системы приобретает вид:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + \hat{H}_e, \quad (5.1)$$

где M_{α} – масса α -го ядра.

Введенная в главе 4 волновая функция $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ электронной подсистемы предполагала ее независимость от спиновых переменных, учет которых необходим для согласования с экспериментальными результатами (см. главу 3). Ниже будет показано, что учет спинов электронов существенным образом определяет вид волновой функции многоэлектронной системы, которая в наиболее общей форме записывается следующим образом:

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \sigma_1; \mathbf{r}_2, \sigma_2; \dots; \mathbf{r}_N, \sigma_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) = \Phi(\mathbf{r}, \sigma, \mathbf{R}), \quad (5.2)$$

где $\sigma = \{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N\}$. Тогда уравнение Шрёдингера для всей системы (включая электроны и ядра) следует записать в виде

$$\left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + \hat{H}_e \right] \Phi(\mathbf{r}, \boldsymbol{\sigma}, \mathbf{R}) = E \Phi(\mathbf{r}, \boldsymbol{\sigma}, \mathbf{R}), \quad (5.3)$$

где волновая функция $\Phi(\mathbf{r}, \boldsymbol{\sigma}, \mathbf{R})$ зависит от положения ядер и электронов, E – энергия молекулярной системы.

Первым шагом применения приближения БО является решение уравнения Шрёдингера с гамильтонианом \hat{H}_e (4.3 а), в котором, по сравнению с полным гамильтонианом (5.1) молекулярной системы, опущены члены ∇_{α}^2 , учитывающие операторы кинетической энергии, действующие на координаты ядер, т.е.

$$\hat{H}_e \Psi(\mathbf{r}, \boldsymbol{\sigma}, \mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}, \boldsymbol{\sigma}, \mathbf{R}). \quad (5.4)$$

В уравнении (5.4) волновая функция обозначена через $\Psi(\mathbf{r}, \boldsymbol{\sigma}, \mathbf{R})$, чтобы подчеркнуть ее отличие от волновой функции $\Phi(\mathbf{r}, \boldsymbol{\sigma}, \mathbf{R})$, являющейся решением уравнения (5.3), отличным от уравнения (5.4). Волновая функции $\Psi(\mathbf{r}, \boldsymbol{\sigma}, \mathbf{R})$ и электронная энергия $E_e(\mathbf{R})$ зависят от координат ядер как от параметров. В случае двухатомной молекулы электронные уровни энергии молекулы будут функциями только расстояния R между ядрами, но не от ориентации молекулы в пространстве. Следовательно, энергия $E_e(\mathbf{R})$ совпадает с теми самыми функциями $E(R)$, которые для молекулы H_2 изображены на рис. 4.2, а для молекулярного иона H_2^+ – на рис. 4.17.

В соответствии с приближением БО, функция $E(\mathbf{R})$ используется в качестве потенциальной энергии при рассмотрении движения ядер, т.е. в уравнении Шрёдингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + E_e(\mathbf{R}) \right] \upsilon(\mathbf{R}) = E^{\dagger} \upsilon(\mathbf{R}), \quad (5.5)$$

где оператор кинетической энергии относится к ядрам, волновая функция $\upsilon(\mathbf{R})$ является функцией ядерных координат, а энергия E^{\dagger} , как и в уравнении (5.3) не зависит от каких-либо параметров.

После того как две шрёдингерские задачи (5.4) и (5.5), одна для электронного движения, а другая – для ядерного, доведены до конца можно утверждать в соответствии теоремой Борна – Оппенгеймера, что энергия E^{\dagger} из уравнения (5.5) является хорошим приближением к точной энергии E из решения уравнения (5.3). Кроме того, согласно этой теореме, хорошую аппроксимацию волновой функции $\Phi(\mathbf{r}, \boldsymbol{\sigma}, \mathbf{R})$ точной задачи (5.3) дает произведение

$$\Phi(\mathbf{r}, \boldsymbol{\sigma}, \mathbf{R}) = \Psi(\mathbf{r}, \boldsymbol{\sigma}, \mathbf{R}) \upsilon(\mathbf{R}). \quad (5.6)$$

В системе координат $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M$ функции $E_e(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$ соответствует некоторая многомерная поверхность, носящая название поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Решение задачи (5.5) служит основой задач о колебаниях ядер молекулы и о ее вращении как целого.

5.2. Волновая функция многоэлектронной системы

Найденная из решения уравнения Шрёдингера (5.4) волновая функция $\Psi(\mathbf{r}, \boldsymbol{\sigma}, \mathbf{R})$ является по сути многоэлектронной волновой функцией, структура и свойства которой определяются двумя важнейшими принципами: принципом тождественности микрочастиц, в частности электронов, и принципом Паули.

Принцип тождественности микрочастиц утверждает, что многочастичная система может описываться только такими многочастичными волновыми функциями, перестановка в которых координат любой пары частиц оставляет волновые функции неизменными (симметричные функции) или приводит к их умножению на -1 (антисимметричные функции).

Согласно принципу Паули волновая функция многоэлектронной системы должна быть антисимметричной при перестановке в ней координат любой пары частиц.

Этот принцип не вытекает из основных постулатов квантовой механики, а является обобщением опытных данных. Он был введен в квантовую физику как вспомогательное предположение для согласования теоретически рассчитанных спектров многоэлектронных атомов с результатами экспериментов.

В разделе 4.3 при описании метода Гайтлера и Лондона для молекулы водорода, содержащей два электрона, рассматривались одноэлектронные волновые функции $\chi_A(1)$ и $\chi_B(2)$, не учитывающие спин электрона. Из этих функций были построены две двухэлектронные функции

$$\Psi_S(1,2) = \sqrt{\frac{1}{2(1+S^2)}} [\chi_A(1)\chi_B(2) + \chi_A(2)\chi_B(1)]$$

и

$$\Psi_A(1,2) = \sqrt{\frac{1}{2(1-S^2)}} [\chi_A(1)\chi_B(2) - \chi_A(2)\chi_B(1)],$$

которые также были независимы от спинов электрона 1 с декартовыми координатами $\{x_1, y_1, z_1\}$ и электрона 2 $\{x_2, y_2, z_2\}$. Обе эти функции зависят исключительно от пространственных координат электронов.

При построении полной двухэлектронной функции будем также исходить из одноэлектронных функций, спин-орбиталей

$$\varphi_1(\mathbf{r}_1, \sigma_1) = \chi_1(\mathbf{r}_1) \eta(\sigma_1) \quad \text{и} \quad \varphi_2(\mathbf{r}_2, \sigma_2) = \chi_2(\mathbf{r}_2) \eta(\sigma_2), \quad (5.7)$$

которые в соответствии с (3.67) учитывают спиновые одноэлектронные состояния. Эти функции можно записать более компактно

$$\varphi_1(1) = \varphi_1(\mathbf{r}_1, \sigma_1) \quad \text{и} \quad \varphi_2(2) = \varphi_2(\mathbf{r}_2, \sigma_2), \quad (5.8)$$

где цифрой 1, стоящей в скобках, обозначены пространственные и спиновые координаты электрона 1, а цифрой 2 – электрона 2.

Если электроны не взаимодействуют друг с другом, то волновая функция двухэлектронной системы должна быть представлена в виде произведения $\varphi_1(1) \varphi_2(2)$. Наряду с этим произведением, это же состояние двухэлектронной системы может быть записано

как $\varphi_1(2)\varphi_2(1)$. Понятно, что для удовлетворения принципа Паули состояние двухэлектронной системы должно описываться антисимметричной волновой функцией вида

$$\Psi(1, 2) = \varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1). \quad (5.9)$$

Выражение (5.9) для двухэлектронной волновой функции можно переписать как детерминант второго порядка

$$\Psi(1, 2) = \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) \end{vmatrix}. \quad (5.10)$$

Дж. Слэтер показал, что если исходить из ортонормированных одноэлектронных функций $\varphi_1(1), \varphi_2(2), \dots, \varphi_N(N)$, то многоэлектронная волновая функция N невзаимодействующих между собой электронов записывается через детерминант

$$\Psi_0(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \dots & \varphi_1(N) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_2(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_N(1) & \varphi_N(2) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix}, \quad (5.11)$$

где $1/\sqrt{N!}$ – множитель, обеспечивающий нормировку многоэлектронной волновой функции. Такой детерминант получил название детерминанта Слэтера (иногда его еще называют антисимметризованным произведением одноэлектронных функций). Детерминантная запись многоэлектронной волновой функции учитывает принцип тождественности электронов, а свойства детерминанта как математического объекта полностью отражают свойства волновой функции невзаимодействующих между собой электронов.

Однако если предположить, что в реальной многоэлектронной системе каждый электрон может быть описан индивидуальной волновой функцией φ_i , то из таких функций можно построить многоэлектронную волновую функцию также в виде детерминанта (5.11). Такой подход предполагает, что на каждый электрон системы действует некоторый усредненный потенциал, создаваемый остальными электронами и ядрами; он носит название одноэлектронного или орбитального приближения. Одноэлектронные функции φ_i называются атомными орбиталями при рассмотрении атомов или молекулярными орбиталями в случае молекулы. Существует и другое, не совсем точное название изложенного метода, а именно – метод независимых электронов, несмотря на их эффективное взаимодействие друг с другом.

5.3. Метод самосогласованного поля

5.3.1. Уравнения самосогласованного поля Хартри. Идея независимости электронов, описываемых одноэлектронными волновыми функциями φ_i , которые получаются при явном учете взаимодействия электронов, была реализована в наиболее широко используемом методе квантовой химии – методе самосогласованного поля (ССП). Этот метод впервые разработал и применил для расчета многоэлектронных атомов Д. Хартри (1927 г.), который исходил из волновой функции многоэлектронной системы в виде простого произведения ортонормированных одноэлектронных функций φ_i

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \varphi_1(1)\varphi_2(2) \dots \varphi_N(N). \quad (5.12)$$

Используя формулу (1.100) для вычисления энергии с пробной волновой функцией в виде (5.12) и гамильтонианом \hat{H}_e (4.3 б), легко в атомной системе единиц получить равенство

$$E = \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^*(i) \hat{H}(i) \varphi_i(i) dv_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \iint \varphi_i^*(i) \varphi_j^*(j) \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \varphi_i(i) \varphi_j(j) dv_i dv_j, \quad (5.13)$$

из которого видно, что энергия в данном случае зависит от вида одноэлектронных функций. Такие математические структуры носят название функционалов. В выражении (5.13) $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, а интеграл

$$\iint \varphi_i^*(i) \varphi_j^*(j) \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \varphi_i(i) \varphi_j(j) dv_i dv_j = J_{ij} \quad (5.14)$$

задает кулоновское взаимодействие электронов i и j , пространственное распределение которых описывается функциями $\varphi_i(i)$ и $\varphi_j(j)$. В двойной сумме по i и j опущен член с $i \neq j$ для исключения «самодействия» электронов.

Если минимизировать выражение (5.13), рассматривая в качестве независимых переменных сами одноэлектронные функции при условии сохранения их ортонормированности, то можно получить уравнение самосогласованного поля Хартри

$$\left[\hat{H}(i) + \sum_{j=1, j \neq i}^N \int \frac{\varphi_j^*(j) \varphi_j(j) dv_j}{r_{ij}} \right] \varphi_i(i) = \varepsilon_i \varphi_i(i), \quad (5.15)$$

где $\hat{H}(i)$ дается выражением (4.3 в), а ε_i – одноэлектронные энергии. Уравнение (5.15) справедливо для произвольного $i=1, 2, \dots, N$, т.е. фактически оно представляет систему связанных интегро-дифференциальных уравнений. Чтобы решить эту систему необходимо предварительно вычислить среднюю потенциальную энергию взаимодействия i -го электрона со всеми остальными электронами системы

$$\bar{g}(i) = \sum_{j=1, j \neq i}^N \int \frac{\varphi_j^*(j) \varphi_j(j) dv_j}{r_{ij}} = J_{ij}. \quad (5.16)$$

С другой стороны, для вычисления величины $\bar{g}(i)$ необходимо знать одноэлектронные функции $\varphi_j(j)$. Таким образом, решать систему (5.15) можно только при знании функций $\varphi_j(j)$, а они находятся из решения уравнений самосогласованного поля Хартри. Выйти из этой ситуации можно в рамках так называемой итерационной процедуры или процедуры самосогласования, что и дало название методу.

Итерационная процедура заключается в реализации нескольких последовательных шагов.

1. Задается некоторый набор начальных функций $\{\varphi_j^{(0)}\}$. При расчете многоэлектронных атомов в качестве исходных выбираются атомные орбитали водородо-

подобного атома с несколько видоизмененным показателем экспоненты, который считается вариационным параметром.

- Используя выбранный набор, по формуле (5.13) вычисляется полная энергия $E^{(0)}$ рассматриваемой системы, а также средняя потенциальная энергия $\bar{g}(i)$ взаимодействия i -го электрона со всеми остальными электронами, т.е. для $i=1, 2, \dots, N$ (см. (5.16)).
- Знание $\bar{g}(i)$ на начальном наборе функции позволяет решить уравнения ССП Хартри (5.15), в результате чего получается новый набор функций $\{\varphi_i^{(1)}\}$, который в общем случае не совпадает с $\{\varphi_i^{(0)}\}$.

Затем снова повторяется второй шаг, который дает $E^{(1)}$ и $\bar{g}\{\varphi_i^{(1)}\}$, а реализация третьего шага позволяет получить следующий набор функций $\{\varphi_i^{(2)}\}$.

Так повторяется до тех пор, пока абсолютное значение разности энергий, полученных на k и $k+1$ шагах, не станет меньшим наперед заданного числа, т.е. $|E^{(k)} - E^{(k+1)}| < \lambda$. По окончании итерационной процедуры средние потенциальные энергии $\bar{g}\{\varphi_i^{(k+1)}\}$ оказываются согласованными с набором функций $\{\varphi_i^{(k)}\}$.

5.3.2. Уравнения самосогласованного поля Хартри – Фока. Так как многоэлектронная волновая функция Хатри (5.12) не учитывает многие свойства многоэлектронной системы, то результаты полученные методом ССП Хатри оказались не совсем точными. Этот недостаток метода был устранен В.А. Фоком, который предложил при выводе уравнений ССП использовать волновую функцию в виде детерминанта Слэтера Ψ_0 (5.11). Такой подход приводит к уравнениям самосогласованного поля Хартри–Фока (Hartree–Fock – HF).

Энергия многоэлектронной системы с использованием волновой функции (5.11) имеет вид

$$E = \sum_{i=1}^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}), \quad (5.17)$$

где

$$h_{ii} = \int \varphi_i^*(i) \hat{H}(i) \varphi_i(i) dv_i. \quad (5.17 a)$$

Определение интеграла J_{ij} дается формулой (5.14), а интеграл

$$K_{ij} = \iint \frac{\varphi_j^*(j) \varphi_i^*(i) \varphi_j(i) \varphi_i(j)}{r_{ij}} dv_i dv_j, \quad (5.18)$$

называется обменным интегралом. В равенстве (5.17) «самодействие» электронов учитывается автоматически, так как согласно (5.14) и (5.18)

$$J_{ii} = K_{ii}. \quad (5.19)$$

Из (5.17) видно, что выражение для энергии, полученное с антисимметризированной волновой функцией (5.11), как и в подходе Хартри, зависит от вида набора функций

$\{\varphi_i\}$. Дополнив выражение для энергии (5.17) требованием ортонормированности функций φ_i , можно вариационным методом получить уравнения ССП Хартри–Фока, которые имеют вид

$$\hat{H}(i) \varphi_i(i) + \sum_{j=1}^N \int \frac{\varphi_j^*(j) \varphi_j(j) dv_j}{r_{ij}} \cdot \varphi_i(i) - \sum_{j=1}^N \int \frac{\varphi_j^*(j) \varphi_i(j) dv_j}{r_{ij}} \cdot \varphi_j(i) = \varepsilon_i \varphi_i(i) \quad (5.20)$$

и справедливы для любого $i=1, 2, \dots, N$, т.е. вновь получаем систему связанных интегродифференциальных уравнений, однако гораздо более сложную по сравнению с системой (5.15).

Уравнение (5.20) можно переписать, введя оператор Фока $\hat{F}(i)$

$$\hat{F}(i) \varphi_i(i) = [\hat{H}(i) + \hat{g}_F(i)] \varphi_i(i) = \varepsilon_i \varphi_i(i), \quad (5.20 a)$$

где фоковский кулоновско-обменный оператор $\hat{g}_F(i)$ определяется равенством

$$\hat{g}_F(i) \varphi_i(i) = \sum_{j=1}^N \int \frac{\varphi_j^*(j) \varphi_j(j) dv_j}{r_{ij}} \cdot \varphi_i(i) - \sum_{j=1}^N \int \frac{\varphi_j^*(j) \varphi_i(j) dv_j}{r_{ij}} \cdot \varphi_j(i). \quad (5.20 б)$$

Система уравнений (5.20), как и рассмотренная выше система (5.15), может быть решена численно для центрально-симметричного поля с применением итерационной процедуры.

Уравнения ССП в варианте Хартри–Фока составляют основу всех практических методов расчета пространственного строения и электронной структуры атомов, молекул, адсорбционных комплексов и кристаллов.

Все многоэлектронные системы можно разделить на два больших класса. Если в системе с четным количеством электронов число электронов с квантовым числом $m_s = 1/2$ равно числу электронов с $m_s = -1/2$, то в таких системах на каждой орбитали φ_i располагается по два электрона. Основное состояние таких многоэлектронных систем синглетное и они носят название систем с замкнутой оболочкой. Для краткости будем считать, что электроны с $m_s = 1/2$ образуют α -подсистему, а с $m_s = -1/2$ – β -подсистему. Синглетные системы удобно рассматривать в так называемом ограниченном методе Хартри–Фока (ОХФ). Если же в системе количество α -электронов отлично от количества β -электронов (независимо от четного количества всех электронов), то такие системы называются спин-поляризованными (системами с открытыми оболочками) и для их рассмотрения применяется неограниченный метод Хартри–Фока (НХФ).

Выражение для энергии (5.17) для системы с замкнутой оболочкой сводится к

$$E = 2 \sum_{i=1}^{N/2} h_{ii} + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}), \quad (5.21)$$

а система уравнений Хартри–Фока (5.20) записывается в виде

$$\hat{H}(i) \varphi_i(i) + \sum_{j=1}^{N/2} 2 \int \frac{\varphi_j^*(j) \varphi_j(j) dv_j}{r_{ij}} \varphi_i(i) - \sum_{j=1}^{N/2} \int \frac{\varphi_j^*(j) \varphi_i(j) dv_j}{r_{ij}} \varphi_j(i) = \varepsilon_i \varphi_i(i). \quad (5.22)$$

Каждой одноэлектронной функции φ_i (атомной орбитали для атома или молекулярной орбитали для молекулы), которая является решением уравнения (5.22), отвечает орбитальная энергия ε_i . Орбитали $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N/2}$ с низшими значениями энергии $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_{N/2}$ называются занятыми орбиталями. Орбитали $\varphi_{N/2+1}, \varphi_{N/2+2}, \dots$, энергии которых имеют более высокие значения $\varepsilon_{N/2+1}, \varepsilon_{N/2+2}, \dots$, называются свободными или вакантными. Следует отметить, что такое разбиение орбиталей на занятые и вакантные не всегда реализуется. Для систем, в которых появляются пространственно локализованные состояния, возможно иное заполнение орбиталей.

Из уравнения (5.22) можно получить выражение для одноэлектронных энергий

$$\varepsilon_i = h_{ij} + \sum_{l=1}^{N/2} [2J_{il} - K_{il}], \quad (5.23)$$

что для полной электронной энергии многоэлектронной системы в приближении Хартри–Фока (5.21) даст

$$E_{\text{ХФ}} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \varepsilon_i + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} [2J_{ij} - K_{ij}]. \quad (5.24)$$

Из формулы (5.24) видно, что полная энергия молекулярной системы не равна сумме одноэлектронных энергий, а отличается от нее членами, задающими энергию межэлектронного взаимодействия. Иными словами, многоэлектронная задача сводится к одноэлектронной типа (5.22) лишь формальным образом, благодаря введению потенциала, описывающего усредненное поле.

Электронная энергия молекулярной системы в адиабатическом приближении представляет собой сумму кинетической энергии электронов, потенциальной энергии их притяжения к неподвижным ядрам и потенциальной энергии межэлектронного отталкивания. В приближении Хартри–Фока энергия выражается через сумму интегралов h_{ij} , каждый из которых определяет кинетическую энергию электрона на орбитали φ_i (см. 5.17 а) и потенциальную энергию его притяжения к ядрам, а также сумму интегралов $(2J_{ij} - K_{ij})$, которая интерпретируется как энергия межэлектронного взаимодействия.

Как отмечалось выше кулоновский интеграл J_{ij} задает кулоновскую энергию взаимодействия двух электронов, пространственное распределение которых описывается орбиталями φ_i и φ_j . Этим интегралом учитывается энергия отталкивания пары электронов независимо от их спинового состояния. Отличие обменного интеграла K_{ij} от кулоновского заключается в том, что электроны «поменялись» орбиталями φ_i и φ_j , что возможно только для электронов с одним и тем же значением спина. В силу этого электроны с одинаковыми спинами с меньшей вероятностью находятся друг возле друга, чем электроны с противоположными спинами. Так как среднее расстояние между электронами каждой из α - и β -подсистем больше, чем расстояние между электронами с противоположными спинами, то отталкивание между ними должно быть меньше. Разность между кулоновским отталкиванием электронов с одинаковыми спинами и реальным отталкиванием, которое учитывает пониженную вероятность пребывания электронов вблизи друг друга, представляет собой «обменную энергию».

В связи с этим в методе Хартри–Фока учитывается обменная корреляция электронов, т.е. взаимозависимость движения электронов с одинаковыми спинами, обусловленная принципом Паули. Корреляция, вызванная взаимным кулоновским

отталкиванием электронов с противоположными спинами, в методе Хартри–Фока не учитывается.

5.3.3. Уравнения Хартри–Фока–Рутаана. В предыдущем подразделе отмечалось, что из-за математической сложности система связанных интегро-дифференциальных уравнений Хартри–Фока (5.20) для молекул не имеет аналитического решения. Численное представление зависимости хартри-фоковских орбиталей от трех координат весьма громоздкое и не поддается аналитическому осмыслению. Расчеты свойств молекулярных систем стали возможными только тогда, когда было предложено представлять волновые функции молекулярных орбиталей в виде линейной комбинации известных атомных функций, которые сами зависят от трех декартовых или сферических координат (см. главы 3 и 4). В настоящее время набор функций, по которым ведется разложение молекулярной орбитали, называется базисным и он в большинстве случаев не является набором атомных орбиталей.

Рассмотрим исторически первую реализацию метода Хартри–Фока, предложенную в 1951 г. Рутааном, основанную на представлении молекулярных орбиталей в виде линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО).

Если функции (МО), входящие в выражение для энергии (5.21) многоэлектронной системы с замкнутой оболочкой, представить в виде линейной комбинации базисного набора m атомных орбиталей $\chi_p(\mathbf{r})$, т.е.

$$\begin{aligned} \varphi_i^*(\mathbf{r}) &= \sum_{p=1}^m \chi_p^*(\mathbf{r}) C_{pi}^*; & \varphi_j^*(\mathbf{r}) &= \sum_{s=1}^m \chi_s^*(\mathbf{r}) C_{sj}^*; \\ \varphi_i(\mathbf{r}) &= \sum_{r=1}^m \chi_r(\mathbf{r}) C_{ri}; & \varphi_j(\mathbf{r}) &= \sum_{q=1}^m \chi_q(\mathbf{r}) C_{qj}, \end{aligned} \quad (5.25)$$

то оно может быть записано в виде

$$E = 2 \sum_{p,r=1}^m H_{pr} P_{pr} + \frac{1}{2} \sum_{p,s=1}^m \sum_{r,q=1}^m P_{pr} \left\{ [pr|sq] - \frac{1}{2} [pq|sr] \right\} P_{sq}. \quad (5.26)$$

В формуле (5.26)

$$H_{pr} = \int \chi_p^*(1) \hat{H}(1) \chi_r(1) dv_1 \quad (5.27)$$

– матричный элемент одноэлектронной части (4.3 в) гамильтониана;

$$[pr|sq] = \iint \frac{\chi_p^*(1) \chi_r(1) \chi_s^*(2) \chi_q(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2, \quad (5.28)$$

$$[pq|sr] = \iint \frac{\chi_p^*(1) \chi_q(1) \chi_s^*(2) \chi_r(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 \quad (5.28 \text{ а})$$

– двухэлектронные интегралы межэлектронного взаимодействия;

$$P_{pr} = 2 \sum_{j=1}^{N/2} C_{pj}^* C_{rj} \quad (5.29)$$

– матричный элемент матрицы порядков связей или одноэлектронной матрицы плотности.

Если в формулах (5.28) и (5.28 а) индексы p, r, s и q относятся к орбиталям, принадлежащим одному атому, то соответствующие интегралы называются одноцентровыми, если они нумеруют орбитали, относящиеся к двум различным атомам, получаются двухцентровые интегралы. Аналогичное определение трехцентровых и четырехцентровых интегралов.

Подставив разложения (5.25) для функций φ_j^* , φ_i и φ_j в уравнения Хартри–Фока (5.22), получим систему однородных связанных алгебраических уравнений Хартри–Фока–Рутаана (ХФР) для определения коэффициентов разложения МО по АО

$$\sum_{p=1}^m C_{pi} \left[H_{qp} + \sum_{r,s=1}^m P_{rs} \left\{ [qp|rs] - \frac{1}{2} [qs|rp] \right\} - \varepsilon_i S_{qp} \right] = \sum_{p=1}^m C_{pi} (F_{qp} - \varepsilon_i S_{qp}) = 0, \quad (5.30)$$

где

$$F_{qp} = H_{qp} + \sum_{r,s=1}^m P_{rs} \left\{ [qp|rs] - \frac{1}{2} [qs|rp] \right\} \quad (5.31)$$

матричный элемент фокиана.

Система (5.30) справедлива для любого $q = 1, 2, \dots, m$ и имеет решение только для тех значений орбитальных энергий ε_i , при которых

$$\det |F_{qp} - \varepsilon_i S_{qp}| = 0. \quad (5.32)$$

Так как матричные элементы F_{qp} зависят через P_{rs} (5.29) от орбитальных коэффициентов C_{pi} , то уравнения ХФР являются нелинейными относительно искомым величин однородными уравнениями. Систему нелинейных однородных уравнений обычно решают с помощью процедуры самосогласования.

Как и в случае уравнений ССП Хартри, рассмотрим решение системы уравнений (5.30) по этой процедуре. На первом шаге в матричных элементах фокиана F_{qp} (5.31) пренебрегают двухэлектронной частью и система уравнений (5.30) сводится к системе уравнений, содержащих члены, зависящие только от координат одного электрона,

$$\sum_{p=1}^m C_{pi} [H_{qp} - \varepsilon_i S_{qp}] = 0. \quad (5.33)$$

Диагонализация матрицы

$$\mathbf{H} - \varepsilon \mathbf{S} \quad (5.34)$$

дает m ее собственных значений $\varepsilon_i^{(0)}$, последовательная подстановка которых в систему (5.33) позволяет получить начальный набор коэффициентов $\{C_{pi}^{(0)}\}$. Исходя из набора $\{C_{pi}^{(0)}\}$, вычисляются элементы (5.29) матрицы плотности, что позволяет построить нулевое приближение матричных элементов фокиана $F_{qp}^{(0)}$ и по формуле (5.26) вычислить энергию $E^{(0)}$ рассматриваемой системы. Знание $F_{qp}^{(0)}$ позволяет найти новые значения $\varepsilon_i^{(1)}$, $\{C_{pi}^{(1)}\}$ и $E^{(1)}$. Далее сравниваются значения полной энергии на двух последовательных шагах, если абсолютное значение их разности становится меньше наперед заданного

числа λ , то считается, что самосогласование достигнуто, если больше этого числа λ , то процедура повторяется вновь.

В итерационной процедуре участвуют занятые молекулярные орбитали, поэтому по окончании процесса самосогласования вакантные МО оказываются менее точными, чем занятые.

5.4. Анализ заселенностей, структуры и кратности связей

Помимо орбитальных энергий и полной энергии молекулярной системы, среди данных квантовохимических расчетов важное значение имеют такие величины как атомные заселенности, заряды на атомах, валентное состояние атомов и кратность (порядок) связей. Поскольку молекулярные орбитали ортогональны, с анализом их заселенностей проблем не возникает. Определение доли электронной плотности, которая «принадлежит» отдельному атому, затруднено поскольку, во-первых, на атоме, как правило, центрировано несколько базисных функций, во-вторых, базисные функции неортогональны. Чтобы учесть первое обстоятельство, достаточно провести суммирование по всем базисным функциям, центрированным на данном атоме. Сложнее обстоит дело с проблемой неортогональности базисных функций.

Рассмотрим вычисление этих величин для случая замкнутой электронной оболочки, когда количество занятых МО равно $N/2$. Предположим, что некая МО $\varphi_i(\mathbf{r})$ представлена в виде разложения

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{A=1}^M \sum_{p \in A} C_{Api} \chi_{Ap}(\mathbf{r}), \quad (5.35)$$

где $\chi_{Ap}(\mathbf{r})$ – орбиталь с номером p , центрированная на атоме A , C_{Api} – соответствующий данной орбитали коэффициент разложения. Сумма $\sum_{p \in A}$ вычисляется по всем орбиталям $\chi_{Ap}(\mathbf{r})$, принадлежащим атому A . Так как МО φ_i нормирована, то

$$\int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) dv = \sum_{A=1}^M \sum_{p \in A} C_{Api}^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B=1}^M \sum_{p \in A} \sum_{r \in B} C_{Api} C_{Bri} S_{Ap,Br} = 1, \quad (5.36)$$

где $S_{Ap,Br}$ – интеграл перекрывания орбиталей χ_{Api} и χ_{Bri} , принадлежащих атомам A и B соответственно. Величина C_{Api}^2 называется парциальной заселенностью АО χ_{Ap} и задает вклад электронной плотности, который эта орбиталь вносит в заселенность МО φ_i (иногда ее называют чистой заселенностью). Второе слагаемое в (5.36) описывает заселенность перекрывания пар орбиталей χ_{Ap} и χ_{Br} . Соответствующая плотность велика в той области, где орбитали различных атомов имеют одновременно заметные значения одного знака. Очевидно, что желательно каким-то образом отнести эту «общую» электронную плотность к каждому из этих атомов.

Суммируя выражение (5.36) по всем занятым МО, получим

$$\sum_{i=1}^{N/2} \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) dv = \sum_{i=1}^{N/2} n_i \left[\sum_{A=1}^M \sum_{p \in A} C_{Api}^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B=1}^M \sum_{p \in A} \sum_{r \in B} C_{Api} C_{Bri} S_{Ap,Br} \right] = N, \quad (5.37)$$

где n_i – число заполнения i -й МО (в ОХФ $n_i = 2$, в НХФ $n_i = 1$, в методах конфигурационного взаимодействия, которые будут кратко описаны ниже, величина n_i может быть нецелой). Равенство (5.37) задает распределение N электронов по атомным орбиталям и его можно представить в виде

$$N = \sum_A P_A + \sum_{B \neq A} P_{AB}. \quad (5.38)$$

Р. Малликен, учитывая то, что между АО, принадлежащими различным атомам, интегралы перекрытия не равны нулю, предположил, что общая электронная плотность на атоме A состоит из атомной составляющей

$$P_A = \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{p \in A} n_i C_{Api}^2 \quad (5.39)$$

и составляющих, характеризующих заселенности перекрытия орбиталей атома A с орбиталями всех остальных атомов молекулярной системы

$$P_{AB} = \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} n_i C_{A\mu i} C_{B\nu i} S_{A\mu, B\nu}. \quad (5.40)$$

Заселенность перекрытия P_{AB} Малликен предложил делить поровну между двумя атомами. Данная схема хороша в том случае, если рассматривается заселенность перекрытия между одинаковыми атомами, находящимися в одинаковом окружении. Чтобы учесть возможную неэквивалентность атомов, был предложен ряд схем, в которой отнесение той или иной доли заселенности проводилось на основе различных принципов, например в соответствии с электроотрицательностями атомов.

Таким образом, суммарная заселенность R_A атома A согласно Малликену задается формулой

$$R_A = P_A + P_{AB} / 2. \quad (5.41)$$

Соотношение (5.41) гарантирует выполнение условия

$$\sum_A R_A = N. \quad (5.42)$$

Тогда заряд на атоме Q_A будет равен

$$Q_A = Z_A - R_A, \quad (5.43)$$

где Z_A – заряд ядра атома A .

Заселенность по Лёвдину задается согласно формуле (5.39). Однако перед ее вычислением производится ортогонализация базисного набора, что позволяет избавиться от межатомных составляющих.

В химии принято классифицировать связи по кратности. Различают одинарные (простые), двойные, тройные и четвертичные связи. Одно время в качестве индекса кратности связи использовали межатомные заселенности перекрытия. Эти величины имеют тот недостаток, что они численно не соответствуют значениям кратности связей, традиционно приписываемым связям в реперных системах: 1 – в молекулах H_2 и F_2 ; 2 – в

молекуле этилена; 3 – в молекулах ацетилен и азота. Кроме того, оказалось, что в ряде случаев (особенно для соединений переходных металлов) заселенности перекрытия оказываются отрицательными, что противоречит самой концепции кратности связей. Впервые индексы порядков связей – индексы Уайберга – были введены К. Уайбергом (1968 г.) для расчетов в ортогональном базисе:

$$W_{AB} = \sum_{p \in A} \sum_{r \in B} P_{pr}. \quad (5.44)$$

Квадратичная зависимость индексов Уайберга от недиагональных элементов матрицы плотности обеспечивает их положительное значение, а практика полуэмпирических расчетов показала, что получаемые по этой формуле кратности связей действительно близки (или даже совпадают) с принятыми реперными значениями.

Полученные значения порядков связей можно использовать для расчета реализованных валентностей атомов, входящих в состав молекул. Одно из определений валентности (V) заключается в том, что она приравнивается сумме кратностей связей (W), образуемых атомом:

$$V_A = \sum_{B \neq A} W_{AB}. \quad (5.45)$$

Поскольку понятие кратности относится к ковалентным связям, то рассчитанную таким образом валентность можно определить как ковалентность.

В неэмпирических расчетах базисные функции неортогональны. Индексы связей, при расчете которых учитывается это обстоятельство, были предложены И. Майером:

$$B_{AB} = \sum_{p \in A} \sum_{r \in B} (PS)_{pr} (PS)_{rp}. \quad (5.46)$$

Постепенно были выявлены недостатки анализа заселенностей по Малликену: расчеты с диффузными и поляризующими функциями иногда приводили к отрицательным заселенностям; в случае иных соединений расчет может привести к эффективным атомным зарядам, противоречащим тем, которые можно ожидать из соображений электроотрицательностей атомов; наконец, результаты анализа, существенно зависящие от размера базиса, иногда становятся нереалистичными при последовательном расширении базисного набора.

5.5. Базисные функции

Методы, основанные на точном решении уравнений Рутаана (5.30), называются неэмпирическими. Второе название этих методов *ab initio* – расчет из первых принципов, исходя из начал. Для таких расчетов необходимо в принципе знание только так называемых мировых постоянных (m_0 – масса электрона, e – его заряд, h – постоянная Планка).

Эффективность метода ХФР зависит от того, насколько удачно выбран набор функций (базисный набор) для разложения МО. При этом обычно руководствуются двумя критериями, которые в некоторой степени можно считать противоположными и которые определяются возможностями вычислительной техники – объемом ее оперативной памяти и быстродействием. При решении системы уравнений (5.30) основные сложности возникают при расчете многоцентровых двухэлектронных интегралов (5.28). Их количество по порядку величины составляет $m^4/8$, где m – число базисных функций. Поэтому, с одной стороны, базисные функции должны быть такими, чтобы небольшое их

количество позволяло хорошо аппроксимировать МО. С другой стороны, использование базисных функций должно обеспечить быстрый расчет двухэлектронных интегралов, учитывая их большое количество. В принципе, в качестве базисного набора функций можно использовать любые функции, которые в достаточной мере охватывают пространство электронного распределения.

В настоящее время в квантовой химии используют два типа базисных функций, каждый из которых отвечает одному из двух указанных выше критериев. Функции обоих типов одноцентровые, т.е. они "привязаны" к некоторой точке пространства и обладают определенной симметрией относительно этой точки. Как правило, в качестве центра берутся атомные ядра, хотя базисные функции можно "привязать" и к определенным связям. В других случаях используют функции с плавающим центром, т.е. точки, на которых центрированы базисные функции, не фиксируют до начала расчетов, а их положения варьируют до достижения минимума энергии молекулярной системы.

При расчетах многоатомных молекул главный вопрос не в том, какие орбитали использовать, а в том, чтобы, приняв во внимание известную недостаточную точность системы используемых базисных функций, соответствующей оценкой результатов расчетов сделать вывод об адекватности полученных значений физических и химических свойств молекул экспериментальным данным.

Расчеты методом ХФР электронного распределения в атомах, т.е. АО в них, показали, что для их аналитического представления достаточен базис слэтеровских функций (орбиталей слэтеровского типа – ОСТ-базис):

$$\begin{aligned} \chi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) &= R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi), \\ R_{n,l} &= N_n r^{n-1} e^{-\xi r}, \\ N_n &= (2\xi)^{n+1/2} / (2n!)^{1/2}, \end{aligned} \quad (5.47)$$

где N_n – нормировочный множитель, ξ – вариационный параметр (слэтеровская экспонента). Эти функции отличаются от АО, полученных как решение уравнения Шрёдингера для водородоподобного атома (см. главу 3) тем, что в радиальной части оставлен только один член, а вместо главного квантового числа вводится эффективное квантовое число, которое может быть и не целым. Угловой множитель имеет симметрию s -, p -, d - и f -орбиталей. Поэтому ОСТ с одинаковыми значениями l , но с разными главными квантовыми числами n – неортогональны.

Принято называть значения параметров ξ оптимизированными, если их значения выбраны так, чтобы полная энергия атома принимала минимальное значение при заданном числе базисных функций. Оказалось, что уже в минимальном базисе, в котором количество базисных функций равно количеству АО, воспроизводятся относительно точные результаты. Минимальный ОСТ-базис принято называть одноэкспоненциальным базисом. Количество АО выбирается таким, чтобы оно было достаточным для размещения электронов нейтрального атома. Сферическая симметрия атомов и пространственная инвариантность молекул требует включения всех np -орбиталей при наличии в атоме хотя бы одного p -электрона. Аналогичная ситуация и в случае появления в атоме хотя бы одного d -электрона, когда в базисный набор включают все пять d -функций.

Расчеты, выполненные Е. Клементи показали, что для атомов с $Z \leq 10$ для аппроксимации АО с тем, чтобы они были пригодны для использования в расчетах молекул, следует перейти к двухэкспоненциальному базису. В этом базисе количество базисных функций с заданными значениями l и m в два раза превышает количество АО с

теми же значениями l и m . ОСТ-базис удобен тем, что в нем можно использовать небольшое количество базисных функций и он применяется при расчетах электронного строения атомов, двухатомных и линейных молекул. Однако расчет двухэлектронных многоцентровых, особенно четырехцентровых, интегралов (5.28) оказывается очень сложным. Среднее время расчета одного многоцентрового интеграла в ОСТ-базисе составляет десятые доли секунды при быстродействии вычислительной машины $(2-3) \cdot 10^6$ операций в секунду. Поэтому достаточно точные неэмпирические расчеты с использованием ОСТ-базиса на современном этапе вычислительной техники возможны только для относительно небольших молекулярных систем.

Сложности, возникающие при расчетах многоцентровых молекулярных интегралов, были очевидны еще до появления быстродействующих вычислительных комплексов; уже тогда С. Бойс и Р. Мак-Вини предложили в качестве базисных функций использовать декартовые орбитали гауссового типа (G):

$$G(\alpha; l, m, n; x, y, z) = N(\alpha; l, m, n) e^{-\alpha r^2} x^l y^m z^n, \quad (5.48)$$

где α – вариационный параметр, x , y и z – декартовые координаты электрона, $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$. Целые числа l , m и n не являются обычными квантовыми числами, а задают угловую часть функции в декартовых координатах. Сумма этих чисел $l+m+n$ аналогична орбитальному квантовому числу L для атомов и используется для обозначения функций: s -типа ($L=0$), p -типа ($L=1$), d -типа ($L=2$), f -типа ($L=3$) и т.д. Для нормировочного множителя $N(\alpha; l, m, n)$ имеет место равенство

$$N(\alpha; l, m, n) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{3/4} \left[\frac{\alpha^{l+m+n+3/2}}{(2l-1)!!(2m-1)!!(2n-1)!!} \right]^{1/2}. \quad (5.49)$$

В действительности декартовые гауссовы орбитали – это не АО, они только лишь простые и удобные математические функции. В литературе их часто называют гауссовыми примитивами. Отсутствие множителя r^{n-1} , как для ОСТ, не допускает аппроксимацию орбиталей $1s$, $2p$, $3d$ и $4f$ одним гауссовым примитивом. Существенным недостатком гауссовых орбиталей является их неверный ход возле ядра и на значительном расстоянии от него (рис. 5.1), а также их неортогональность при локализации на одном центре. Линейная комбинация нескольких гауссовых примитивов способна относительно правильно передать узловую структуру АО.

Возможны следующие гауссовы примитивы:

$$\begin{aligned} 1s &= Ne^{-\alpha r^2}; \\ 2p_x &= Ne^{-\alpha r^2} x; & 2p_y &= Ne^{-\alpha r^2} y; & 2p_z &= Ne^{-\alpha r^2} z; \\ 3d_{xx} &= Ne^{-\alpha r^2} x^2; & 3d_{xy} &= Ne^{-\alpha r^2} xy; & 3d_{xz} &= Ne^{-\alpha r^2} xz; \\ 3d_{yy} &= Ne^{-\alpha r^2} y^2; & 3d_{yz} &= Ne^{-\alpha r^2} yz; & 3d_{zz} &= Ne^{-\alpha r^2} z^2 \text{ и т.д.} \end{aligned} \quad (5.50)$$

При таком выборе гауссовых примитивов количество d -функций составляет 6, в то время как существует 5 линейно независимых и ортогональных d -орбиталей. Аналогичная проблема существует и для f -функций.

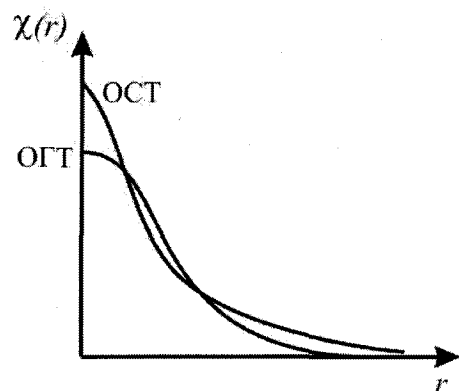


Рис. 5.1. Иллюстрация различия между слэтеровскими и гауссовыми орбиталями.

Гауссовы примитивы используются для представления АО. Базисные наборы, в которых каждая АО представляется несколькими гауссовыми функциями, имеет существенные преимущества перед ОСТ-базисом.

Наиболее простой тип базисного набора это ОСТ- n G (ОСТ задается n функциями гауссового типа)

$$\chi = \sum_{p=1}^n C_p G(\alpha_p), \quad (5.51)$$

а коэффициенты при гауссовых функциях выбраны таким образом, чтобы их линейная комбинация приблизительно правильно описывала ход орбитали слэтеровского типа. Из таких базисных наборов наиболее известный ОСТ-3 G, хотя первыми были предложены ОСТ-2 G и ОСТ-6 G. В тестовых расчетах было установлено, что при $n \geq 3$ результаты остаются практически неизменными. Поэтому на протяжении некоторого времени базисный набор ОСТ-3 G был стандартным при оптимизации пространственного строения молекулы.

Обычно оптимальные значения ξ для каждого элемента находят минимизацией полной энергии атома в основном состоянии с дальнейшим их уточнением по результатам расчетов малых молекул. Значение слэтеровской экспоненты задает размер орбитали. Диффузность и энергия орбитали растут при уменьшении величины ξ . Большое значение слэтеровской экспоненты указывает на компактность орбитали и на небольшое расстояние ее максимума от ядра, на котором она центрирована. Как и всякий минимальный базис, базис ОСТ-3 G содержит одну АО на атоме водорода ($1s$), пять базисных функций на атомах второго периода от Li до Ne ($1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$) и девять – на атомах третьего периода от Na до Ar ($1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, $3s$, $3p_x$, $3p_y$ и $3p_z$).

Наиболее существенный недостаток минимального базиса – отсутствие возможности изменять размер орбитали в зависимости от строения молекулы. Поэтому при расчетах равновесного пространственного строения, энергии и электронного распределения в таком базисе получаются значительные ошибки. Большинство недостатков базиса, обусловленных его малым размером и простотой, устраняются при использовании валентно-расщепленных (split-valence) базисов или биэкспоненциальных (double zeta). В этих базисах АО составлены из двух частей: – внутренней – более компактной и внешней – более диффузной. При построении МО в процедуре ССП коэффициенты каждой из орбиталей этих двух типов можно варьировать независимо.

Таким образом, размеры АО, дающих вклад в МО, могут изменяться в пределах, заданных размерами компактной и диффузной составляющих (рис. 5.2). В валентно-расщепленных базисных наборах, как это следует из названия, на компактную и диффузную составляющие разделены только валентные орбитали. В биэкспоненциальных базисах расщеплены как валентные, так и внутренние орбитали остова, т.е. имеются две различные экспоненты.

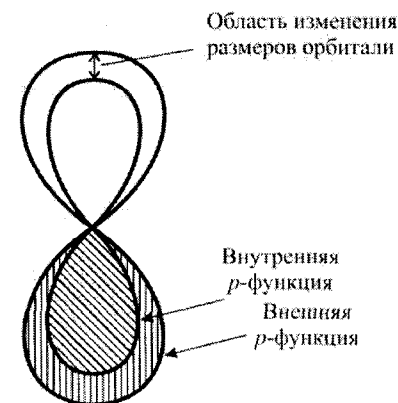


Рис. 5.2. Схематическое представление эффекта расщепления валентных орбиталей. Размер орбитали может изменяться в пределах, заданных размерами внутренней и внешней функций.

Среди валентно-расщепленных базисных наборов широкое применение получили дважды расщепленные, для которых приняты обозначения 3-21 G, 4-31 G и 6-31 G. В этих базисах каждая орбиталь электронов внутренних оболочек аппроксимирована линейной комбинацией из трех, четырех и шести примитивных гауссовых функций. Для валентных электронов используются две линейные комбинации гауссовых функций. Так, в базисе 3-21 G одна валентная орбиталь описывается линейной комбинацией двух G, а вторая состоит из одной примитивной G функции.

В базисе 6-31 G внутренняя оболочка аппроксимирована линейной комбинацией шести G, валентная оболочка расщеплена на две. Одна из них включает линейную комбинацию трех примитивных гауссовых функций, а вторая состоит из одной G. В целом, во всех трех базисах (3-21 G, 4-31 G, 6-31 G) имеется одинаковое число конечных сгруппированных гауссовых функций.

Использование дважды расщепленных базисов 4-31 G и 6-31 G позволяет получить более полное описание электронной плотности вблизи ядер, однако точность полученных результатов при вычислении многих физико-химических параметров все еще остается недостаточной. В связи с этим используются базисы с трижды расщепленной валентной оболочкой (triple-valence). Так в базисе 6-311 G, как и в базисе 6-31 G, внутренняя оболочка ($1s$ электроны атомов первого и второго периодов) задается линейной комбинацией шести G, в то время как валентная оболочка описывается тремя функциями. Одна из них представляет собой суперпозицию трех примитивных гауссовых функций, а две другие состоят из одной. Такие базисы обычно дают существенное улучшение качества квантовохимического описания свойств молекул.

Следующий шаг в улучшении базисного набора состоит во введении для всех тяжелых атомов рассматриваемой системы d -орбиталей. Для атомов, входящих в состав обычных органических молекул, эти орбитали имеют иные значения по сравнению с валентными d -орбиталями в соединениях переходных элементов. В органических молекулах d -орбитали выполняют роль поляризационных функций. Смешивание s - и p -орбиталей смещает центр последней от ядра атома. Смешивание d -орбитали, симметрия которой несколько ниже симметрии p -орбитали, с p -орбиталью приводит к деформации

образованной орбитали по одну сторону от ядра атома (рис. 5.3). Такая коррекция имеет очень большое значение при расчетах равновесного строения молекул, содержащих элементы 3-го периода.

Среди стандартных базисных наборов с поляризационными функциями наиболее широко применяется набор 6-31 G*. В нем для описания орбиталей остова (1s-орбиталей) используется шесть примитивных гауссовых функций, три и одна функции для валентных *s*- и *p*-орбиталей и набор из шести *d*-функций, что отмечено звездочкой. Шесть *d*-функций более пригодны при расчете интегралов и эквивалентны пяти *d*- и одной *s*-орбиталам. Качество базисного набора может быть улучшено добавлением *p*-функций на всех атомах водорода, что обозначается второй звездочкой (6-31 G**). Еще более гибкими являются базисные наборы с трехкратно расщепленными валентными орбиталами (например, 6-311 G**) и базисные наборы с двухэкспоненциальными *d*-орбиталами.

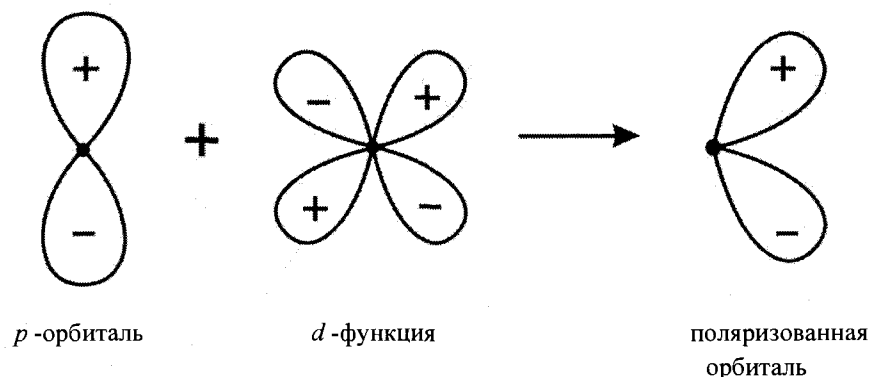


Рис. 5.3. Поляризация *p*-орбитали при ее смешивании с *d*-функцией.

При расчетах анионов и молекул, для которых необходимо более точное описание неподеленных электронных пар, в базисные наборы включают специальные *s*- и *p*-орбитали с величинами экспонент от 0,1 до 0,01. Соответствующие базисы получили название базисов, дополненных диффузными функциями. Учет дополнительных функций в базисном наборе обозначается символом «+», например 6-31+G*. Сокращение 6-31++G* означает, что кроме поляризационных *d*-функций на тяжелых атомах, в базис включены также диффузные *s*-функции на атомах водорода и *p*-функции на всех остальных атомах. Диффузные функции позволяют лучше описать поведение электронов на больших расстояниях от ядра, что крайне необходимо при расчетах пространственного строения анионов.

Для сокращения времени расчетов в качестве базиса можно использовать комбинацию некоторых гауссовых функций с фиксированными коэффициентами; тогда и количество базисных функций будет небольшим, и многоцентровые интегралы будут рассчитываться быстрее.

Существует несколько способов построения таких линейных комбинаций. Наиболее широко используется метод сжатия (контракции) базиса, заключающийся в следующем. Для построения базисных функций, центрированных на произвольном атоме в молекуле, вначале проводится расчет изолированного атома с использованием некоего гауссового набора с оптимизацией показателей экспонент гауссовых функций. Далее найденный набор примитивных гауссовых функций разбивают на группы. В одну группу обычно включают те орбитали, которые входят с большими коэффициентами в разложение лишь одной АО. Если G дает заметный вклад в две или несколько АО, то ее

рассматривают как базисную функцию (группу из одной орбитали). И, наконец, если для конкретной молекулы максимум примитивной G лежит в области между соседними атомами, то и эту функцию считают базисной. Для обозначения гауссовых базисов используют специальную символику, которую удобно пояснить на примере атома кислорода. Относительно неплохие результаты для атома кислорода дает GTO-базис, содержащий 9 орбиталей *s*-типа ($l=m=n$) и 5 орбиталей *p*-типа с предэкспоненциальными множителями *x*, *y* или *z*. Такой базис обозначают (9*s*, 5*p*). В то же время очень хороший сжатый набор для атома кислорода состоит из 4 орбиталей *s*-типа и 2 орбиталей *p*-типа. Его обозначают [4*s*, 2*p*], а тот факт, что этот базис получен сжатием (9*s*, 5*p*) базиса, указывается записью (9*s*, 5*p*) → [4*s*, 2*p*].

Кроме описанных выше базисов, которые называются поппловскими, в настоящее время существует множество других базисных наборов. Наиболее популярные из них – дважды и трижды расщепленные базисы Худзинаги и Даннинга. В среднем при том же числе базисных функций они дают заметно более низкую энергию одинаковых молекулярных систем. Особенно эффективны валентно-расщепленные поляризационные базисы *ss-pVXZ*, где X – кратность расщепления валентной оболочки, X = 2, 3, 4, 5. Базисы *ss-pVXZ* ориентированы на использование в методах, учитывающих эффекты электронной корреляции.

Очевидно, что любой из описанных базисных наборов не является совершенным. В принципе, чтобы получить точное хартри-фоковское решение, для представления каждой АО требуется использовать очень большое число функций, $m \rightarrow \infty$. В этом случае говорят о хартри-фоковском пределе. В реальных расчетах он достижим лишь для очень малых многоэлектронных систем.

5.6. Методы учета электронной корреляции

Движение электронов в атомах и молекулах происходит не независимо, а коррелированно. Поскольку электроны – заряженные частицы, их взаимодействие приводит к тому, что энергетически выгодно, когда в каждый данный момент времени они находятся как можно дальше друг от друга. В то же время вследствие притяжения к положительно заряженным ядрам атомов движение электронов происходит в ограниченном объеме пространства, что препятствует удалению электронов друг от друга на большие расстояния. Описанный выше метод Хартри–Фока не позволяет учесть эти эффекты, т.е. в данном методе не воспроизводится согласованность в движении электронов и зависимость энергии от мгновенных положений, что и приводит к невозможности учета корреляционных эффектов.

Учет корреляционных эффектов является важной и актуальной задачей. Напомним, что существование дисперсионных (ван-дер-ваальсовых) взаимодействий, рассмотренных в главе, обусловлено именно коррелированностью в движении электронов во взаимодействующих молекулах.

В подразделе 5.3.2 уже упоминалось об энергии корреляции, которая формально определяется как разность между энергией, рассчитанной методом Хартри–Фока E_{HF} , и экспериментальным нерелятивистским значением полной энергии E_0 :

$$E_{корр} = E_0 - E_{HF} \quad (5.52)$$

Энергия корреляции может представлять собой довольно значительную величину, например, для атома азота она составляет $\approx 421,5$ кДж/моль, в то время как энергия связи

в N_2 равна 941,7 кДж/моль, что заметно меньше энергии корреляции. Не меньший интерес представляют последствия этих эффектов для обычных химических реакций. Как известно, молекула F_2 существует и устойчива в газовой фазе, ее энергия диссоциации равна 155 кДж/моль, т.е. диссоциация молекулы фтора – процесс эндотермический. В то же время расчеты в приближении самосогласованного поля предсказывают, что энергия молекулы F_2 при равновесном расстоянии на 160 кДж/моль выше суммы энергий двух атомов фтора.

При сопоставлении расчетных и экспериментальных данных следует помнить, что метод ХФР является приближенным методом квантовой химии. Эффекты, которые не описываются одноэлектронным приближением МО ЛКАО, называются эффектами электронной корреляции. Точный учет корреляционных эффектов соответствует точному решению электронного уравнения Шрёдингера в нерелятивистском приближении. Условное относительное расположение уровней энергии молекулярной системы, полученное в различных, наиболее широко используемых базисах, представлено на рис. 5.4. Корреляционные эффекты учитывают, выходя за рамки однодетерминантного приближения, путем усложнения волновой функции.

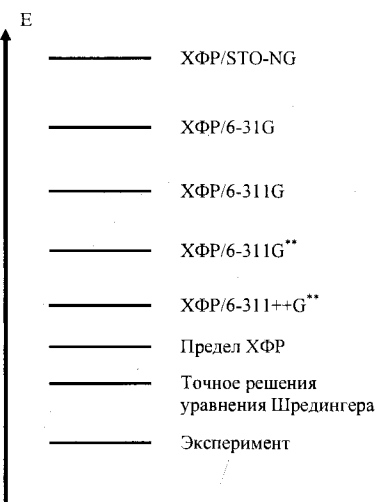


Рис. 5.4. Относительное расположение (без соблюдения масштаба) уровней энергии, полученных в различных базисах.

Однако приведенное определение не вполне корректно (если даже отвлечься от того обстоятельства, что экспериментальное определение энергии атомов и молекул весьма затруднительно). Более корректное определение дано П.-О. Лёвдином: корреляционная энергия для определенного состояния, вычисленная по отношению к определенному гамильтониану, представляет собой разность между точным собственным значением этого гамильтониана и его ожидаемым значением в приближении Хартри–Фока для рассматриваемого состояния.

Тем не менее, точные функции неизвестны, аппроксимация МО слэтеровскими или гауссовыми функциями дает ошибку из-за конечности базисного набора, а также из-за конечности разложения конфигурационного взаимодействия (см. далее). Поэтому правильней сравнивать хартри-фоковскую энергию с энергией, полученной в расчете, результаты которого, как предполагается, близки к точному решению уравнения Шрёдингера для данной системы, гамильтониан которой задается в виде (4.3).

Точная энергия корреляции при фиксированном базисе может быть получена в расчете с так называемым полным конфигурационным взаимодействием. На практике в качестве энергии корреляции используют разность между вычисленными в одном и том

же базисе энергией Хартри–Фока и энергией, полученной в расчете, в котором тем или иным методом проводится учет корреляции.

Энергия корреляции – всегда величина отрицательная. Из сказанного следует очевидный метод вычисления энергии корреляции: стартовав с хартри-фоковского расчета, проводить последовательное уточнение рассчитанной энергии (например, усложняя структуру волновой функции расширением включаемых в нее конфигураций). Этот подход действительно оказывается оправданным, если энергии электронных состояний оказываются разделены большими энергетическими интервалами (отсутствие вырождения или почти вырождения). Для получения достаточно точного значения энергии необходимо учесть в волновой функции большое (до нескольких миллионов) число конфигураций. Такой подход позволяет учесть динамическую корреляцию, связанную со стремлением электронов избегать сближения друг с другом. При наличии вырождения или почти вырождения двух или более состояний для учета энергии корреляции требуются особые методы расчета, пригодные для оценки так называемой статистической корреляции.

Современные методы учета электронной корреляции можно условно разделить на три группы. Для первой группы характерно использование полученных при решении уравнений Хартри–Фока орбиталей (как занятых, так и виртуальных) и построенных из этих орбиталей детерминантных функций. Ко второй группе относятся методы теории возмущений, причем основное внимание уделяется расчету энергии системы. Третья группа – это различные варианты метода функционала плотности, в которых в уравнения Кона–Шена (аналог уравнений Хартри–Фока) вводится обменно-корреляционный функционал.

Вначале рассмотрим наиболее простой подход к расчету энергии корреляции, который формально не попадает ни в одну из перечисленных выше групп, но позволяет учесть некоторую ее часть.

5.6.1. Введение различных орбиталей для электронов α - и β -подсистем. Для выяснения сущности методов учета электронной корреляции, следует прежде всего рассмотреть стандартную схему заполнения МО электронами, получаемую в методе Хартри–Фока (рис. 5.5).



Рис. 5.5. Заполнение МО электронами в методе ХФР (занятые МО отделены от вакантных пунктирной линией).

В синглетном состоянии системы с четным числом электронов на каждой занятой МО находится по два электрона. При таком способе заполнения МО волновая функция записывается в виде детерминанта Ψ_0 (5.11). Поскольку каждая МО описывает пространственное распределение электронов, то два электрона с разными m_s , располагаю-

щиеся на одной МО, распределены в пространстве одинаковым образом. Следовательно, движение электронов с антипараллельными спинами не скоррелировано.

Один из способов частичного учета корреляции заключается во введении различных орбиталей для электронов с различными значениями m_s . При таком подходе каждый электрон занимает индивидуальную спин-орбиталь (см. рис. 5.6), распределенную в пространстве особым образом, и реализуется уже упоминаемый выше неограниченный метод ХФ.

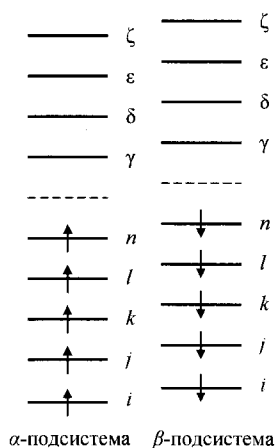


Рис. 5.6. Молекулярные орбитали неограниченного метода Хартри-Фока.

Существенным недостатком неограниченного метода ХФ есть то, что однодетерминантная волновая функция не соответствует определенному разрешенному значению спинового квантового числа S многоэлектронной системы, однако она все еще является собственной функцией оператора проекции спинового момента \hat{S}_z . Это позволяет использовать однодетерминантную волновую функцию с разными орбиталями для электронов с различными значениями m_s для описания многоэлектронных систем с высшими мультиплетами.

5.6.2. Метод полного конфигурационного взаимодействия. Наиболее последовательный подход к расчету корреляционных эффектов предполагает задание волновой функции молекулярной системы в виде суммы слэтеровских детерминантов

$$\Psi = C_0 \Psi_0 + \sum_S C_S \Psi_S. \quad (5.53)$$

В этой сумме Ψ_0 – введенный ранее хартри-фоковский детерминант Слэтера, а Ψ_S – слэтеровские детерминанты, описывающие так называемые электронно-возбужденные конфигурации (ЭВК), набор которых образует конфигурационный базис. ЭВК предполагают иное распределение электронов по спин-орбиталям по сравнению с тем, которое отражено в Ψ_0 (см. рис. 5.5). Слэтеровские детерминанты Ψ_S задают возможные ЭВК различной кратности возбуждения.

Функция (5.53) будет точной, если спин-орбитали образуют точный ортогональный базис, что приводит к бесконечной длине разложения, однако на практике возможны лишь разложения конечной длины, вследствие чего возникает проблема отбора конфигураций, включаемых в расчет.

В функции (5.53) вариационными параметрами являются коэффициенты разложения C_S . Вообще говоря, нет гарантии, что спин-орбитали, использованные для

построения конфигураций, будут оптимальными для многоконfigurационной функции. Действительно, в многоконfigurационных расчетах используют спин-орбитали, полученные в результате решения уравнений Хартри-Фока с однодетерминантной волновой функцией. Эти функции порождены полем, которое они сами (или точнее – соответствующее им распределение электронной плотности) и создают. При переходе к многоконfigurационной функции (5.53) это поле изменится, что должно привести к изменению орбиталей, из которых построен детерминант Ψ_0 . Методы, основанные на одновременной оптимизации (варьировании) коэффициентов разложения многоэлектронной волновой функции по конфигурациям и коэффициентов разложения молекулярных орбиталей по базисным функциям, называют многоконfigurационными методами самосогласованного поля. Метод, предполагающий варьирование только коэффициентов при конфигурациях, называется методом конфигурационного взаимодействия; в англоязычном варианте (Configuration Interaction – CI). Варианты метода CI определяются принципами построения конфигурационного базиса.

Однократно возбужденные конфигурации получаются при перемещении электрона с одной из занятых спин-орбиталей на вакантную (см. рис. 5.7). Все возможные варианты распределения по одному электрону по всем вакантным спин-орбиталям приводят к полному набору однократно возбужденных конфигураций, каждая из которых задается в виде слэтеровского детерминанта $\Psi_S(\varphi_k \rightarrow \varphi_r)$. Запись $\Psi_S(\varphi_k \rightarrow \varphi_r)$ означает детерминант, в котором электрон с орбитали φ_k перенесен на орбиталь φ_r , т.е. орбитали φ_k и φ_r однократно заселены электронами с противоположными спинами. Если в конфигурационный базис включены только однократно возбужденные конфигурации, то получаемое приближение обозначается CIS.

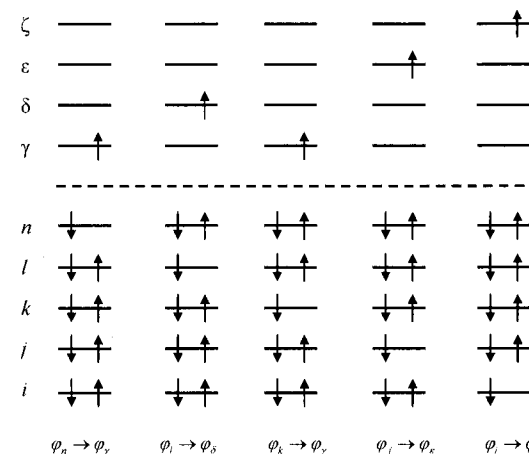


Рис. 5.7. Примеры однократно-возбужденных конфигураций.

Помимо детерминантов типа $\Psi_S(\varphi_k \rightarrow \varphi_r)$, волновая функция (5.53) может содержать детерминанты, описывающие конфигурации, отвечающие переселению произвольной пары электронов с одной или двух занятых спин-орбиталей на одну или две вакантные $\Psi_S(\varphi_k \rightarrow \varphi_r; \varphi_l \rightarrow \varphi_s)$ спин-орбитали (см. рис. 5.8), что дает приближение CID. Если в волновой функции (5.53) содержатся детерминанты, отвечающие однократно и двукратно возбужденным конфигурациям, получается приближение CISD.

Аналогично можно задать трех-, четырех- и более высоко кратные конфигурации. Следует помнить, что формирование ЭВК не отвечает физическому процессу перехода

электронов с одной МО на другую. Таким образом, достигается более высокая гибкость волновой функции и расположение электронов на вакантных МО позволяет скоррелировать их движение.

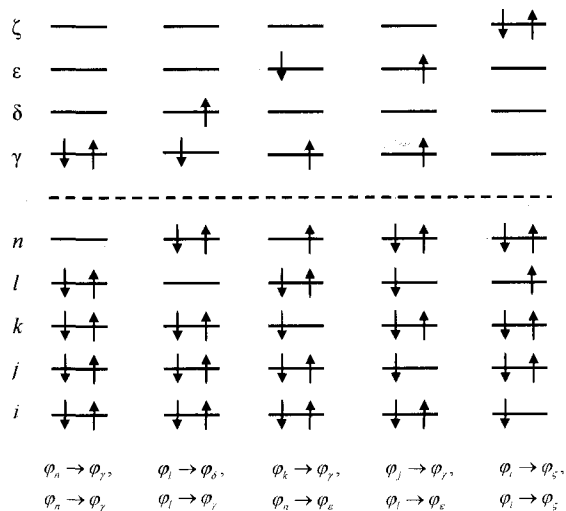


Рис. 5.8. Примеры двукратно-возбужденных конфигураций.

Такое решение является условно точным, так как строится на ограниченном наборе базисных МО. Точное нерелятивистское решение уравнения Шрёдингера методом CI можно найти только для бесконечного набора базисных функций, что, конечно же, невозможно, поскольку требует учета бесконечного количества детерминантов в разложении (5.53).

К преимуществам метода полного CI относятся: наилучшие значения энергии в заданном базисе МО; поскольку метод CI относится к вариационным методам (см. главу 1, раздел 1.8), вычисленное значение энергии является оценкой сверху для точного значения; полученные результаты инварианты относительно преобразований МО (например, при переходе к МО, локализованным на атомах или химических связях).

Обычно учет всех возможных конфигураций приводит к задаче на собственные значения матриц огромных размеров даже для относительно небольших молекулярных систем. В связи с этим метод полного CI практически неприменим для молекулярных систем и комплексов, представляющих химический интерес. Однако этот метод имеет большое теоретическое значение, поскольку является методологической основой разработки приближенных методов учета электронной координации. Для выбранного орбитального базисного набора метод полного CI дает самую точную волновую функцию и самую низкую энергию, которую можно рассматривать как точную энергию в данном базисе. При расширении базиса волновая функция и энергия приближается к точному решению нерелятивистского уравнения Шрёдингера. Разность энергий методов полного CI и Хартри–Фока дает полную корреляционную энергию для данного орбитального базиса.

Для волновой функции полного CI число детерминантов в разложении (5.53) равно

$$\frac{(2m)!}{N!(2m-N)!}, \quad (5.54)$$

т.е. очень быстро возрастает с увеличением размера базиса. Поэтому на практике прибегают к сокращению конфигурационного базиса.

5.6.3. Метод ограниченного конфигурационного взаимодействия. Первый (частично описанный выше) способ такого сокращения – ограничение кратности возбуждения. Из-за невозможности точного учета эффектов электронной корреляции для заданного набора одноэлектронных МО для расчетов реальных систем, интересующих химиков и биологов, были разработаны приближенные методы оценки корреляционной поправки.

В методе ограниченного CI в разложении (5.53) учитываются только те детерминанты, которые отвечают конфигурациям определенной степени возбуждения и соответствуют спиновому состоянию рассматриваемой системы. Естественно, вначале выбирается такой вариант CI, который учитывает лишь однократно возбужденные конфигурации (метод CIS) и волновая функция (5.53) принимает вид

$$\Psi = C_0 \Psi_0 + \sum_{k,\gamma} C_k \Psi(\phi_k \rightarrow \phi_\gamma). \quad (5.55)$$

Согласно теореме Бриллюэна матричный элемент оператора энергии между детерминантом, задающим основное хартри–фоковское состояние Ψ_0 , и детерминантами, описывающими однократно возбужденные конфигурации, равен нулю. Поэтому в разложении (5.55) коэффициент $C_0 = 0$ и, следовательно, эту волновую функцию нельзя использовать при расчетах основного состояния молекулярных систем, однако она пригодна при рассмотрении возбужденных состояний. Остальные диагональные элементы матрицы энергии соответствуют энергиям отдельных конфигураций, а недиагональные рассматриваются как величины, описывающие их взаимодействие. Такую интерпретацию следует рассматривать как условную, ибо сами конфигурации в методах KB не имеют самостоятельного физического смысла.

Невозможность описания основного состояния при учете лишь однократно возбужденных конфигураций приводит к необходимости учета в волновой функции (5.55), помимо детерминантов, соответствующих однократным возбуждениям, также детерминантов, отвечающих конфигурациям высших кратностей – двукратным (метод CISD), трехкратным (метод CISDT) четырехкратным (CISDTF) возбуждениям и т.д.

При таком подходе для основного состояния системы в заданном одноэлектронном базисе получается оценка сверху точного значения энергии, которое можно получить в методе полного CI. Последовательный учет конфигураций, отвечающих высшим степеням возбуждения вплоть до полного CI, приводит к систематическому улучшению результатов.

5.6.4. Метод ограниченного конфигурационного взаимодействия в активном пространстве. Другой путь сокращения конфигурационного базиса заключается в ограничении активного пространства МО. Основная идея метода заключается в разделении орбитального набора (см. рис. 5.9). При этом наиболее важные МО (как связывающие, так и разрыхляющие) входят в набор активных орбиталей. Распределение электронов среди активных орбиталей образует набор наиболее важных электронно-возбужденных конфигураций, которые необходимы для качественно верного описания задачи. Занятые орбитали, которые оказываются заселенными во всех конфигурациях, называют неактивными основными МО. Орбитали, остающиеся вакантными во всех конфигурациях, называют внешними неактивными орбиталями.



Рис. 5.9. Распределение молекулярных орбиталей в методе полного активного пространства.

В простейшем случае пространство активных орбиталей включает две орбитали, на которых распределены два электрона, как это показано на рис. 5.10.

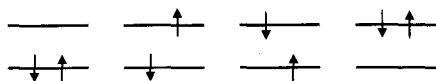


Рис. 5.10. Распределение двух электронов в пространстве двух активных молекулярных орбиталей.

5.6.5. Многоконфигурационные методы самосогласованного поля. В методах многоконфигурационного самосогласованного поля (MultiConfiguration Self-Consistent Field – MCSCF), как и в различных вариантах метода CI и в отличие от метода Хартри–Фока, волновая функция ищется в виде не одного, а линейной комбинации из детерминантов:

$$\Psi_{\text{MCSCF}} = C_{00}^{(C)} \Psi_0 + \sum_I C_{0I}^{(C)} \Psi_I, \quad (5.56)$$

где I обозначает совокупность индексов, определяющих возбуждение $I = (ijk \dots \gamma\delta\epsilon)$. Как и в обычном методе Хартри–Фока, осуществляется минимизация энергии

$$E = \int \Psi_{\text{MCSCF}}^* \hat{H} \Psi_{\text{MCSCF}} d\tau, \quad (5.57)$$

но при этом варьируются как орбитальные коэффициенты C_{pi} (см. 5.25), так и конфигурационные амплитуды $C_{0I}^{(C)}$. Обычно разложение (5.56) включает в себя все возможные возбуждения внутри некоторого выбранного активного пространства, либо включаются не все такие возбуждения, а с некоторым ограничением, например, однократно- и (или) двукратно-возбужденные конфигурации. Существенно, что в большинстве случаев имеется возможность расчета не только основного, но и нескольких возбужденных состояний. Метод MCSCF несколько сложнее, чем полный и ограниченные варианты метода CI. Поскольку в методе ограниченного CI обычно используется относительно небольшое число конфигураций (по чисто вычислительным причинам), для более полного учета корреляций, как и в случае метода ХФ, после завершения процесса самосогласования может проводиться повторная процедура конфигурационного взаимодействия в базисе конфигураций, построенных на тех МО, которые были получены в результате ограниченного CI.

На ранних стадиях разработки метода делались многочисленные попытки построить одноэлектронные операторы для метода MCSCF, аналогичные по смыслу

оператору Фока (5.20 а). Однако практика показала бесперспективность такого подхода. В настоящее время разработаны методы оптимизации орбиталей и коэффициентов CI, основанные на прямой минимизации полной энергии с использованием различных подходов, основанных, как правило, на методе Ньютона–Рафсона. На практике используют различные приближенные варианты метода Ньютона–Рафсона, описание которых выходит за рамки данного пособия.

5.6.6. Полное конфигурационное взаимодействие в активном пространстве. Наибольшее распространение в практике расчетов получил вариант метода MCSCF, называемый полным конфигурационным взаимодействием в активном пространстве (Complete Active Space Self Consistent Field – CASSCF). В этом методе, как и в случае ограниченного конфигурационного взаимодействия в активном пространстве, все орбитали делятся на три группы: 1) неактивные орбитали; 2) активные орбитали; 3) внешние орбитали, называемые также вторичными или виртуальными.

Неактивные орбитали – это дважды занятые МО, входящие во все детерминантные функции конфигурационного базиса. Неактивные орбитали заняты $2k$ электронами, где k – число неактивных МО. Остальные электроны распределены всеми возможными способами по активным орбиталам, которые выбирают из занятых и виртуальных орбиталей, полученных в расчетах методом ССП. Таким образом, в активном пространстве проводится полный расчет конфигурационного взаимодействия. Все активные орбитали считаются занятыми, причем заселенности этих орбиталей могут иметь нецелочисленные значения и лежать в пределах от нуля до двух. Внешние орбитали остаются вакантными, они не входят ни в один из детерминантов конфигурационного базиса.

Метод CASSCF представляет собой расширение метода ССП для случаев, когда наблюдается вырождение или почти вырождение состояний. При этом в максимальной степени сохраняется концептуальная простота метода Хартри–Фока. В частности, общим является деление на занятые и незанятые орбитали. Хотя число конфигураций, построенных в пространстве занятых (неактивных и активных) орбиталей, больше единицы. Расчет можно рассматривать как полный в пространстве конфигураций, генерируемом занятыми орбиталами. Движение электронов, находящихся на активных орбиталах, происходит в поле, порождаемом электронами как на неактивных (как правило, дважды занятых МО), так и на активных МО. Очевидно, что неактивные орбитали следует выбирать таким образом, чтобы они не вносили вклад в эффекты, связанные со статическими корреляциями. Выбор активных орбиталей полностью определяет многодетерминантную функцию метода CASSCF. Число конфигураций в такой функции CASSCF резко возрастает при увеличении числа активных орбиталей. Хотя практические расчеты с 10 – 12 такими МО в настоящее время не приводят к существенным трудностям, следует иметь в виду, что метод CASSCF не рассчитан на учет динамических корреляций. Как и в методе ССП, задача заключается в построении функции нулевого приближения, которая может служить хорошей основой для дальнейших уточнений. Эта цель часто достигается путем использования относительно небольшого числа активных орбиталей. Для учета динамических корреляций можно воспользоваться методами многочастичной теории возмущений (см. ниже) или многоссылочного конфигурационного взаимодействия (Multireference Configuration Interaction – MRCI).

5.6.7. Теория связанных кластеров. Разновидностью метода CI считается метод связанных кластеров (Coupled Cluster – CC). В методе CC многоэлектронная система молекулы разбивается на меньшие подсистемы, т.е. на группы (кластеры) электронов. Каждый электрон взаимодействует с кластерами, состоящими из других электронов, причем сам он может входить в несколько таких кластеров. Кластер может состоять из

одного электрона (одноэлектронный кластер), из электронных пар (двухэлектронный кластер) и т.д.

В методе CC волновая функция строится в виде так называемого кластерного анзаца

$$\Psi_{CC} = \exp[\hat{T}\Psi_0] = (1 + \hat{T} + \frac{1}{2!}\hat{T}^2 + \frac{1}{3!}\hat{T}^3 + \dots)\Psi_0, \quad (5.58)$$

где Ψ_0 – детерминант, как правило, хартри-фоковский, относительно которого с помощью кластерного оператора \hat{T} строятся электронно-возбужденные конфигурации. На сегодняшнем уровне развития вычислительной техники приходится ограничиваться оператором, который генерирует однократно (Single) и двукратно (Double) возбужденные конфигурации, т.е.

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2. \quad (5.59)$$

Поэтому этот метод называется сокращенно CCSD. Оператор \hat{T}_1 , действуя на детерминант Ψ_0 , порождает суперпозицию детерминантов, отвечающих однократно возбужденным конфигурациям

$$\hat{T}_1\Psi_0 = \sum_{k,\gamma} t_k^\gamma \Psi(\varphi_k \rightarrow \varphi_\gamma), \quad (5.60)$$

а оператор \hat{T}_2 – суперпозицию детерминантов, задающих двукратно возбужденные конфигурации

$$\hat{T}_2\Psi_0 = \sum_{\substack{k>l \\ \gamma>\delta}} t_{kl}^{\gamma\delta} \Psi(\varphi_k \rightarrow \varphi_\gamma, \varphi_l \rightarrow \varphi_\delta). \quad (5.61)$$

В формулах (5.60) и (5.61) индексы k, l нумеруют занятые, а γ, δ – вакантные спин-орбитали. Величины t_k^γ и $t_{kl}^{\gamma\delta}$ называют кластерными амплитудами, они определяют вклад различных детерминантов в волновую функцию Ψ_{CCSD} .

С учетом (5.58) и (5.59) волновая функция метода Ψ_{CCSD} записывается в виде

$$\Psi_{CCSD} = \exp[(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)\Psi_0] = (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \dots)\Psi_0. \quad (5.62)$$

При такой записи волновой функции в ней учитываются не только однократные и двукратные возбуждения относительно Ψ_0 , но и конфигурации высшей кратности – трехкратные и четырехкратные, а также более высокой кратности, появление которых обусловлено нелинейными компонентами разложения (5.62). Очевидно, максимальная кратность возбуждения ограничена числом электронов в системе.

Коэффициенты разложения волновой функции Ψ_{CCSD} при таких конфигурациях записываются как произведения соответствующих кластерных амплитуд. Так, вклад детерминанта, отвечающего трехкратному возбуждению $\Psi(\varphi_k \rightarrow \varphi_\gamma; \varphi_l \rightarrow \varphi_\delta; \varphi_j \rightarrow \varphi_\epsilon)$, в волновую функцию Ψ_{CCSD} определяется двумя произведениями $t_k^\gamma t_l^\delta t_j^\epsilon$, и $t_k^\gamma t_{lj}^{\delta\epsilon}$, которые содержат также все возможные перестановки индексов, задающих возбуждения различной кратности. Этим в методе CCSD достигается эффективный учет конфигураций высшей

кратности. Однако следует учесть, что в процессе решения уравнения Шрёдингера вычисляются амплитуды только при однократно и двукратно возбужденных конфигурациях, что и определяет различие методов CCSD и CI.

Сопоставляя формулы (5.56) и (5.62) можно сделать вывод, что должно быть определенное соответствие между коэффициентами функции CI и амплитудами функции CC.

5.6.8. Многочастичная теория возмущений. В настоящем разделе кратко описано применение теории возмущений к учету корреляционных эффектов на основе положений, изложенных в подразделе 1.8.2.

В методе многочастичной теории возмущений (Multiparticle Perturbation Theory – MPPT) гамильтониан представляется в виде

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{V}, \quad (5.63)$$

где $\hat{H}^{(0)}$ – невозмущенный гамильтониан, который обычно задается через оператор Фока $\hat{F}(i)$ (см. 5.20 а):

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_i^{N/2} F(i). \quad (5.64)$$

Последний в свою очередь выражается через одноэлектронный гамильтониан $\hat{H}(i)$ (4.3 в) и эффективный кулоновско-обменный оператор $\bar{g}_F(i)$ (5.20 б):

$$\hat{F}(i) = \hat{H}(i) + \bar{g}_F(i). \quad (5.65)$$

Оператор возмущения \hat{V} представляет собой разность между точным двухэлектронным оператором и приближенным эффективным оператором метода Хартри-Фока.

В методе MPPT волновую функцию системы Ψ_{MPPT} задают через поправки к хартри-фоковской волновой функции Ψ_{HF} :

$$\Psi_{MPPT} = \Psi_{HF} + \Psi^{(1)} + \Psi^{(2)} + \dots \quad (5.55)$$

Аналогично записывается и энергия в этом методе:

$$E_{MPPT} = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots \quad (5.66)$$

Можно показать, что сумма $E^{(0)} + E^{(1)}$ в выражении (5.56) соответствует хартри-фоковской энергии, поправки $E^{(2)}$, $E^{(3)}$ и более высокого порядка отвечают корреляционным вкладам в энергию E_{MPPT} .

Первые работы по применению теории возмущений к проблеме электронной корреляции были выполнены Мюллером и Плессетом. В связи с этим в современных программных комплексах эти подходы обозначают MPn, где n – порядок теории возмущений. Наиболее популярным и относительно простым в вычислительном отношении является учет поправок второго порядка для энергии, MP2, который учитывает до 90 % энергии корреляции.

Необходимость учета большого количества конфигураций приводит к значительным вычислительным трудностям при нахождении величин $E^{(3)}$ и, особенно, $E^{(4)}$.

В связи с этим используется ряд приближений, ограничивающих набор конфигураций. Так, наряду с точным учетом поправок четвертого порядка MP4, существует и приближенный вариант, в котором учитываются однократно, двукратно и четырехкратно возбужденные конфигурации, но не включаются трехкратные возбуждения. Они существенно увеличивают время вычислений, но, как правило, не дают большого вклада в энергию.

Важной особенностью MPPT в ее строгой формулировке является размерная экстенсивность энергии. Это понятие означает, что при распаде системы AB на не взаимодействующие фрагменты A и B полная энергия исходной системы E_{AB} должна быть равна сумме энергий E_A и E_B составных ее частей.

В отличие от MPPT в ограниченных вариантах метода CI, учитывающих однократно или двукратно возбужденные конфигурации требование размерной экстенсивности не выполняется. Это означает, что если методом CI при учете однократно возбужденных конфигураций выполнить расчет энергии системы AB , то она не будет равна сумме энергий не взаимодействующих составных частей системы.

Необходимо отметить, что многочастичная теория возмущений не является вариационным методом.

В заключение напомним, что эффекты электронной корреляции связаны с выходом за рамки однодетерминантного приближения. Таким образом, включение большого числа детерминантов (из некоторого набора) ведет к эффективному учету корреляционных эффектов. Однако не все электронно-возбужденные конфигурации играют важную роль в решении проблемы. В связи с этим полезна следующая статистика корреляционных эффектов.

Динамические коррекции осуществляются суперпозициями большого количества детерминантов, каждый из которых вносит относительно малые вклады в энергию корреляции. Поскольку таких детерминантов очень много, результирующий эффект за счет всех возбуждений может быть велик.

Нединамические корреляции формируются небольшим числом электронно-возбужденных детерминантов. Однако вклад каждого из них значителен. Именно корректный учет не динамических корреляций (включение некоторого ограниченного числа детерминантов) гарантирует качественно верное решение задачи.

5.6.9. Сравнение методов, учитывающих корреляционные эффекты. Подведем некоторые итоги рассмотрения многоконфигурационных методов учета корреляционных эффектов.

1. Размер конфигурационного базиса чрезвычайно быстро растет с увеличением числа базисных функций. Особенно это хорошо видно в случае метода полного конфигурационного взаимодействия. Для молекул с числом атомов больше 4 – 6, этот метод не может быть использован в рутинных расчетах. Разумно ограничиться приближением CISD. Однако ту же степень учета корреляционной энергии можно обеспечить, используя метод теории возмущений, который требует гораздо меньше времени и машинных ресурсов. Недостатком этого метода является то, что он применим в основном для оценки корреляционной энергии основного состояния. Расчеты энергий возбужденных состояний методом CASSCF/MP2 для получения достаточно надежных результатов требуют использования больших базисов и высоких параметров вычислительной техники. Метод CI позволяет не только рассчитать энергии возбужденных состояний, но и проанализировать структуру волновых функций, в том числе и для основного состояния, что особенно важно в случае наличия вырождения или почти вырождения.

2. Метод связанных кластеров дает значения энергии корреляции, весьма близкие к полученным в расчете методом полного CI. Приближение CCSD характеризуется

лучшими значениями энергии корреляции, чем метод CISD. Это объясняется тем, что в методе связанных кластеров в волновой функции учитываются возбуждения большей кратности, чем это «заявлено». Однако метод связанных кластеров требует больших ресурсов памяти, что ограничивает его использование относительно небольшими молекулами.

3. Наиболее широко используемые базисы умеренных размеров (6-31 G, 6-31 G*) дают всего около 50–60 % полной энергии корреляции, которая, например, для молекулы воды составляет порядка 200 ккал/моль. Более широкие базисы (типа cc-pVTZ), дающие хорошие оценки энергии корреляции, практически не могут быть задействованы в массовых расчетах.

4. К методам, учитывающим эффекты электронной корреляции, относится также метод функционала плотности, подробно описанный в следующем подразделе.

5.6.10. Метод теории функционала плотности. Ключевым положением теории функционала плотности (ТФП) является отказ от интерпретации свойств квантовомеханической системы на языке экспериментально ненаблюдаемой волновой функции и переход к понятию об электронной плотности, которая имеет четко определенный физический смысл. Впервые идеи, лежащие в основе ТФП, были применены еще в 1925 г. Л. Томасом и Э. Ферми, которые, используя представления о газе не взаимодействующих электронов, предложили статистическую модель многоэлектронных атомов. В дальнейшем подход Томаса и Ферми был развит в методе дискретного варьирования, в рамках которого стало возможным рассмотрение не только атомов с центральной симметрией, но молекул и кристаллов. Четкое обоснование метод ТФП получил в работах П. Хоэнберга и В. Кона, которые сформулировали и доказали две очень важные теоремы и создали теоретическую базу наиболее распространенной в настоящее время схемы расчета пространственного строения и электронных свойств систем любой сложности, образованных из атомных ядер и электронов.

В **теореме 1** утверждается, что электронная плотность $\rho(\mathbf{r})$ в произвольной электрон-ядерной системе полностью и однозначно (с точностью до аддитивной постоянной) определяется внешним потенциалом, т.е. потенциалом атомных ядер для изолированных молекул. Поэтому полная энергия системы и ее волновая функция определяются распределением электронной плотности.

Согласно **теореме 2** полная энергия основного состояния системы зависит от электронной плотности, т.е. точное значение $\rho(\mathbf{r})$ определяет минимум полной энергии основного состояния. Первая теорема устанавливает существование универсального функционала полной энергии $E[\rho]$ и утверждает, что все свойства основного состояния атомов, молекул и кристаллов однозначно определяются распределением электронной плотности. Эта теорема относится к основному и произвольным возбужденным состояниям. Вариационный принцип, который составляет суть второй теоремы, имеет отношение только к основному состоянию и к первым возбужденным электронным состояниям той же симметрии, что и основное.

В формализме Кона–Шема вводится понятие о некоторой модельной многоэлектронной системе, в которой распределение электронной плотности такое, как и в реальной рассматриваемой системе, но в этой воображаемой системе отсутствует межэлектронное взаимодействие. Для такой системы без взаимодействия между электронами, волновая функция задается в виде одного детерминанта Слэтера, составленного из одноэлектронных (кон-шевских) орбиталей, которые позволяют полную электронную энергию реальной системы или кристалла записать в виде

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{e-n}[\rho] + E_{e-e}[\rho] + E_{xc}[\rho] = T[\rho] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v_{e-n}(\mathbf{r}) + E_{e-e}[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (5.67)$$

В этом выражении $T[\rho]$ – функционал кинетической энергии задает кинетическую энергию системы, в которой отсутствует взаимодействие электронов; $v_{e-n}(\mathbf{r})$ – потенциал, действующий на электроны и создается ядрами данной системы, т.е. выражение $\int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})v_{e-n}(\mathbf{r})$ описывает энергию взаимодействия электронов с ядрами; $E_{e-e}[\rho]$ – классический вклад в полную энергию межэлектронного отталкивания. Последний член $E_{xc}[\rho]$ называется обменно-корреляционным функционалом и содержит остаток энергии межэлектронного взаимодействия реальной системы, а именно "неклассический" вклад в потенциальную энергию от межэлектронного взаимодействия (обменная энергия) и разность кинетических энергий реальной и модельной систем, т.е.

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]. \quad (5.68)$$

В такой формулировке ТФП может считаться точной теорией при условии, что известно точное выражение для обменно-корреляционного функционала $E_{xc}[\rho]$. Но основная проблема в применении соотношения (5.67) к практическим расчетам заключается в одном достаточно неприятном факте, согласно которому точный вид локального функционала $E_{xc}[\rho]$ неизвестен и он, вероятно, имеет чрезвычайно сложный вид. В разное время было предложено несколько его различных вариантов.

Приближение Томаса – Ферми исторически было первым и естественно является наиболее грубым. Функционал кинетической энергии $T^{TF}[\rho]$, полученный из модели однородного газа свободных электронов, имеет вид

$$T^{TF}[\rho] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int d\mathbf{r}\rho^{5/3}, \quad (5.69)$$

а член электрон-электронного взаимодействия задается известным выражением

$$E_{e-e}[\rho] = \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r})v_H(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}', \quad (5.70)$$

где $v_H = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}'$ – потенциал Хартри. Более точная, но все еще приближенная модель Томаса–Ферми–Дирака позволила рассчитать обменную энергию согласно равенству:

$$E_x[\rho] = \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})e_x(\rho(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4\pi}(3\pi^2)^{1/3} \int d\mathbf{r}\rho^{4/3}, \quad (5.71)$$

где $e_x(\rho(\mathbf{r}))$ – обменная энергия однородного газа свободных электронов в пересчете на один электрон.

Ошибки, обусловленные использованием приближения (5.69), чрезвычайно велики, чтобы это выражение можно было применять при расчете электронной структуры даже атомов, не говоря уже о молекулах и твердых телах. Оставаясь в рамках теории Томаса–Ферми или даже в ее усовершенствованном варианте Томаса–Ферми–Дирака, нельзя воспроизвести связывание при взаимодействии молекул между собой или с поверхностью твердого тела. Попытки учета градиентных поправок более высокого порядка к

электронной плотности не позволили получить точное выражение для функционала кинетической энергии, поскольку поправка шестого порядка расходится, что исключает возможность дальнейшего усовершенствования метода. Применение теории Кона–Шема может дать уточнения теории Томаса–Ферми только в принципе, поэтому приближенный характер функционала кинетической энергии ставит под вопрос достоверность полученных результатов. В методе Кона и Шема очень сложная в вычислительном плане проблема многих частиц сводится к решению системы связанных одноэлектронных уравнений, математически подобных уравнениям Хартри–Фока (5.20)

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{e-n}(\mathbf{r}) + v_H[\rho(\mathbf{r})] + v_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \right\} \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (5.72)$$

в которых обменно-корреляционный потенциал $v_{xc}(\mathbf{r})$ определяется соотношением

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (5.73)$$

Несмотря на то, что орбитали Кона–Шема были введены в теорию всего лишь как вспомогательное средство расчета кинетической энергии, они часто используются при интерпретации результатов расчетов. Практика квантовохимических расчетов систем различной сложности послужила обоснованием их применения.

В методе ТФП есть несколько абсолютно точных положений. Так, собственное значение ε_i уравнения (5.72) является производной полной энергии по заселенности i -й молекулярной орбитали

$$\varepsilon_i = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right). \quad (5.74)$$

Это уравнение в некоторой степени не соответствует теореме Купманса, которая справедлива в методе Хартри–Фока, где собственные значения только наиболее высоких по энергии занятых молекулярных орбиталей равны потенциалам ионизации молекулярной системы, взятым с отрицательным знаком.

Для твердых тел имеет место очень важный результат

$$E_g = \Delta\varepsilon + \Delta, \quad (5.75)$$

согласно которому ширина запрещенной зоны равна разности собственных значений нижней вакантной и верхней занятой молекулярных орбиталей плюс поправка, обусловленная обменно-корреляционными эффектами. О величине самой поправки в настоящее время практически ничего не известно даже в случае использования точного выражения для обменно-корреляционного функционала. Расчеты, выполненные в приближении локальной плотности (ПЛП) (Local Density Approximation – LDA) или в обобщенном градиентном приближении (ОГП) (Generalized Gradient Approximation – GGA), дают ширину щели почти на 30–50% меньше экспериментальной. Об этих приближениях более подробно будет сказано ниже. Обменно-корреляционная энергия в ТФП определяется как классическая электростатическая энергия взаимодействия электрона и плотности его обменно-корреляционной дырки $\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, т.е.

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (5.76)$$

Если поместить электрон в точке \mathbf{r} , то плотность обменно-корреляционной дырки $\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ является мерой того, насколько вероятность нахождения другого электрона в точке \mathbf{r}' ниже по сравнению с вероятностью для усредненной по времени электронной плотности. Относительно $\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ получен ряд простых и важных результатов.

1. Плотность обменно-корреляционной дырки по абсолютному значению никогда не может превышать плотность заряда в точке \mathbf{r}' , т.е.

$$-\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \leq \rho(\mathbf{r}'). \quad (5.77)$$

2. Плотность обменно-корреляционной дырки $\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ можно разбить на плотность обменной дырки $\rho_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ и плотность корреляционной дырки $\rho_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$

$$\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \rho_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (5.78)$$

что дает возможность сформулировать следующие утверждения:

$$\int d\mathbf{r}' \rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int d\mathbf{r}' \rho_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -1 \quad (\text{правило суммы для плотности обменной дырки}), \quad (5.79)$$

$$\rho_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \leq 0 \quad (\text{неположительность плотности обменной дырки}), \quad (5.80)$$

$$\int d\mathbf{r}' \rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 0 \quad (\text{правило суммы для плотности корреляционной дырки}). \quad (5.81)$$

Так как плотность обменной дырки всегда неположительна, плотность корреляционной дырки положительна в некоторых точках и отрицательна в других, поэтому интеграл от нее по всему пространству тождественно равен нулю. Под влиянием корреляционной плотности плотность обменно-корреляционной дырки повышается и радиус ее действия уменьшается.

В молекулах и твердых телах плотности как обменной, так и корреляционной дырок могут быть делокализованы по многим центрам, но общая плотность обменно-корреляционной дырки, как правило, локализована достаточно хорошо (рис. 5.11). Существенное взаимодействие электронов на коротких расстояниях служит важным обоснованием введения вышеупомянутого ППП.

Несмотря на то, что явный вид обменно-корреляционного функционала неизвестен, можно показать, что некоторые его свойства задаются точно. Эти свойства очень важны при введении приближенных функционалов, которые дают результаты, подтвержденные экспериментальными данными. Прежде всего, отметим, что обменная энергия отрицательная, а корреляционная – неположительна, т.е.

$$E_x[\rho] < 0, \quad (5.82)$$

$$E_c[\rho] \leq 0. \quad (5.83)$$

Второе свойство заключается в точной компенсации обменной энергии кулоновской энергией самовзадействия. Для одноэлектронных систем (например H , He^+ , H_2^+) обменный потенциал компенсируется потенциалом Хартри и корреляционная энергия равна нулю.

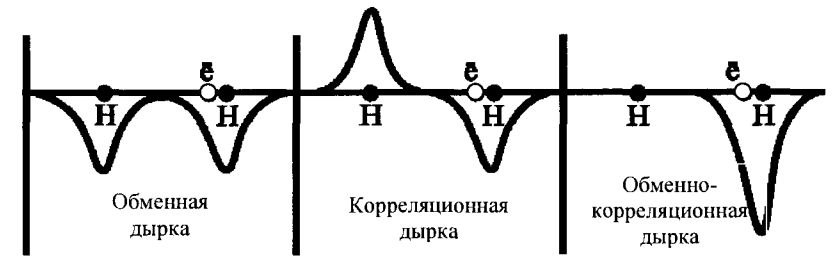


Рис. 5.11. Обменная, корреляционная и обменно-корреляционная дырки. Ядра, расстояние между которыми равно $\sim 2,5 \text{ \AA}$, изображены темными кружочками, электрон – светлым. Рассматриваемый электрон, расположен на расстоянии $\sim 0,15 \text{ \AA}$ слева от правого ядра.

Третье важное свойство, которое, как и два предыдущих, можно выразить точно, относится к соотношению масштабирования и определяет изменения обменного и корреляционного функционалов при однородном преобразовании координат.

При рассмотрении в рамках ТФП систем с открытой электронной оболочкой, а также произвольных систем во внешнем магнитном поле используется так называемая теория функционала спиновой плотности (ТФСП), в которой E_{xc} является функцией двух переменных – плотностей электронов со спином α (ρ_α) и β (ρ_β):

$$E_{xc} = E_{xc}(\rho_\alpha, \rho_\beta). \quad (5.84)$$

Системы, в которых $\rho_\alpha \neq \rho_\beta$, называются спин-поляризованными. Спиновая плотность в таких системах задается равенством

$$\rho_{\text{spin}}(r) = \rho_\alpha(r) - \rho_\beta(r), \quad (5.85)$$

а для безразмерной степени спиновой поляризации вводится функция

$$0 < \xi(r) = \frac{|\rho_\alpha(r) - \rho_\beta(r)|}{\rho_\alpha(r) + \rho_\beta(r)}. \quad (5.86)$$

Для обменного функционала спин-поляризованных систем справедливо

$$E_x[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \frac{1}{2} E_x[2\rho_\alpha, 0] + \frac{1}{2} E_x[0, 2\rho_\beta]. \quad (5.87)$$

Аналогичное соотношение имеет место и для кинетической энергии невзаимодействующих электронов:

$$T_s[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \frac{1}{2} T_s[2\rho_\alpha, 0] + \frac{1}{2} T_s[0, 2\rho_\beta]. \quad (5.88)$$

Эти соотношения играют центральную роль при рассмотрении методом ТФП спин-поляризованных систем. К сожалению, для корреляционной энергии отсутствуют такие простые соотношения масштабирования.

На ранних этапах развития ТФП наиболее широко использовался обменно-корреляционный функционал в приближении локальной плотности. В этом приближении обменно-корреляционный функционал записывается как интеграл от некоторой функции пространственных переменных, которая зависит только от электронной плотности, а для систем с открытой оболочкой еще и от степени спиновой поляризации

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) e_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (5.89)$$

где $e_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ – плотность обменно-корреляционной энергии, приходящейся на один электрон. Впервые ПЛП было введено в теории электронного газа и довольно успешно применялось при рассмотрении твердых тел как трехмерных периодических структур. Однако распределение электронной плотности в атомах и молекулах значительно отличается от однородного, поэтому ПЛП для таких объектов довольно грубое.

Если представить $E_{xc}[\rho]$ согласно (5.68) как сумму обменного и корреляционного функционалов, то первый из них можно рассчитать по равенству

$$E_x[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) e_x(\rho(\mathbf{r})), \quad (5.90)$$

где плотность обменной энергии однородного электронного газа задается точной аналитической формулой

$$e_x(\rho) = -\frac{3}{4\pi} (3\pi^2)^{1/3} \rho^{1/3} = -\frac{3}{4\pi} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} r_s^{-1}, \quad (5.91)$$

(r_s – так называемый зейтцевский радиус, определяемый равенством $4\pi r_s^3/3 = \rho(\mathbf{r})$, которое можно получить из соотношения (5.66)). Энергия корреляции рассчитывается по формулам, выведенным из аналитической аппроксимации результатов квантомеханического монте-карловского моделирования, которые имеют вид

$$e_c(\rho) = 0,0311 \ln r_s - 0,048 + 0,0020 r_s \ln r_s - 0,0116 r_s \quad (r_s < 1), \quad (5.92 a)$$

$$e_c(\rho) = -0,1423/(1 + 1,0529\sqrt{r_s}) + 0,3334 r_s \quad (r_s > 1). \quad (5.92 б)$$

На рис. 5.12 показаны различные вклады в полную энергию однородного электронного газа, из которых видна важность корреляционной поправки.

Для корреляционной энергии однородного электронного газа можно получить более точную аналитическую зависимость, которая имеет правильную асимптотику при высоких и низких значениях электронной плотности:

$$e_c(\rho) = -2c_0(1 + \alpha_1 r_s) \ln \left[1 + \frac{1}{2c_1(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^2)} \right], \quad (5.93)$$

где для спин-неполяризованного электронного газа ($\xi = 0$) $c_0 = 0,031091$, $c_1 = 0,046644$,

$$\beta_1 = \frac{1}{2c_0} \exp\left(-\frac{c_1}{2c_0}\right) = 7,5957, \quad \alpha_1 = 0,21370, \quad \beta_2 = 2c_0\beta_1^2 = 3,5876, \quad \beta_3 = 1,6382 \quad \text{и}$$

$\beta_4 = 0,49294$. Для полностью спин-поляризованного газа ($\xi = 1$) $c_0 = 0,015545$, $c_1 = 0,025599$, $\alpha_1 = 0,20548$, $\beta_3 = 3,3662$ и $\beta_4 = 0,62517$.

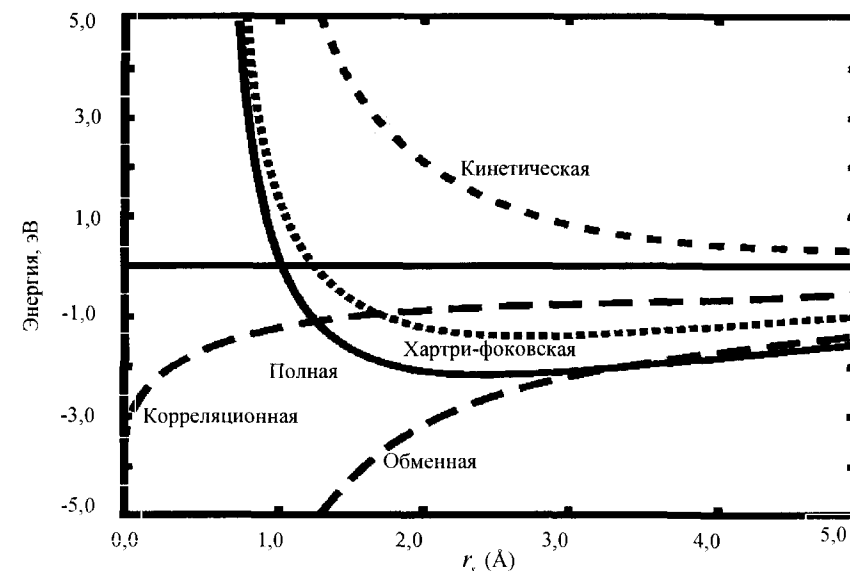


Рис. 5.12. Зависимость вкладов в полную энергию однородного электронного газа (в пересчете на 1 электрон) от средних значений типичных для некоторых металлов. Хартри-фоковская кривая включает все вклады за исключением корреляционного, который довольно значителен.

Для обменной энергии спин-поляризованных систем справедливо простое точное выражение, задающее его зависимость от степени спиновой поляризации системы (6.81):

$$e_x(\rho_\alpha, \rho_\beta) = e_x(\rho) \frac{(1+\xi)^{4/3} + (1-\xi)^{4/3}}{2}. \quad (5.94)$$

Для корреляционной энергии подобного соотношения нет, но для газа не взаимодействующих электронов имеются достаточно точные формулы.

ПЛП для обменной энергии дает погрешность около 5%, а для корреляционной – порядка 100%, но во многих случаях они взаимно компенсируются, чем и объясняется возможность применения данного приближения. В ПЛП точные значения обменно-корреляционных дырок для атомов не воспроизводятся, но достаточно хорошо передаются их сферически усредненные значения (по счастливой случайности существенное значение имеют только энергетические вклады от них). Более важно то, что в ПЛП точно выполняются правила сумм (6.79) и (6.81).

Резюмируя, следует отметить следующие недостатки ПЛП:

- в его рамках переоценивается полная энергия (хорошо учитываются валентные электроны, но очень завышается энергия остовных электронов);
- переоценивается (~20%) энергия атомизации молекул и твердых тел;
- длины связей обычно занижаются;
- активационные барьеры химических реакций намного ниже экспериментальных;
- энергии слабых водородных связей передаются с большими ошибками;

- невозможность рассмотрения ван-дер-ваальсовых взаимодействий;
- неточная передача разности энергий полиморфных модификаций кристаллов;
- во многих случаях расчет процессов диссоциации приводит к неправильным продуктам.

Перечисленные погрешности ПЛП стимулировали дальнейшие поиски других видов функционалов.

Очевидный путь построения более точных функционалов заключается в разложении обменно-корреляционной энергии в ряд по степеням градиента плотности. Включение в функционал первой производной плотности приводит к приближению, получившему название обобщенное градиентное приближение (ОГП), которое можно считать точным для электронного газа с медленно изменяющейся плотностью. Короткодействующая часть плотности обменно-корреляционной дырки в ОГП передается лучше, чем в приближении ПЛП, однако для дальнедействующей части характерны осцилляции, через которые ОГП не удовлетворяет правилам сумм (6.79) и (5.81) и в некоторых случаях обменная энергия становится положительной.

Функционал в ОГП конструируется так, чтобы сохранить все правильные черты ПЛП и добавить к ним еще некоторые, направленные на устранение недостатков приближения локальной плотности. К настоящему времени предложено несколько функционалов, основанных на ОГП, лучшими из которых, пожалуй, следует считать функционал PW91 и очень схожий с ним функционал PBE. Обычно функционал ОГП конструируют, исходя из ПЛП для обменно-корреляционной дырки, и приравнивают его нулю в точках, где он положителен, и вне сферы определенного радиуса, т.е. его выбирают так, чтобы выполнялись правила сумм.

Обменно-корреляционный функционал в ОГП определяется следующим образом:

$$E_{xc}[\rho, \nabla\rho] = \int dr F_{xc}(\rho, s) \rho(\mathbf{r}) e_x(\rho(\mathbf{r})), \quad (5.95)$$

где $e_x(\rho(\mathbf{r}))$ – обменная энергия спин-неполяризованного однородного электронного газа, приходящаяся на один электрон, $F_{xc}(\rho, s)$ – множитель, который зависит как от электронной плотности, так и от ее градиента s :

$$s = \frac{|\nabla\rho|}{2(3\pi)^{1/3} \rho^{4/3}(\mathbf{r})}. \quad (5.96)$$

В рамках ОГП значительно улучшается описание остовных (а в некоторой степени и валентных) электронов. Полная энергия передается гораздо лучше, чем в ПЛП или в приближении Хартри–Фока. Практически в ОГП устраняются все недостатки ПЛП. Так, активационные барьеры химических реакций воспроизводятся гораздо точнее, достаточно адекватно передается разность энергий различных полиморфных модификаций кристаллов и практически верно описываются магнитные свойства спин-поляризованных систем. Обменная энергия атомов воспроизводится с точностью 0,5 %; типичная ошибка корреляционной энергии составляет 5 %.

К недостаткам ОГП относятся:

- переоценка примерно на 1 % энергии диссоциации химических связей;
- как и ПЛП, но гораздо реже, неверно воспроизводится основное электронное состояние атомов, молекул и твердых тел;
- неправильная передача в некоторых случаях разности энергий различных состояний;

- в то время как ПЛП переоценивает устойчивость компактных структур, градиентные поправки, присущие ОГП, приводят к завышенным значениям энергии образования линейных систем.

Следует отметить, что точность расчетов различных свойств (энергии атомизации молекул в равновесном состоянии, барьеров реакций, равновесной структуры, частот нормальных колебаний, магнитно-резонансных параметров и т.п.) для того или иного функционала, обычно, существенно отличается. Поэтому в зависимости от характера задачи, которая решается, предпочитают функционал, наиболее точно передающий экспериментальные значения исследуемой физико-химической величины.

На следующем за ОГП этапе ПЛП улучшается включением в него лапласиана от электронной плотности, т.е. $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$. Такое приближение получило название мега-ОГП. Учет рассмотренных добавок чрезвычайно важен для анализа химического связывания согласно Бадеру. Моделирование в рамках квантовомеханического метода Монте-Карло показало, что часто ОГП дает результаты менее точные, чем ПЛП для обменно-корреляционной дырки. Именно этот факт стимулировал учет вторых производных электронной плотности, т.е. членов типа $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$. Мега-ОГП устраняет погрешности ПЛП по отношению к энергии атомизации, но длины связей (и параметры кристаллической решетки) передаются с определенной погрешностью.

Функционалы ПЛП, ОГП и мега-ОГП классифицируются как "полулокальные" потому, что в них плотность обменно-корреляционной энергии задается функцией, в каждой точке пространства зависящей от величины электронной плотности и ее производных, которые рассчитываются исключительно в этой точке.

Комбинация ПЛП или ОГП для корреляционных взаимодействий с точным хартри-фоковским обменным взаимодействием дает результаты, по многим показателям уступающие данным для ОГП для обменно-корреляционного взаимодействия. Однако знание точного значения обменной энергии чрезвычайно важно для построения соответствующих функционалов. Так, был предложен гибридный функционал, обменная часть которого представляет линейную комбинацию локального и точного обмена, а корреляционная часть задается локальным функционалом

$$E_{xc} = E_{xc}^{local} + \alpha_{mix} (E_x^{exact} - E_x^{local}), \quad (5.97)$$

где α_{mix} – подгоночный параметр ($\sim 0,20$). Гибридные функционалы гораздо точнее прогнозируют структуру данных систем, а также энергии атомизации и полные энергии.

Наиболее популярным оказался гибридный функционал, в основе которого лежит трехпараметрическая схема Беке (B3):

$$E_{xc}^{hybr} = a_0 E_x^{exact} + (1 - a_0) E_x^{PLP} + a_x E_x^{B88} + E_c^{PLP} + a_c \Delta E_c^{OIP}, \quad (5.98)$$

$$a_0 = 0,2; \quad a_x = 0,72; \quad a_c = 0,81,$$

где ΔE_x^{B88} – градиентная поправка к энергии обмена, рассчитанная с использованием функционала B88, ΔE_c^{OIP} – градиентная поправка к энергии корреляции. Значения параметров a_0 , a_x и a_c , полученные подгонкой термодинамических данных к соответствующим экспериментальным. В дальнейшем выяснилось, что комбинация схемы B3 с корреляционным функционалом LYP приводит к более точным результатам. Несмотря на появление новых гибридных функционалов, например B97, HCTH, трехпараметрический функционал B3LYP оказался самым популярным обменно-

корреляционным функционалом за всю историю использования ТФП в квантовой химии. В нем оптимально сбалансировано количество эмпирических подгоночных параметров с широкой гаммой свойств, которые с его помощью воспроизводятся достаточно точно.

Отметим преимущества и недостатки метода ТФП по сравнению с традиционными неэмпирическими методами. Последние – предпочтительны при рассмотрении систем с относительно небольшим количеством атомов, которое не превышает 10, и в тех случаях, когда требуется высокая точность. Преимущества метода ТФП становятся заметными для систем с числом атомов больше десяти, при исследовании которых можно ограничиться не слишком высокой точностью. Если не обращать внимание на точность расчетов, то можно считать, что рассматриваемые подходы концептуально дополняют друг друга. Основой традиционных квантовохимических методов являются одноэлектронные орбитали φ_j и многоэлектронные волновые функции Ψ , конструируемые из них. В методе ТФП основными есть электронная плотность, $\rho(\mathbf{r})$, и кон-шемовские, фиктивные одночастичные орбитали.

Наконец, устанавим принципиальное ограничение присущее самому методу ТФП. Так, в традиционных неэмпирических методах заданный уровень точности для любой произвольной системы можно достичь в зависимости от используемого базисного набора и, конечно, мощности компьютера. Результаты метода ТФП всецело зависят от вида функционала обменно-корреляционной энергии, $E_{ex}[\rho(\mathbf{r})]$, и хотя в настоящее время используются более или менее точные формы зависимости E_{ex} от $\rho(\mathbf{r})$, все же не существует формального метода достижения заранее определенного уровня точности.

ГЛАВА 6

ИСПУСКАНИЕ И ПОГЛОЩЕНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ АТОМАМИ И МОЛЕКУЛАМИ

В главе 3 описаны основные закономерности процессов поглощения и испускания электромагнитного излучения (ЭМИ) водородоподобным атомом, которые происходят при переходе систем из одного квантового состояния в другое. При этом поглощается или испускается квант электромагнитной энергии в ультрафиолетовой или видимой областях. Квантование энергии, как было показано в главе 4, присуще и молекулярным системам. Поэтому можно ожидать схожесть общих законов взаимодействий ЭМИ ультрафиолетового и видимого диапазонов с атомами и молекулами. Как будет показано ниже, в случае молекулы эти взаимодействия, в основе которых лежит представление о квантовании энергии, будет осуществляться также для инфракрасного и микроволнового участков ЭМИ.

6.1. Разделение энергии молекулы на части и типы молекулярных спектров

Характерные особенности молекулярных спектров и их отличия от атомных определяются тем, что во всех молекулах, как уже отмечалось в главе 4, движение более сложное, чем в атомах. Наряду с движением электронов существенную роль в них играют периодические изменения расположения ядер – колебательное движение молекул – и периодические изменения ориентации молекул как целого в пространстве – вращательное движение молекул. Существование в молекулах трех видов движения – электронного, как в атомах, колебательного и вращательного – приводит к тому, что спектры молекул значительно сложнее спектров атомов и обычно имеют очень характерный вид. В видимой и ультрафиолетовых областях вместо линейчатых спектров, типа приведенного на рис. 3.11, получают полосатые спектры, состоящие из отдельных более или менее широких полос, которые при достаточном разрешении (дисперсии) могут быть разделены на отдельные близко расположенные линии – это электронные спектры молекул. В близкой инфракрасной области молекулы обладают характерными колебательными спектрами, которые также состоят из отдельных полос и могут быть разрешены при большей дисперсии на близко расположенные линии. В далекой инфракрасной и микроволновой областях лежат состоящие из отдельных линий вращательные спектры.

Наиболее важным обстоятельством при разделении энергии молекулы на части согласно (4.1 б) является различный порядок величины электронной, колебательной и вращательной энергий (4.1 а). Электронная энергия молекулы, имеющая тот же порядок величины, что и в атоме, много больше колебательной энергии, а колебательная энергия, в свою очередь, намного превосходит вращательную энергию, как видно из (4.1 а). Если выражать энергию в электрон-вольтах (эВ), то электронная энергия имеет порядок нескольких эВ, колебательная энергия – десятых и сотых долей эВ, а вращательная энергия – тысячных и десятитысячных долей эВ. Именно различие в порядке величины электронной, колебательной и вращательной энергий приводит к тому, что электронные, колебательные и вращательные спектры отличаются по диапазонам длин волн или частот.

Энергия молекулы, так же как и энергия атома, квантуется. С хорошей степенью приближения можно квантовать сначала электронную энергию, затем колебательную энергию при заданной электронной энергии и, наконец, вращательную энергию при заданных электронной и колебательной энергиях. В формуле (4.1 б) каждый член принимает конкретные значения. При заданных значениях $E_{эл}$, $E_{кол}$ и $E_{вр}$ полная энергия

E молекулы имеет определенное значение, соответствующее электронно-колебательно-вращательному состоянию, в результате чего получается совокупность далеко расположенных электронных уровней (различные значения $E_{эл}$), более близко расположенных колебательных уровней (различные значения $E_{кол}$) и еще более близко расположенных вращательных уровней (различные значения $E_{вр}$). Соответствующая схема уровней для простейшего случая двухатомной молекулы изображена на рис. 6.1. Схема иллюстрирует лишь общий характер расположения уровней без полного соблюдения действительных масштабов. При переходе молекулы из одного состояния в другое могут изменяться все три части полной энергии – электронная, колебательная и вращательная. Для переходов с излучением согласно условию частот Бора (3.52) в спектре испускания наблюдается линия с частотой

$$\nu = (E' - E'')/h = [(E'_{эл} - E''_{эл}) + (E'_{кол} - E''_{кол}) + (E'_{вр} - E''_{вр})]/h. \quad (6.1)$$

Здесь, как обычно принято в молекулярной спектроскопии, величины, относящиеся к верхнему электронно-колебательно-вращательному уровню, обозначены одним штрихом, а величины, относящиеся к нижнему, – двумя штрихами.

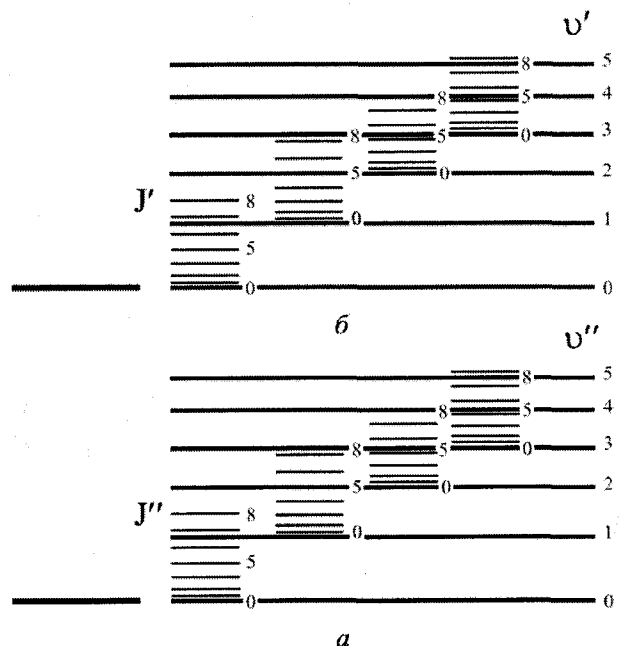


Рис. 6.1. Схема уровней двухатомной молекулы: a и b – электронные уровни; v' и v'' – квантовые числа колебательных уровней; J' и J'' – квантовые числа вращательных уровней.

Согласно (6.1) полное изменение энергии при переходе складывается из изменений электронной энергии $\Delta E_{эл} = E'_{эл} - E''_{эл}$, колебательной энергии $\Delta E_{кол} = E'_{кол} - E''_{кол}$ и вращательной энергии $\Delta E_{вр} = E'_{вр} - E''_{вр}$. Так как согласно (4.1 a)

$$E_{эл} \gg E_{кол} \gg E_{вр}, \quad (6.2)$$

то и

$$\Delta E_{эл} \gg \Delta E_{кол} \gg \Delta E_{вр}. \quad (6.3)$$

Изменение электронной энергии обычно сопровождается одновременными изменениями колебательной и вращательной энергий. При этом получаются спектры, которые было бы правильно называть электронно-колебательно-вращательными спектрами. Отдельные полосы в этих спектрах соответствуют различным значениям $\Delta E_{кол}$ при заданном $\Delta E_{эл}$, а отдельные линии в полосах – различным $\Delta E_{вр}$ при заданных $\Delta E_{эл}$ и $\Delta E_{кол}$. Подобные спектры расположены в видимой и ультрафиолетовой областях.

Если $\Delta E_{эл} = 0$, т.е. электронное состояние одно и то же, то при изменении колебательной энергии возникают спектры, лежащие в близкой инфракрасной области. Изменение колебательной энергии в этом случае сопровождается изменением вращательной энергии, и следовательно,

$$\nu = (E' - E'')/h = [(E'_{кол} - E''_{кол}) + (E'_{вр} - E''_{вр})]/h. \quad (6.4)$$

Получающиеся спектры, состоящие из отдельных полос ($\Delta E_{кол}$ задано), распадающихся на отдельные линии (соответствующие различным $\Delta E_{вр}$ при заданном $\Delta E_{кол}$), правильно было бы назвать колебательно-вращательными спектрами; их часто сокращенно называют колебательными спектрами. Переходы типа (6.4) наблюдаются в близкой инфракрасной области спектров поглощения или (гораздо реже) испускания. Расположение полос в колебательных спектрах определяется величиной изменения колебательной энергии $\Delta E_{кол}$, а положение отдельных линий в полосе – величиной изменения вращательной энергии $\Delta E_{вр}$.

Если $\Delta E_{эл} = 0$ и $\Delta E_{кол} = 0$ и изменяется только вращательная энергия, то возникают чисто вращательные спектры, лежащие в далекой инфракрасной и микроволновой областях. В данном случае

$$\nu = (E' - E'')/h = (E'_{вр} - E''_{вр})/h. \quad (6.5)$$

Эти спектры состоят из отдельных линий, соответствующих различным возможным значениям $\Delta E_{вр}$.

Таким образом, на основе разделения энергии молекулы на электронную, колебательную и вращательную ((4.1 b) и (6.1)) с учетом порядка их величины ((4.1 a), (6.2) и (6.3)) можно в принципе объяснить характер молекулярных спектров в различных диапазонах длин волн и частот, описанный в начале раздела.

6.2. Уровни энергии и переходы между ними

Обычно по аналогии между энергиями стационарных состояний и потенциальной энергией тела, поднятого на различные высоты (на различные уровни), и в соответствии с основным на этой аналогии общепринятым графическим изображением, говорят об уровнях энергии и о переходах между уровнями энергии.

На рис. 6.2 изображена простейшая диаграмма уровней энергии, образующих дискретную последовательность. Горизонтальные линии проведены на расстояниях, пропорциональных разностям значений энергий E_1, E_2, E_3, E_4, E_5 и E_6 соответствующих

стационарных состояний. Слева дана шкала энергий. Как и в случае потенциальной энергии поднятого тела, начало отсчета энергии является произвольным; за нуль может быть принята энергия E_1 самого нижнего уровня или иная энергия, характеризующая определенное состояние системы, например для атома – энергия, соответствующая отрыву электрона, т.е. ионизации атома, а для молекулы энергия, соответствующая разрыву молекулы на части, т.е. диссоциации молекулы.

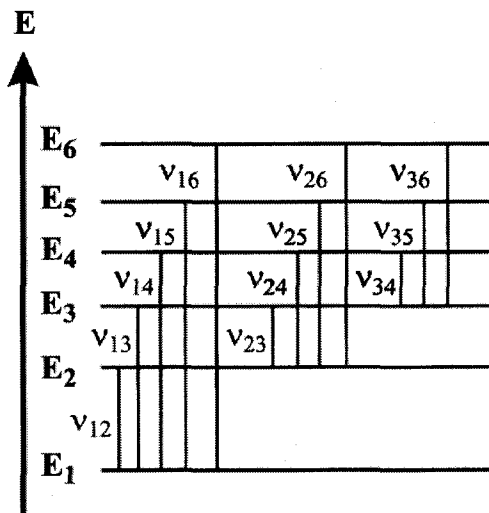


Рис. 6.2. Диаграмма уровней энергии.

Переходы между стационарными состояниями – между уровнями энергии – показаны вертикальными линиями, соединяющими соответствующие горизонтальные линии – комбинирующие уровни. Переходы могут быть без излучения и с излучением. Для последних разность энергий комбинирующих уровней, согласно (3.52), пропорциональна частоте перехода – частоте испускаемого или поглощаемого кванта, поэтому шкала энергий E пропорциональна шкале частот ν и шкале волновых чисел $\nu/c = 1/\lambda$ (где c – скорость света, λ – длина волны). При рассмотрении уровней энергии атомных или молекулярных систем можно пользоваться любой из этих шкал, а также пропорциональной им шкалой абсолютных температур T согласно соотношению $h\nu = k_B T$, где k_B – постоянная Больцмана; T – температура, при которой энергия фотона данной частоты ν равна величине $k_B T$, являющейся мерой средней тепловой энергии.

Шкалы $\nu/c = 1/\lambda$ и $T = h\nu/k_B$ связаны переводными множителями, которые содержатся в таблицах по атомной и молекулярной спектроскопии.

Энергия E задается как в эргах или электрон-вольтах на частицу, так и в калориях или джоулях на грамм-молекулу (моль).

В спектроскопии особенно широко пользуются волновыми числами (см^{-1}) и энергиями в эВ (согласно соотношению $h\nu = eV$, где e – заряд электрона, а V – разность потенциалов в вольтах); в Дж/моль часто выражают энергии ионизации и, особенно, энергии диссоциации молекул. Согласно установившейся в спектроскопии практике частоты и волновые числа обозначают одной и той же буквой ν ; при этом нередко, приводя данные для переходов в волновых числах, говорят о частотах переходов. Аналогично говорят об энергиях переходов, энергиях ионизации и диссоциации и т.д., а данные приводят в волновых числах или в единицах частоты. В силу пропорциональности

друг другу шкал частот, волновых чисел и энергий фотонов подобная терминология не может привести к недоразумениям и часто используется.

Каждому возможному переходу между дискретными уровнями энергии соответствует определенная спектральная линия, характеризуемая в спектре значением частоты (или волнового числа) монохроматического излучения. Частоты спектральных линий на рис. 6.2 обозначены, как ν_{12} , ν_{13} , ν_{23} и т.д.

Из основного соотношения (3.52) вытекает, что между частотами (и, следовательно, волновыми числами) различных спектральных линий существуют соотношения типа

$$\nu_{ik} = \nu_{ij} + \nu_{jk}, \quad (6.6)$$

например $\nu_{13} = \nu_{12} + \nu_{23}$, очевидные из диаграммы. Таким образом, могут наблюдаться переходы с частотами, равными комбинациям – суммам и разностям – частот других переходов. В этом состоит содержание комбинационного принципа, установленного Ритцем в 1908 г. на основе обобщения опытного материала, еще до работ Бора. Комбинационный принцип представляет непосредственное следствие основного квантового закона (3.52), выражающего закон сохранения энергии для микроскопических процессов, связанных с излучением, и являющегося точным законом. Поэтому и комбинационный принцип является точным принципом; он оправдывается на опыте тем точнее, чем выше точность измерений.

Комбинационный принцип играет очень важную роль в спектроскопии. Его соблюдение является критерием правильности схемы уровней, найденной, исходя из опытных значений частот спектральных линий. При интерпретации сложных спектров отыскивают постоянные разности частот, соответствующие разностям энергий пар уровней.

С помощью комбинационного принципа можно находить для спектральных линий, частоты которых известны с недостаточной точностью, более точные значения по частотам двух или нескольких других линий.

Основной квантовый закон излучения (3.52) справедлив как в случае дискретных уровней энергии, так и тогда, когда уровни энергии образуют непрерывную последовательность (непрерывные уровни энергии). Возможны переходы как между дискретными уровнями – переходы с дискретных уровней на дискретные, совокупность которых дает дискретный спектр, состоящий из отдельных спектральных линий, так и между дискретными и непрерывными уровнями, совокупность которых дает сплошной спектр. Наконец, возможны и переходы между самими непрерывными уровнями, совокупность которых также дает сплошной спектр. Дискретный спектр испускания атомарного водорода был подробно рассмотрен в главе 3, раздел 3.5.

Наряду с дискретным спектром для атома водорода получается и сплошной спектр при переходах, показанных на рис. 3.10 жирными линиями, – с непрерывных уровней на непрерывные.

Переходы последнего типа соответствуют изменению состояния «свободного» электрона, движущегося в поле ядра с энергией, превышающей потенциальную энергию на бесконечности; их называют свободно-свободными, в отличие от свободно-связанных переходов (переходов из свободных состояний в связанные и обратно) и от связанны-связанных переходов (переходов из связанных состояний в связанные). Следует подчеркнуть, что понятие «свободного» электрона здесь не означает, что на электроны не действует никакое поле (т.е. что потенциал, в котором движется электрон, постоянен); это понятие указывает лишь, что полная энергия электрона больше его потенциальной энергии на бесконечности. Подобный электрон в поле ядра движется с ускорением, как и связанный электрон, что и делает возможным переходы с излучением.

Для более сложных атомов, так же как и для водородоподобного атома, характерными являются дискретные спектры, состоящие из отдельных спектральных линий, – линейчатые спектры. При этом с увеличением числа электронов в атоме усложняется и его спектр, увеличивается число спектральных линий, закономерности в спектре становятся менее ясно выраженными, интерпретация спектра становится все труднее. Для простейших молекул характерны дискретные полосатые спектры, состоящие из более или менее узких полос со сложной линейчатой структурой. Сложные молекулы дают спектры, состоящие из очень широких сплошных полос, уже не обладающих линейчатой структурой. Интерпретация молекулярных спектров представляет более трудную задачу, чем интерпретация атомных спектров.

6.3. Спектры поглощения, испускания и рассеяния

В предыдущем разделе рассмотрены переходы между уровнями энергии независимо от направления этих переходов, которое является весьма существенным. Переход с некоторого нижнего на какой-либо верхний соответствует увеличению энергии квантовой системы, т.е. поглощению фотона, переход с произвольного верхнего уровня на какой-либо нижний приводит к уменьшению ее энергии, т.е. испусканию фотона. Совокупность переходов (с излучением) с нижних уровней на верхние дает спектр поглощения, с верхних уровней на нижние – спектр испускания.

В литературе часто пользуются термином «излучение» вместо термина «испускание» и соответственно говорят о спектрах излучения, а не о спектрах испускания. Такая терминология является неудачной. Слово «излучение» широко применяется в физике для сокращенного обозначения ЭМИ; т.е. электромагнитных волн (с волновой точки зрения) или фотонов (с корпускулярной точки зрения); в теории излучения рассматривают как процессы испускания (эмиссии) фотонов, так и процессы их поглощения (а также процессы рассеяния фотонов). Именно в этом смысле следует говорить об излучении; процесс отдачи атомной системой энергии в виде фотона необходимо называть испусканием.

Каждый отдельный переход характеризуется, наряду с частотой перехода $\nu = (E_c - E_e)/h$ (см. (3.52)), вероятностью перехода – вероятностью поглощения при переходе с нижнего уровня на верхний и вероятностью испускания при переходе с верхнего уровня на нижний.

Спектр поглощения или испускания данной квантовой системы, наблюдаемый в определенных условиях, характеризуется заданием как совокупности значений частот спектральных линий или полос, так и распределения их интенсивностей. Интенсивности в спектрах зависят от вероятностей отдельных переходов и от числа атомных систем в различных стационарных состояниях – от заселенностей различных уровней энергии. При этом для спектров поглощения распределение интенсивностей и соответственно вид спектров зависят от заселенностей нижних уровней (начальных для процессов поглощения), а для спектров испускания – от заселенности верхних уровней (начальных для процессов испускания).

Для квантовых систем данного рода, например атомов определенного элемента или молекул конкретного химического состава и строения, спектры, особенно спектры испускания, могут быть весьма разнообразны в зависимости от заселенности уровней.

Самым простым является случай, когда заселен только наиболее глубокий уровень – основной, или нормальный, уровень, соответствующий минимуму энергии квантовой системы, т.е. когда все квантовые системы данного рода находятся в устойчивом основном, или нормальном, состоянии. Из этого состояния, в котором система при отсутствии внешних воздействий может находиться неограниченно долго, возможны

переходы лишь в состояния с большей энергией, следовательно, возможно лишь поглощение фотонов, но не их испускание. При воздействии на квантовые системы излучения различной частоты (обычно от источника излучения, обладающего сплошным спектром испускания) получается спектр поглощения, соответствующий совокупности переходов с самого глубокого нижнего уровня на различные верхние уровни; для атома водорода, в частности, получается серия Лаймана в поглощении (переходы $n=1 \rightarrow n=2, 3, 4, 5, 6, 7$; рис. 3.10).

В наиболее общем случае наряду с основным уровнем заселены и остальные – возбужденные – уровни, соответствующие состояниям системы с энергией, превышающей минимальную; для перевода системы в подобные состояния из нормального требуется сообщить ей энергию – «возбудить» ее. Атомная система в возбужденном состоянии обладает избытком энергии по сравнению с нормальным состоянием – энергией возбуждения, что делает ее неустойчивой. Она не может находиться в возбужденном состоянии неограниченно долго, даже при отсутствии внешних воздействий, отдает энергию в виде испускаемых фотонов и поэтому обладает конечным временем жизни. С каждого возбужденного уровня возможно как испускание, так и поглощение, тем более интенсивные, чем больше заселенность данного уровня. Чем больше число сильно заселенных возбужденных уровней, тем сложнее и спектры испускания, и спектры поглощения.

Заселенности уровней и вид спектров зависят прежде всего от того, имеет ли место термодинамическое равновесие. Если вещество находится в состоянии термодинамического равновесия, соответствующего определенной температуре, то заселенности уровней закономерно убывают с увеличением их энергии (согласно закону Максвелла – Больцмана), и притом тем быстрее, чем ниже температура. При достаточно низкой температуре практически заселен только основной уровень и осуществляется случай, рассмотренный выше, когда возможно поглощение лишь с основного уровня, а испускание вообще отсутствует. При повышении температуры, по мере заселения возбужденных уровней, появляется поглощение с этих уровней, одновременно возникает тепловое, или температурное, испускание, тем более интенсивное, чем выше температура. Спектр теплового испускания зависит прежде всего от температуры, и в случае, если излучение находится в состоянии равновесия с веществом (равновесное, или черное, излучение, когда каждый испущенный веществом фотон поглощается этим же веществом), этот спектр вообще полностью определяется только температурой, не зависит от рода вещества. Если излучение не находится в равновесии с веществом (нечерное излучение), то спектр теплового испускания, помимо температуры вещества, зависит, в большей или меньшей степени, от рода вещества и его состояния; температура, однако, остается при этом главным определяющим фактором.

Если вещество не находится в состоянии термодинамического равновесия, то заселенности уровней будут зависеть от конкретных условий возбуждения и могут очень сильно отличаться от заселенностей при термодинамическом равновесии, соответствующем определенной температуре. В результате изменяются спектры поглощения и спектры испускания. Действительное испускание при сильном возбуждении высоких уровней может быть весьма интенсивным, даже при низких температурах (холодное свечение), и во много раз превышать тепловое испускание, а значительное разнообразие возможных условий возбуждения приводит к исключительно большому разнообразию спектров испускания, наблюдаемых в различных случаях.

Спектры поглощения обычно изучают при определенной температуре, когда в исследуемом веществе имеет место термодинамическое равновесие. Спектры испускания, наоборот, чаще всего изучают в неравновесных условиях, применяя различные способы возбуждения, оптические и электрические.

Условия возбуждения наиболее просты и определены при оптическом возбуждении – при возбуждении путем поглощения фотонов. Такое возбуждение можно производить излучением известного спектрального состава и, в частности, монохроматическим излучением, т.е. сообщая атомным системам вполне определенные порции энергии $h\nu$. Оптическое возбуждение может быть прекращено в заданный момент времени, что позволяет исследовать нетепловое испускание атомных систем после прекращения возбуждения – послесвечение, измерять его длительность и законы затухания. При этом испускание, обладающее малой длительностью послесвечения, называют флуоресценцией, а обладающее большой продолжительностью – фосфоресценцией.

Флуоресценция и фосфоресценция представляют частные случаи фотолюминесценции – нетеплового испускания при оптическом возбуждении. Разделение фотолюминесценции на флуоресценцию и фосфоресценцию по длительности послесвечения является лишь качественным. Послесвечение газов, длящееся обычно доли секунды, и быстро затухающее послесвечение жидких и твердых тел относят к флуоресценции, медленно затухающее послесвечение жидких и твердых тел (в том числе кристаллофосфоров) относят к фосфоресценции. Отметим, что термины «флуоресценция» и, особенно, «фосфоресценция» иногда применяют для обозначения нетеплового испускания малой и соответственно большой длительностей независимо от способа его возбуждения.

Простейшим и очень важным случаем оптического возбуждения является возбуждение одного определенного дискретного верхнего (возбужденного) уровня энергии E_i атома газа из основного состояния E_1 поглощением фотона $h\nu = E_i - E_1$. Возбужденный атом может отдать свою энергию возбуждения двумя способами: путем испускания фотона, т.е. при переходе с излучением, и при потере энергии при столкновении с другой частицей, т.е. при безызлучательном переходе. Если атом возвращается в основное состояние, испуская фотон $h\nu$ той же частоты ν , что и поглощенный фотон, то возникает резонансное испускание, а соответствующее излучение называют резонансным. Линии, для которых наблюдается резонансное испускание, называют резонансными (рис. 6.3).

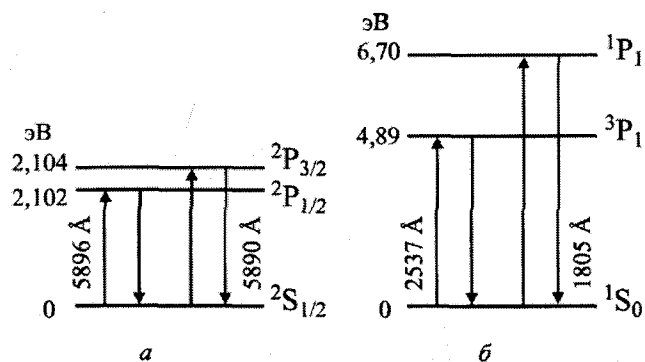


Рис. 6.3. Резонансные линии атома натрия (а) и атома ртути (б).

Когда происходит оптическое возбуждение уровня, с которого возможны переходы не только обратно на основной уровень, но и на другие (более низкие) возбужденные уровни, наряду с резонансным, наблюдается испускание с частотами, меньшими частоты резонансной линии. Изучение такого нерезонансного испускания атомов при их оптическом возбуждении позволяет непосредственно проверять правильность схем уровней энергии.

Для испускания, наблюдающегося при оптическом возбуждении квантовых систем с основного уровня, характерно то, что частоты линий испускания меньше или равны

частотам линий поглощения. Правило, что при оптическом возбуждении частоты $\nu_{исп}$ испускаемого излучения меньше, чем частоты $\nu_{погл}$ поглощаемого излучения или равны им,

$$\nu_{исп} \leq \nu_{погл}, \quad \lambda_{исп} \geq \lambda_{погл}, \quad (6.7)$$

было сформулировано Стоксом; испускание, удовлетворяющее условию (6.7) называют стоксовым, а линии испускания с частотой $\nu_{исп} < \nu_{погл}$ – стоксовыми линиями. Правило Стокса справедливо лишь для возбуждения с основного уровня. При возбуждении с более высоких уровней (рис. 6.4) может получаться антистоксово испускание, для которого частоты испускаемых фотонов больше частот поглощаемых,

$$\nu_{исп} > \nu_{погл}, \quad \lambda_{исп} < \lambda_{погл}. \quad (6.8)$$

Соответствующие линии называют антистоксовыми.

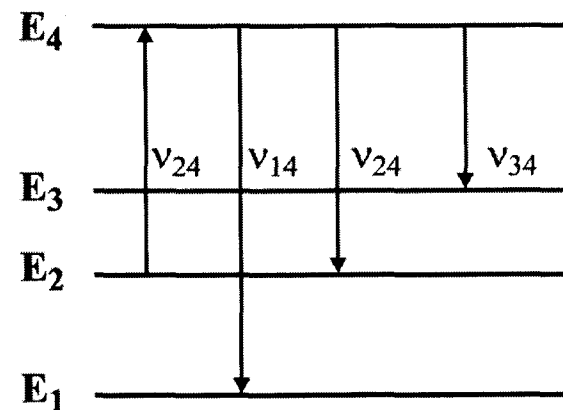


Рис. 6.4. Схема антистоксового испускания.

При рассмотрении оптического возбуждения необходимо учитывать, что излучение может не только поглощаться веществом, но и рассеиваться, изменяя свое направление распространения. Различают рассеяние, при котором частота излучения не меняется, – рэлеевское рассеяние в однородной среде, а также рассеяние в мутной среде (эффект Тиндалля), и рассеяние, при котором частота излучения изменяется, – комбинационное рассеяние (эффект Рамана, см. раздел 6.9). В первом случае энергия рассеивающих систем остается неизменной, во втором она меняется. Рассеяние без изменения частоты является когерентным – фаза рассеянного излучения определяется фазой падающего излучения; рассеяние с изменением частоты является некогерентным – фаза рассеянного излучения независима от фазы падающего излучения.

6.4. Представление об электронной энергии молекулы и ее зависимость от расстояний между ядрами

Важным следствием малости массы электронов по сравнению с массой ядер является то, что электроны движутся в молекуле гораздо быстрее, чем ядра. Именно этим определяется малость колебательной и вращательной энергии по сравнению с электронной.

В силу медленности движения ядер по сравнению с движением электронов физически разумным приближением является рассмотрение движения электронов в

молекуле при заданном расположении ядер, считая их неподвижными (см. главу 4, раздел 4.2). Соответственно, имеет смысл говорить об энергии молекулы в каждый данный момент при определенном расположении ядер в этот момент – об электронной энергии для мгновенной конфигурации ядер – и рассматривать изменение электронной энергии в зависимости от расстояний между ядрами. Такой подход приводит к представлению об электронной энергии молекулы как функции относительных координат ядер. Электронная энергия молекулы включает кинетическую энергию быстро движущихся электронов, энергию взаимодействия электронов с неподвижными ядрами и между собой, а также энергию взаимодействия ядер друг с другом. В электронную энергию молекулы не входит, и это является существенным, кинетическая энергия ядер. Само название “электронная” энергия указывает на то, что учитывается только движение электронов, но не движение ядер.

Электронную энергию молекулы как функцию координат ядер R_1, R_2, \dots, R_K запишем в виде

$$\varepsilon_{эл} = \varepsilon_{эл}(R_1, R_2, \dots, R_K), \quad (6.9)$$

где K – число независимых координат ядер; определение числа независимых координат ядер молекулярной системы дано в конце данного раздела. Здесь использовано обозначение $\varepsilon_{эл}$ вместо $E_{эл}$, так как в формулы (6.1) – (6.3) входят вполне определенные, не зависящие от мгновенных расстояний между ядрами, значения электронной энергии, которые не следует смешивать со значениями электронной энергии как функции расстояний между ядрами. Несколько ниже будет показано, что $E_{эл}$ представляет минимальное значение $\varepsilon_{эл}(R_1, R_2, \dots, R_K)$, получающееся для вполне определенной конфигурации ядер – для равновесной конфигурации.

Перед выяснением общего характера зависимости электронной энергии (6.9) от координат ядер отметим, что она при неподвижных ядрах не зависит от положения в пространстве заданной конфигурации ядер как целого – от ее поворота или перемещения в некотором направлении, т.е. от вращения и от поступательного движения молекулы, и является функцией только внутренних координат ядер. Для простейшего случая двухатомной молекулы имеется только одна относительная координата – расстояние R между ядрами и

$$\varepsilon_{эл} = \varepsilon_{эл}(R). \quad (6.10)$$

Рассмотрим данный случай подробнее, так как в нем наиболее отчетливо выявляется ряд характерных свойств электронной энергии молекулы как функции относительных координат ядер.

При стремлении R к бесконечности образуются два атома (считая, что молекула разделяется на нейтральные атомы, а не на ионы), сумма электронных энергий которых и дает $\varepsilon_{эл}(\infty)$

$$\varepsilon_{эл}^{(1)} + \varepsilon_{эл}^{(2)} = \varepsilon_{эл}(\infty). \quad (6.11)$$

При стремлении R к нулю $\varepsilon_{эл}$ стремится к бесконечности вследствие отталкивания между ядрами.

Устойчивая молекула будет существовать лишь в том случае, если имеется такое значение R , $0 < R < \infty$, при котором $\varepsilon_{эл}(R)$ имеет минимум (рис. 6.5, кривая I). Если

минимум отсутствует, то это означает, что при сближении атомов устойчивое состояние молекулы не образуется. Первый случай соответствует притяжению атомов при их сближении, второй случаю отталкиванию. Расстояние R_0 между ядрами, при котором в случае I электронная энергия $\varepsilon_{эл}$ имеет минимум, представляет равновесное расстояние.

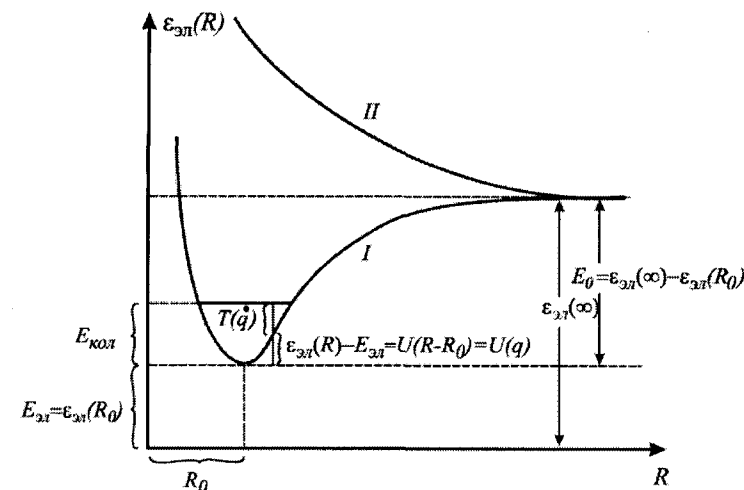


Рис. 6.5. Кривые потенциальной энергии двухатомной молекулы.

Разность

$$E_0 = \varepsilon_{эл}(\infty) - \varepsilon_{эл}(R_0) \quad (6.12)$$

есть энергия диссоциации молекулы, т.е. энергия, которую нужно затратить на разрыв связи между атомами. Индекс “0” указывает, что величины R_0 и E_0 относятся к равновесной конфигурации молекулы.

По отношению к движению ядер энергия $\varepsilon_{эл}(R)$, зависящая от расстояния между ядрами и имеющая определенное значение при каждом значении R , играет роль потенциальной энергии. Легко видеть, что движение ядер при малых отклонениях расстояния R от его равновесного значения R_0 будет гармоническим колебательным движением.

Действительно, вблизи минимума функции $\varepsilon_{эл}(R)$ можно разложить в ряд Тейлора по степеням отклонения $R - R_0$ расстояния между ядрами R от его равновесного значения R_0 :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{эл}(R) = & \varepsilon_{эл}(R_0) + \left(\frac{d\varepsilon_{эл}}{dR} \right)_{R=R_0} (R - R_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\varepsilon_{эл}}{dR^2} \right)_{R=R_0} (R - R_0)^2 + \\ & + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3\varepsilon_{эл}}{dR^3} \right)_{R=R_0} (R - R_0)^3 + \frac{1}{24} \left(\frac{d^4\varepsilon_{эл}}{dR^4} \right)_{R=R_0} (R - R_0)^4 + \dots \end{aligned} \quad (6.13)$$

При $R = R_0$ в силу условия равновесия первая производная обращается в нуль. Для малых по абсолютной величине отклонений $R - R_0$ можно в разложении (6.13) пренебречь всеми членами, начиная с кубического

$$\varepsilon_{эл}(R) = \varepsilon_{эл}(R_0) + \frac{1}{2} k(R - R_0)^2, \quad (6.14)$$

где

$$k = \left(\frac{d^2 \varepsilon_{эл}(R)}{dR^2} \right)_{R=R_0}. \quad (6.15)$$

Таким образом, электронная энергия вблизи минимума является квадратичной функцией от $q = R - R_0$.

Согласно (6.14) имеем

$$\varepsilon_{эл}(R) - \varepsilon_{эл}(R_0) = \frac{1}{2} kq^2. \quad (6.16)$$

Это выражение и играет роль потенциальной энергии $U(q)$ для движения ядер

$$U(q) = \frac{1}{2} kq^2. \quad (6.17)$$

Можно показать, что кинетическая энергия относительного движения ядер, связанного с изменением расстояния между ними, равна

$$T(\dot{q}) = \frac{1}{2} \mu \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} \mu \left(\frac{dq}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} \mu \dot{q}^2, \quad (6.18)$$

где

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \quad (6.19)$$

приведенная масса молекулы (M_1 и M_2 – массы ядер), а

$$\dot{q} = \frac{dR}{dt} = \frac{dq}{dt}.$$

Формулы (6.17) и (6.18) представляют выражения для кинетической и потенциальной энергии гармонического колебания с частотой

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (6.20)$$

в котором колебательная координата $q = R - R_0$ изменяется по закону

$$q = q_0 \cos 2\pi(\nu t + \alpha), \quad (6.21)$$

где q_0 – амплитуда малых колебаний, а α – начальная фаза.

Кривую

$$U(q) = U(R - R_0) = \varepsilon_{эл}(R) - \varepsilon_{эл}(R_0) \quad (6.22)$$

зависимости электронной энергии двухатомной молекулы от расстояния R между ядрами принято называть кривой потенциальной энергии для движения ядер.

Следует, однако, помнить, что $\varepsilon_{эл}(R)$ можно рассматривать как потенциальную энергию лишь по отношению к движению ядер, в действительности $\varepsilon_{эл}(R)$ представляет полную электронную энергию при неподвижных ядрах. Она включает в себя как кинетическую, так и потенциальную энергию электронов, а также потенциальную энергию взаимодействия ядер друг с другом.

Рассматривая $\varepsilon_{эл}(R)$ как потенциальную энергию, можно легко получить выражение для силы взаимодействия между атомами, образующими молекулу, которая равна

$$f(R) = -\frac{d\varepsilon_{эл}(R)}{dR} = -\frac{dU(q)}{dq}. \quad (6.23)$$

Кривой I рис. 6.5 при $R > R_0$ соответствует сила притяжения ($f(R) < 0$), а при $R < R_0$ – сила отталкивания ($f(R) > 0$). На больших расстояниях друг от друга атомы притягиваются и при сближении могут образовать молекулу. Кривой II рис. 6.5 при любых значениях R отвечает сила отталкивания $\left(\frac{d\varepsilon_{эл}(R)}{dR} < 0, f(R) > 0 \right)$. При этом атомы

отталкиваются тем сильнее, чем больше они сближаются, и молекула не может образоваться. Соответствующую кривую называют кривой отталкивания.

На основе изложенного выше для случая двухатомной молекулы легко выяснить физический смысл выделения электронной и колебательной энергии в выражении (4.1 б). Для равновесного расстояния R_0 между ядрами $q = 0$ колебания отсутствуют, и энергия молекулы определяется электронной энергией

$$E_{эл} = \varepsilon_{эл}(R_0) \quad (6.24)$$

получается электронный уровень энергии. К этой энергии добавляется колебательная энергия $E_{кол}$, соответствующая определенному колебательному уровню, лежащему выше, чем $E_{эл}$ (см. рис. 6.5), и получающемуся при квантовании полной колебательной энергии, равной сумме кинетической энергии (6.18) движения ядер вдоль оси молекулы и потенциальной энергии $\varepsilon_{эл}(R) - \varepsilon_{эл}(R_0) = U(R - R_0) = U(q)$.

При заданном расстоянии R между атомами полная колебательная энергия складывается из потенциальной энергии $U(q) = \varepsilon_{эл}(R) - \varepsilon_{эл}(R_0) = \varepsilon_{эл}(R) - E_{эл}$ и кинетической энергии $T(\dot{q}) = E_{кол} - U(q)$. Разумеется, что подобное разделение возможно только в рамках классического рассмотрения.

Электронная энергия многоатомных молекул зависит от многих координат. В этом общем случае образование устойчивой молекулы возможно лишь при условии, что при некоторых конечных значениях всех K независимых координат ядер электронная энергия $\varepsilon_{эл}(R_1, R_2, \dots, R_K)$ имеет минимум, т.е. при условии существования некоторой равновесной конфигурации ядер

$$R_1 = R_{10}, R_2 = R_{20}, \dots, R_K = R_{K0}. \quad (6.25)$$

Значение

$$\varepsilon_{эл}(R_{10}, R_{20}, \dots, R_{K0}) = E_{эл}, \quad (6.26)$$

так же как и значение $\varepsilon_{эл}(R_0)$ в случае двухатомной молекулы, определяет положение электронного уровня энергии. Функция $\varepsilon_{эл}(R_1, R_2, \dots, R_K) - E_{эл}$ играет роль потенциальной энергии для колебательного движения ядер, и колебательная энергия молекулы является суммой этой потенциальной энергии и кинетической энергии относительного движения ядер. Около равновесных положений ядер (6.25) будут происходить их малые колебания, более сложные, чем в двухатомной молекуле.

Таким образом, электронная энергия молекулы является функцией относительных положений ядер. Для молекулы, содержащей M ядер, общее число независимых координат, характеризующих положение ядер, равно $3M$. При выделении трех координат центра тяжести молекулы, изменение которых характеризует движение молекулы как целого, остается $3M - 3$ внутренних координат, задающих как изменение относительного расположения ядер, происходящих при колебаниях атомов молекулы, так и поворот молекулы как целого, т.е. ее вращение.

Из общего числа $3M - 3$ независимых переменных, характеризующих колебательное и вращательные движения, в общем случае нелинейной молекулы, т.е. молекулы, ядра которой для равновесной конфигурации не лежат на одной прямой, вращение определяется тремя независимыми переменными и, следовательно, колебательное движение задается $3M - 6$ независимыми переменными.

В случае двухатомной молекулы ($M = 2$) и линейной многоатомной молекулы, все ядра которых для равновесной конфигурации лежат на одной прямой, вращение определяется двумя независимыми переменными. Двухатомная молекула имеет одну колебательную и две вращательные степени свободы.

6.5. Гармонические колебания атомов двухатомной молекулы

Для получения квантовомеханического описания гармонических колебаний атомов двухатомной молекулы следует воспользоваться выражениями для ее потенциальной (6.17) и кинетической (6.18) энергии, полученными в классическом приближении как функции обобщенных координат и обобщенных импульсов соответственно. Согласно правилу перехода от классического гамильтониана $H(p, q)$ к квантовомеханическому оператору энергии \hat{H} (см. главу 1) имеем

$$p = \partial T / \partial \dot{q} = \mu \dot{q}, \quad (6.27)$$

что с учетом (6.18) дает

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} \hat{p}^2 + \frac{1}{2} kq^2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2} kq^2, \quad (6.28)$$

оператор энергии гармонического осциллятора, собственные значения и собственные функции которого находятся путем решения уравнения Шредингера

$$\hat{H}\psi_\nu(q) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2} kq^2 \right\} \psi_\nu(q) = E_\nu \psi_\nu(q). \quad (6.29)$$

Это уравнение имеет решения при значениях E_ν полной энергии

$$E_\nu = h\nu(\nu + 1/2), \quad (6.30)$$

где ν – классическая частота колебаний, определяемая формулой (6.20), а ν – колебательное квантовое число, принимающее целые значения

$$\nu = 0, 1, 2, \dots \quad (6.31)$$

Формула (6.30) дает равноотстоящие невырожденные уровни энергии (рис. 6.6 а), причем разность энергий последовательных уровней равна

$$E_{\nu+1} - E_\nu = h\nu, \quad (6.32)$$

а частота перехода между этими уровнями

$$\nu = (E_{\nu+1} - E_\nu) / h \quad (6.33)$$

точно совпадает с частотой классического осциллятора.

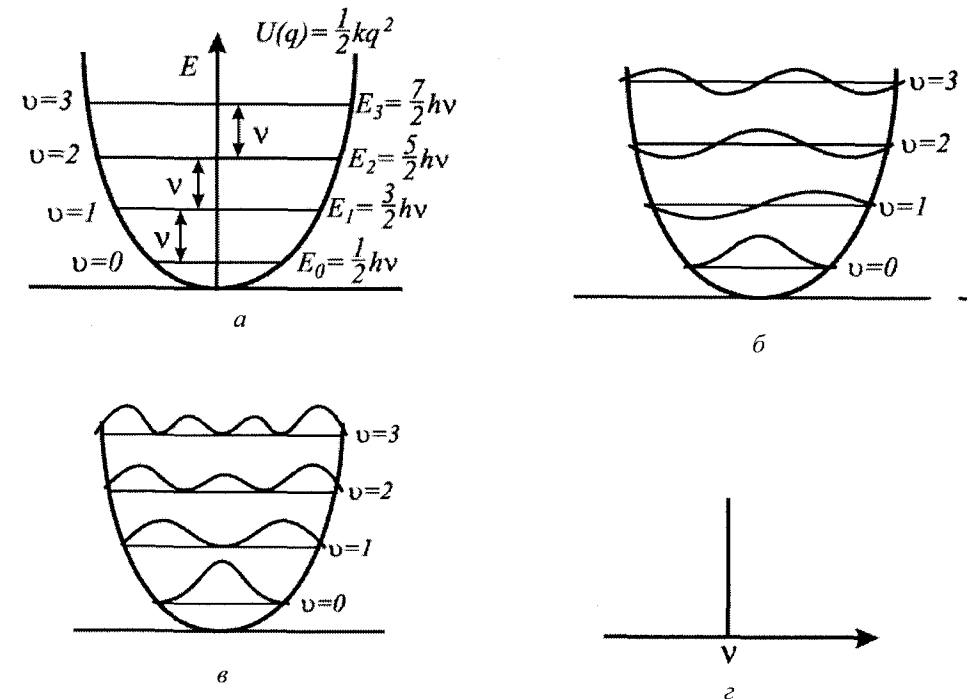


Рис. 6.6. Гармонический осциллятор: уровни энергии (а); вид волновых функций (б); распределение вероятностей различных значений колебательной координаты (в); колебательный спектр (г).

В отличие от классической теории, квантовая механика для минимальной энергии гармонического осциллятора дает величину равную не нулю, а

$$E_0 = \hbar\nu/2, \quad (6.34)$$

т.е. молекула в основном колебательном состоянии $\nu = 0$ обладает определенной нулевой энергией. Так как частоты колебаний молекул составляют от нескольких сотен до нескольких тысяч см^{-1} , то того же порядка будет и нулевая энергия. В частности, для молекулы водорода H_2 в основном электронном состоянии, имеющей частоту колебаний равную 4400 см^{-1} (точнее $4403,5 \text{ см}^{-1}$) нулевая энергия составляет 2200 см^{-1} , т.е. примерно $0,25 \text{ эВ}$. При частоте колебаний 1000 см^{-1} нулевая энергия составляет 500 см^{-1} , т.е. около $0,06 \text{ эВ}$. Наличие нулевой энергии колебаний необходимо учитывать при рассмотрении ряда вопросов, в частности при термодинамических расчетах на основе молекулярных данных или квантовохимических расчетов.

Волновые функции $\psi_\nu(q)$, являющиеся решением уравнения (6.29), имеют вид

$$\psi_\nu(q) = \frac{1}{N_\nu} H_\nu(\beta q) \exp(-\beta^2 q^2/2) = \frac{1}{N_\nu} H_\nu(\xi) \exp(-\xi^2/2), \quad (6.35)$$

где N_ν – нормировочный множитель, $\xi = \beta q$ – безразмерная переменная, а

$$\beta = \sqrt{\frac{\mu k}{\hbar^2}}. \quad (6.36)$$

Функции $H_\nu(\beta q) = H_\nu(\xi)$ представляют полиномы Эрмита – полиномы степени ν , для $\nu = 0, 1, 2, 3, 4$ имеющие вид:

$$H_0(\xi) = 1, H_1(\xi) = 2\xi, H_2(\xi) = 4\xi^2 - 4, H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi, H_4(\xi) = 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12. \quad (6.37)$$

Наличие множителя $\exp(-\beta^2/2)$ в выражении (6.35) приводит к быстрому спаданию волновых функций за пределами области классического движения (для $\nu = 0$ при $|\beta| > 1$). Число узлов функции (6.35) равно числу нулей полиномов Эрмита, которое совпадает с квантовым числом ν . Вид волновых функций для малых ν изображен графически на рис. 6.6 б; каждый график изображен на прямой, представляющей соответствующий уровень энергии. На рис. 6.6 в показана зависимость от ξ квадрата волновой функции ψ_ν^2 , определяющего плотность вероятности различных значений координаты. Видно, что для основного состояния имеется один максимум плотности вероятности при $\xi = \beta q = 0$, а для возбужденных состояний получается ряд максимумов, причем наибольшая вероятность получается вблизи поворотных точек классического движения. Чем больше ν , тем ближе общий характер квантовомеханического распределения плотности вероятности как функции колебательной координаты к соответствующему распределению, получающемуся на основе классической теории.

Для колебательных переходов между уровнями энергии гармонического осциллятора имеет место правило отбора

$$\Delta\nu = \pm 1, \quad (6.38)$$

т.е. возможны лишь переходы между соседними уровнями, частоты которых определяются формулой (6.20) и равны классической частоте гармонических колебаний. При

этом совпадают частоты переходов $0 \rightarrow 1, 1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3$ и так далее (рис. 6.6 а). В результате колебательный спектр гармонического осциллятора представляет собой только одну линию с частотой ν (рис. 6.6 г).

Правило отбора (6.38) справедливо как для дипольных переходов (см. ниже) в поглощении и испускании, возможных для двухатомных молекул, имеющих дипольный момент, так и для переходов при комбинационном рассеянии, происходящих во всех двухатомных молекулах (см. раздел 6.7). Этим правилом запрещены переходы с изменением колебательного квантового числа более чем на единицу, $|\Delta\nu| = 2, 3, 4, \dots$, т.е. переходы, для которых частоты соответственно равнялись бы $2\nu, 3\nu, 4\nu, \dots$ – обертонам основной частоты. Таким образом, для двухатомной молекулы, которая строго является гармоническим осциллятором, в колебательных спектрах может проявляться только одна частота, а именно основная частота гармонических колебаний, задаваемая формулой (6.20).

6.6. Ангармоничность колебаний

Ангармонизм колебаний, т.е. отличие колебательного движения от гармонического, определяется расхождением реальной кривой потенциальной энергии $U(q)$ и параболой $U^{(0)} = kq^2/2$. Реальная кривая, близкая в своей нижней части, вблизи минимума, к параболе, затем расширяется более быстро, чем парабола, и одна из ее ветвей, как видно из рис. 6.7, приближается к конечному пределу. Это приводит к сгущению колебательных уровней энергии, описываемых бесконечным разложением вида

$$E_\nu = \nu(\nu + 1/2) - x\nu(\nu + 1/2)^2 + y\nu(\nu + 1/2)^3 + \dots \quad (6.39)$$

Второе слагаемое в разложении (6.39) называется поправкой на ангармоничность, его отрицательный знак – спектроскопическая традиция, чтобы коэффициент ангармоничности x был положителен. В результате сгущения колебательных уровней энергии расстояния между ними не остаются постоянными, как для гармонического осциллятора, а постепенно уменьшаются – сходятся – по мере приближения к пределу диссоциации.

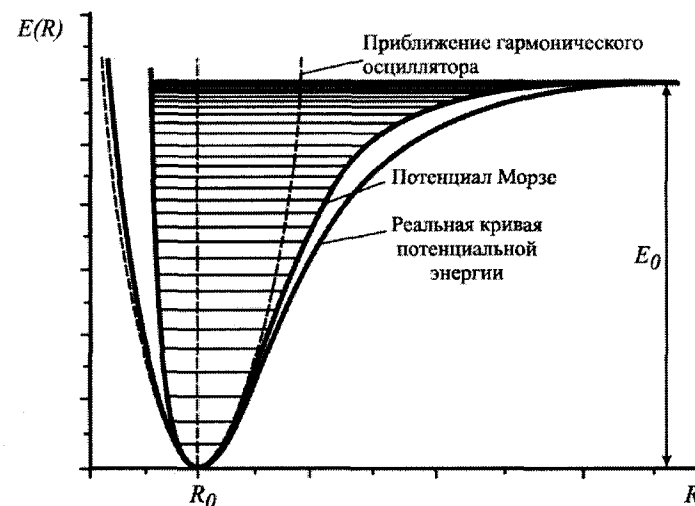


Рис. 6.7. Сравнение потенциала Морзе, потенциала гармонического осциллятора и реальной кривой двухатомной молекулы.

Сближение колебательных уровней при приближении к границе диссоциации связано с общим свойством уровней энергии; они располагаются тем гуще, чем в более широкой области происходит движение ядер, т.е. чем шире потенциальная яма (см. главу 2). Для кривой, имеющей форму параболы, получаются равноотстоящие уровни, расположенные тем реже, чем уже эта парабола (см. рис. 6.8 *a* и *б*). Для кривой, близкой к параболе вблизи положения равновесия, но расширяющейся кверху быстрее, чем парабола, уровни будут постоянно сближаться. Если одна из ветвей кривой приближается к конечному пределу, т.е. ширина стремится к бесконечности при конечном значении энергии, как это имеет место для молекулы, то выше предела – за границей диссоциации – получается непрерывная совокупность уровней энергии, а вблизи границы диссоциации, с нижней ее стороны, происходит сгущение уровней (рис. 6.8 *в*).

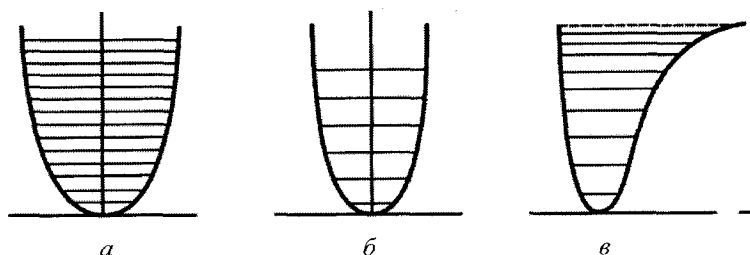


Рис. 6.8. Расположение колебательных уровней энергии: для гармонических колебаний (*a* и *б*); сгущение уровней к границе диссоциации (*в*).

Удобной аппроксимацией реальных электронных термов двухатомных молекул является потенциал Морзе (см. рис. 6.7):

$$U_{\text{Morse}}(R) = E_0 \{1 - \exp[-\beta(R - R_0)]\}^2. \quad (6.40)$$

Точка $R = R_0$ соответствует положению минимума потенциальной кривой (равновесному межъядерному расстоянию), а величина E_0 – глубине потенциальной ямы, которая (за вычетом энергии нулевых колебаний) определяет энергию диссоциации молекулы. Разлагая потенциал Морзе в ряд Тейлора вблизи положения равновесия, легко получить, что частота бесконечно малых колебаний вблизи точки равновесия (так называемая равновесная частота колебаний ангармонической системы) оказывается равной

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2D\beta^2}{\mu}}. \quad (6.41)$$

Замечательное свойство потенциала Морзе состоит в том, что для частицы с этим потенциалом существует точное решение стационарного уравнения Шредингера, а энергетический спектр частицы описывается выражением

$$E_\nu = \nu(\nu + 1/2) - \nu x(\nu + 1/2)^2, \quad (6.42)$$

т.е. бесконечный ряд (6.39) обрывается на квадратичном по $(\nu + 1/2)$ слагаемом. В потенциале Морзе расстояние между соседними уровнями (так называемая первая разность) с ростом ν уменьшается линейно:

$$E_{\nu+1} - E_\nu = h\nu(1 - 2x\nu). \quad (6.43)$$

Для большого числа молекул линейная зависимость первых разностей $\Delta E_{\nu+1, \nu}$ от ν наблюдается с хорошей степенью приближения.

В случае ангармонического осциллятора (реальной молекулярной системы) могут реализовываться переходы не только между соседними колебательными уровнями с $\Delta\nu = 1$, но и переходы с $\Delta\nu = 2, 3, \dots$. Это приводит к появлению в колебательном спектре молекул нескольких полос с частотами ν, ν_1, ν_2 и т.д. (рис. 6.9 *б*). Линия (полоса) спектра, отвечающая переходу между колебательными уровнями с $\nu = 0$ и $\nu = 1$ ($\Delta\nu = 1$), называется основной частотой ($h\nu$ на рис. 6.9 *a*). Колебательный переход между уровнями с $\nu = 0$ и $\nu = 2$ ($\Delta\nu = 2$) называется первым обертоном ($h\nu_1$ на рис. 6.9 *a*), а переход между уровнями с $\nu = 0$ и $\nu = 3$ ($\Delta\nu = 3$) – вторым обертоном ($h\nu_2$ на рис. 6.9 *a*). Учитывая постепенное сближение колебательных уровней ангармонического осциллятора (рис. 6.9 *a*), частота первого обертона ν_1 должна быть меньше, чем удвоенная частота основного перехода ν , а частота второго обертона ν_2 меньше, чем утроенная частота ν .

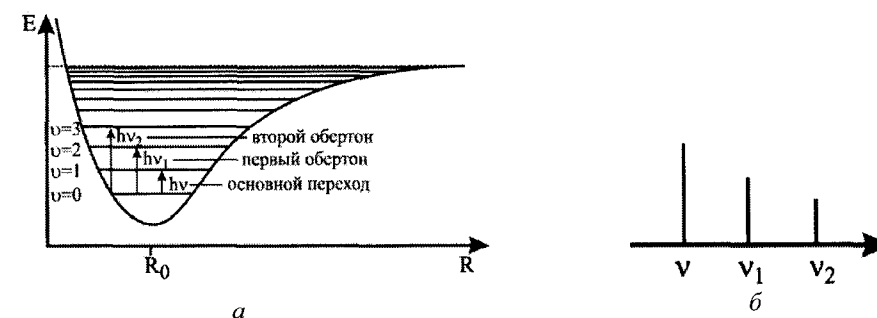


Рис. 6.9. Ангармонический осциллятор: *a* – кривая потенциальной энергии, уровни колебательной энергии и разрешенные переходы; *б* – схематический колебательный спектр.

Распределение вероятностей различных значений координаты для осциллятора, описываемого потенциалом Морзе, приведено на рис. 6.10, из которого видно, что для двухатомных молекул с наибольшей вероятностью реализуются те состояния, для которых расстояния между атомами превышают равновесные.

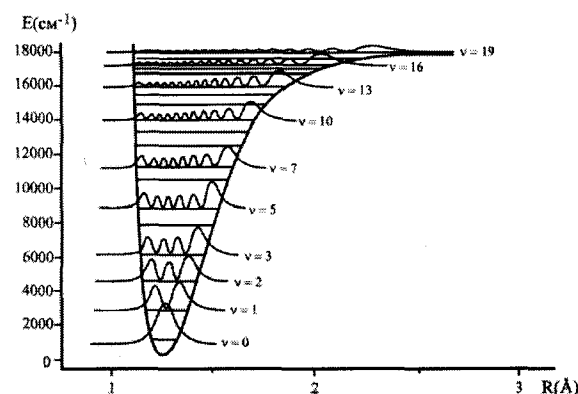


Рис. 6.10. Распределение вероятностей различных значений координаты для осциллятора, описываемого потенциалом Морзе.

6.7. Вероятности переходов

Важнейшими квантовыми характеристиками испускания и поглощения являются вероятности соответствующих переходов. Испускание может быть спонтанным (самопроизвольным) (см. рис. 6.11), т.е. происходящим при отсутствии воздействий внешнего излучения (фотонов) в силу присущих атомной или молекулярной системам внутренних закономерностей, и вынужденным (см. рис. 6.12) – происходящим при воздействии внешнего излучения; поглощение всегда является вынужденным. Поэтому переходы с излучением между двумя заданными уровнями энергии, верхним E_i и нижним E_k характеризуются вероятностями спонтанного испускания, вынужденного испускания или поглощения.

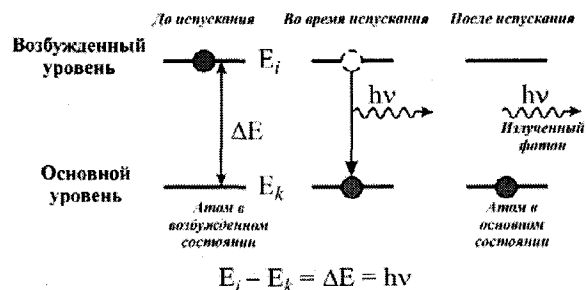


Рис. 6.11. Схема изменения заполнения энергетических уровней квантовой системы при спонтанном испускании ЭМИ.

Определение соответствующих вероятностей переходов могут быть даны в рамках статистической независимости случайных процессов, т.е. в предположении, что элементарные процессы изменения энергии квантовых систем происходят мгновенно, в любой момент времени и не зависят от остальных процессов того же типа.

Пусть имеется совокупность одинаковых частиц (атомов или молекул), которые могут испускать или поглощать фотоны частоты

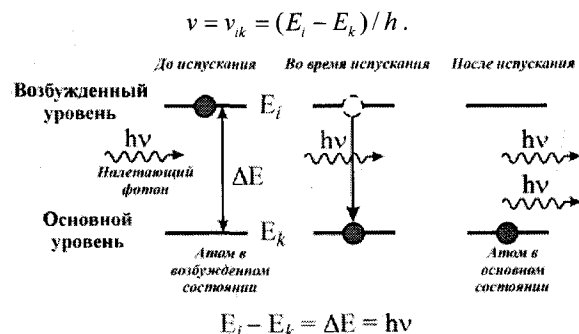


Рис. 6.12. Схема изменения заполнения энергетических уровней квантовой системы при вынужденном испускании ЭМИ.

Число $Z_{ik}^{(сп)}$ спонтанно испущенных в единицу времени фотонов пропорционально заселенности N_i верхнего уровня – числу возбужденных частиц с энергией E_i , т.е.

$$Z_{ik}^{(сп)} = A_{ik} N_i. \quad (6.44)$$

В последнем равенстве постоянный коэффициент пропорциональности A_{ik} равен числу спонтанно испускаемых в единицу времени фотонов частоты ν в расчете на одну возбужденную частицу с энергией E_i . Его называют вероятностью спонтанного испускания или коэффициентом Эйнштейна для спонтанного испускания (коэффициентом A). Эта величина относится к единице времени и имеет размерность, обратную размерности времени. При измерении времени в секундах A_{ik} выражается в c^{-1} .

Число $Z_{ki}^{(погл)}$ поглощенных в единицу времени фотонов пропорционально заселенности N_k нижнего уровня – числу частиц с энергией E_k , и в соответствии с тем, что поглощение – вынужденный процесс (см. рис. 6.13), это число будет также пропорционально плотности излучения $\rho(\nu)$ данной частоты, т.е. энергии фотонов в единице объема $\rho(\nu) = n(\nu)h\nu$, где $n(\nu)$ – число фотонов частоты $\nu = \nu_{ik}$ в единице объема. Тогда можно положить

$$Z_{ki}^{(погл)} = B_{ki} N_k \rho(\nu). \quad (6.45)$$

Постоянный коэффициент пропорциональности B_{ki} есть вероятность поглощения, рассчитанная на единицу плотности $\rho(\nu)$ излучения, обуславливающего вынужденные переходы, его называют коэффициентом Эйнштейна для поглощения (коэффициентом B). Произведение $B_{ki} \rho(\nu)$, имеющее, как и коэффициент A_{ik} , размерность c^{-1} , равно доле частиц, поглощающих фотоны частоты $\nu = \nu_{ik}$ в единицу времени, и представляет собой вероятность поглощения. Поэтому коэффициент B_{ki} есть вероятность поглощения, рассчитанная на единицу плотности $\rho(\nu)$ излучения, обуславливающего вынужденные переходы.

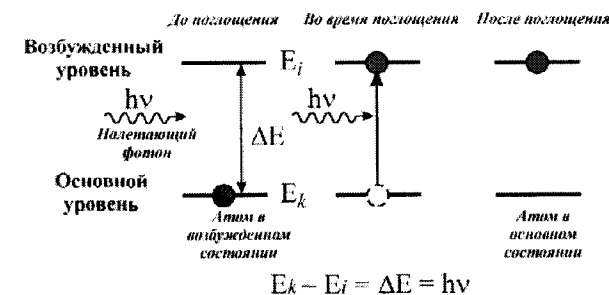


Рис. 6.13. Схема изменения заполнения энергетических уровней квантовой системы при поглощении ЭМИ.

Число $Z_{ik}^{(вын)}$ фотонов частоты $\nu = \nu_{ik}$, испускаемых в единицу времени при воздействии излучения плотности $\rho(\nu)$, т.е. при вынужденных переходах с верхнего уровня E_i на нижний уровень E_k , будет пропорционально N_i и $\rho(\nu)$. Поэтому аналогично (6.45) можно положить

$$Z_{ik}^{(вын)} = B_{ik} N_i \rho(\nu). \quad (6.46)$$

Постоянный коэффициент пропорциональности B_{ik} называют коэффициентом Эйнштейна для вынужденного испускания, а $B_{ik}\rho(\nu)$ представляет вероятность вынужденного испускания.

Следует подчеркнуть, что именно вынужденное испускание представляет процесс, обратный поглощению; его можно рассматривать как отрицательное поглощение. Хотя направление процесса спонтанного испускания и является обратным направлению процесса поглощения, но они существенно различаются тем, что спонтанное испускание не зависит от воздействия внешнего излучения, а поглощение определяется именно этим воздействием. Поглощение и вынужденное испускание оба вынужденные процессы. Их отличие состоит в том, что под воздействием излучения при элементарном процессе поглощения число фотонов частоты ν уменьшается на единицу, а при элементарном процессе вынужденного испускания – увеличивается на единицу. Квантовая теория для связи между коэффициентами B_{ki} и B_{ik} дает простое соотношение

$$g_k B_{ki} = g_i B_{ik}, \quad (6.47)$$

где g_k и g_i – степени вырождения (статистические веса) уровней E_k и E_i . Для переходов между невырожденными уровнями ($g_i = g_k = 1$) $B_{ki} = B_{ik}$.

Между коэффициентами Эйнштейна A_{ik} и B_{ki} также существует важное соотношение

$$A_{ik} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{g_k}{g_i} B_{ki}. \quad (6.48)$$

Это соотношение позволяет вычислить вероятность спонтанного испускания, если известна вероятность поглощения, и наоборот. Оно было впервые установлено Эйнштейном и может быть обосновано в рамках квантовой электродинамики.

Вероятности спонтанного испускания и поглощения, связанные между собой соотношением (6.48), могут быть выражены через величину, характеризующую переход и определяющую свойства комбинирующих уровней рассматриваемой квантовой системы. Такой величиной является электрический или магнитный момент перехода – величина, соответствующая с классической точки зрения амплитуде изменения электрического или магнитного момента системы. Согласно классической электродинамике испускание и поглощение связаны с изменением этих моментов во времени. В зависимости от типа изменяющегося момента получаются различные типы испускаемого и поглощаемого излучения, деление на которые сохраняется и в квантовой теории.

Важнейшим типом излучения является дипольное излучение (электрическое), обусловленное изменением дипольного момента системы. Для рассмотрения его основных закономерностей удобно исходить из классической теории излучения, результаты которой позволяют, на основе принципа соответствия между классической и квантовой теориями, перейти к квантовым вероятностям переходов.

Согласно классической электродинамике свободная система электрических зарядов, движущихся с ускорением, непрерывно теряет энергию в виде излучения. В простейшем случае колеблющегося заряда потеря энергии в единицу времени пропорциональна квадрату его ускорения. Разберем этот случай подробнее.

Пусть заряд $\pm e$ (e – абсолютная величина заряда) совершает линейные гармонические колебания с амплитудой a и круговой частотой $\omega = 2\pi\nu$ относительно положения равновесия r_0 (см. рис. 6.14):

$$q = a \cos(\omega t + \varphi), \quad (6.49)$$

где φ – начальная фаза. Соответствующий дипольный момент равен

$$P = \pm e q = \pm e a \cos(\omega t + \varphi) = P_0 \cos(\omega t + \varphi). \quad (6.50)$$

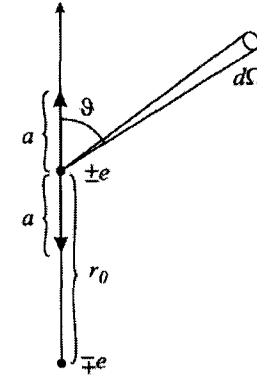


Рис. 6.14. Колебания излучающего заряда.

Энергия излучения осциллятора – полная энергия излучения, испускаемого при гармоническом колебании заряда во всех направлениях в единицу времени, определяется известной формулой классической теории излучения:

$$W = \frac{2}{3c^3} \left| \frac{d^2 P}{dt^2} \right|^2 = \frac{2e^2}{3c^3} \left| \frac{d^2 q}{dt^2} \right|^2. \quad (6.51)$$

Отметим, что излучение заряда при дипольном моменте (6.50) совпадает с излучением диполя – нейтральной системы, состоящей из зарядов $+e$ и $-e$, которые находятся на расстоянии r , при условии, что изменение r происходит по закону (6.49). Считая для простоты, что колеблется один из зарядов (рис. 6.14), полный момент диполя будет равен $P_r = er = er_0 \pm eq$, отличающийся от момента $P = \pm eq$ лишь постоянным членом er_0 , а изменения обоих моментов совпадают:

$$\frac{d^2 P_r}{dt^2} = \frac{d^2 P}{dt^2}.$$

Подстановка в (6.51) ускорения $\ddot{q} = \frac{d^2 q}{dt^2} = -\omega^2 a \cos(\omega t + \varphi) = -\omega^2 q$ (см. 6.49) и усреднение по времени дают (среднее значение $\cos^2(\omega t + \varphi)$ равно 1/2):

$$\bar{W} = \frac{2e^2 \omega^4}{3c^3} |a|^2 \langle \cos^2(\omega t + \varphi) \rangle = \frac{e^2 \omega^4}{3c^3} |a|^2. \quad (6.52)$$

Таким образом, энергия излучения осциллятора, согласно классической теории, пропорциональна четвертой степени частоты и квадрату амплитуды колебаний.

Если ввести амплитуду $P_0 = \pm e a$ колебаний дипольного момента согласно (6.50), то выражение (6.52) запишется в виде

$$\bar{W} = \frac{\omega^4}{3c^3} |P_0|^2 = \frac{16\pi^4}{3c^3} \nu^4 |P_0|^2. \quad (6.53)$$

Выражение (6.53) справедливо не только для одного заряда, колеблющегося с частотой ν , но и для произвольной системы таких зарядов, обладающих дипольным моментом

$$\mathbf{P} = \sum_i e_i \mathbf{r}_i, \quad (6.54)$$

где \mathbf{r}_i – радиус-вектор i -го заряда. Для атома формула (6.54) сводится к $\mathbf{P} = -e \sum_i \mathbf{r}_i$ (\mathbf{r}_i – радиус-вектор i -го электрона относительно ядра, считающегося неподвижным), а для молекулы – к $\mathbf{P} = e \sum_\lambda Z_\lambda \mathbf{R}_\lambda - e \sum_k \mathbf{r}_k$ (\mathbf{R}_λ и \mathbf{r}_k – радиус-векторы ядер и электронов относительно центра тяжести молекулы, а Z_λ – порядковые номера ядер).

Согласно положениям квантовой теории число испускаемых фотонов при энергии излучения (6.53) равно

$$\frac{\bar{W}}{h\nu} = \frac{2\pi\omega^3}{3hc^3} |\mathbf{P}_0|^2 = \frac{14\pi^4}{3hc^3} \nu^3 |\mathbf{P}_0|^2. \quad (6.55)$$

Правильная формула для числа фотонов частоты ν_{ik} , испускаемых в единицу времени при переходе с уровня E_i на уровень E_k , получается, если в (6.55) заменить классическую амплитуду \mathbf{P}_0 колебаний дипольного момента величиной $2\mathbf{P}_{ik}$, где \mathbf{P}_{ik} – дипольный момент перехода – характеризует данный переход и зависит от свойств комбинирующих уровней. Квантовая механика позволяет вычислить эту величину.

Число фотонов частоты $\nu = \nu_{ik}$, испускаемых свободной системой в единицу времени (число фотонов на одну возбужденную частицу), представляет вероятность A_{ik} спонтанного перехода с уровня E_i на уровень E_k . Заменяв в (6.55) \mathbf{P}_0 на $2\mathbf{P}_{ik}$, получим для вероятности перехода выражение

$$A_{ik} = \frac{W_{ik}}{h\nu} = \frac{64\pi^4}{3hc^3} \nu^3 |\mathbf{P}_{ik}|^2, \quad (6.56)$$

где через W_{ik} обозначена энергия фотонов частоты $\nu = \nu_{ik}$, испускаемых в единицу времени. Формула (6.56) является основной формулой, определяющей вероятность спонтанных переходов.

Дипольный момент перехода \mathbf{P}_{ik} представляет, согласно квантовой механике, амплитуду матричного элемента дипольного момента, взятого по волновым функциям начального и конечного состояний, которые зависят от времени. Этот матричный элемент равен

$$\mathbf{P}_{ik} = \int \Psi_i^*(x, t) \mathbf{P}(x) \Psi_k(x, t) dx dt, \quad (6.57)$$

где через x обозначена совокупность координат, от которых зависят волновые функции и дипольный момент. Представляя волновые функции стационарных состояний в виде (см. главу 1)

$$\Psi_i^*(x, t) = \psi_i(x) \exp(2\pi i E_i t / h) \quad \text{и} \quad \Psi_k(x, t) = \psi_k(x) \exp(-2\pi i E_k t / h), \quad (6.58)$$

получаем

$$\mathbf{P}_{ik} = \exp[2\pi i(E_i - E_k)t / h] \int \psi_i^*(x) \mathbf{P}(x) \psi_k(x) dx, \quad (6.59)$$

т.е. матричный элемент дипольного момента изменяется со временем с частотой $\nu = \nu_{ik} = (E_i - E_k) / h$ перехода, а его амплитуда равна

$$\mathbf{P}_{ik} = \int \psi_i^*(x) \mathbf{P}(x) \psi_k(x) dx. \quad (6.60)$$

Формула (6.55) справедлива для невырожденных уровней E_i и E_k . В случае вырожденных уровней E_i и E_k спонтанные переходы $i\alpha \rightarrow k\beta$ между отдельными состояниями, соответствующими уровням ($\alpha = 1, 2, \dots, g_i$ и $\beta = 1, 2, \dots, g_k$), характеризуются, аналогично (6.55), вероятностями

$$A_{i\alpha, k\beta} = \frac{64\pi^4}{3hc^3} \nu^3 |\mathbf{P}_{i\alpha, k\beta}|^2, \quad (6.61)$$

где $|\mathbf{P}_{i\alpha, k\beta}|^2$ – дипольный момент отдельного перехода $i\alpha \rightarrow k\beta$. Для переходов между вырожденными уровнями можно ввести так называемую силу перехода

$$S_{ik} = \sum_{\alpha, \beta} |\mathbf{P}_{i\alpha, k\beta}|^2, \quad (6.62)$$

получаемую суммированием $|\mathbf{P}_{i\alpha, k\beta}|^2$ по всем вырожденным состояниям, соответствующим как верхнему уровню (суммирование по α), так и нижнему (суммирование по β). Вероятность спонтанного испускания выражается через S_{ik} по формуле

$$A_{ik} = \frac{64\pi^4}{3hc^3} \nu^3 \frac{S_{ik}}{g_i} = \frac{1}{g_i} \frac{64\pi^4}{3hc^3} \nu^3 \sum_{\alpha, \beta} |\mathbf{P}_{i\alpha, k\beta}|^2 = \frac{1}{g_i} \sum_{\alpha, \beta} A_{i\alpha, k\beta}. \quad (6.63)$$

Аналогично получают формулы для вероятностей поглощения и вынужденного испускания.

Расчет матричных элементов (6.60) и, следовательно, вероятностей переходов сравнительно прост лишь в случае атома с одним электроном, когда момент (6.54), входящий в (6.60), сводится к $\mathbf{P} = -e\mathbf{r}$. Расчет для сложных атомов и молекул, хотя в принципе и возможен, но практически представляет очень большие математические трудности, и поэтому большое значение имеет определение вероятностей опытным путем.

6.8. Силы осцилляторов

Соответствие, существующее между излучением классического осциллятора и вероятностями квантовых переходов, позволяет ввести для характеристики переходов особую величину – силу осциллятора.

Свободный классический осциллятор непрерывно теряет энергию путем испускания излучения и его колебания затухают. Затуханию классического осциллятора определенной частоты ν соответствует вполне определенная вероятность перехода A_0 . Действительная вероятность перехода A зависит не только от частоты, но и свойств комбинирующих уровней. Силу осциллятора можно ввести как отношение A/A_0 действительной

вероятности перехода к соответствующему затуханию классического осциллятора данной частоты.

Пусть имеется осциллятор с начальной энергией

$$U_0 = m\omega^2 a_0^2 / 2, \quad (6.64)$$

где a_0 – начальная амплитуда колебаний. Вследствие потери энергии на излучение его амплитуда a со временем убывает по экспоненциальному закону

$$a = a_0 \exp(-\gamma_0 t), \quad (6.65)$$

где γ_0 – коэффициент затухания.

Энергия осциллятора в момент времени t равна

$$U_0 = m\omega^2 a^2 / 2 = m\omega^2 a_0^2 \exp(-\gamma_0 t) / 2 = U_0 \exp(-\gamma_0 t), \quad (6.66)$$

т.е. убывает также по показательному закону.

Коэффициент затухания γ_0 не зависит от начальной амплитуды и начальной энергии колебаний. Как показывает расчет, для электрона, совершающего линейные гармонические колебания, он равен

$$\gamma_0 = \frac{2e^2\omega^2}{3m_e c^3} = \frac{8\pi^2 e^2 v^2}{3m_e c^3}, \quad (6.67)$$

т.е. пропорционален квадрату частоты колебаний.

Сравнение результатов, полученных в рамках классической и квантовой механики, позволяет утверждать, что коэффициент затухания γ_0 следует приравнять вероятности перехода A

$$A_0 = \gamma_0 = \frac{8\pi^2 e^2 v^2}{3m_e c^3}. \quad (6.68)$$

Различие классической картины и действительно наблюдающихся квантовых процессов состоит в том, что классические осцилляторы с начальной энергией $h\nu$ теряют ее постепенно, все одинаковым образом, а действительное испускание происходит квантовым образом порциями $h\nu$, отдаваемыми целиком разными частицами в различные моменты времени.

6.9. Комбинационное рассеяние

Комбинационное рассеяние (КР) света (эффект Рамана) – неупругое рассеяние оптического излучения на молекулах вещества (твердого, жидкого или газообразного), сопровождающееся заметным изменением частоты излучения. В отличие от рэлеевского рассеяния в случае КР света в спектре рассеянного излучения появляются спектральные линии, которых нет в спектре первичного (возбуждающего света). Число и расположение появившихся линий определяется молекулярным строением вещества.

При КР частоты рассеянного излучения равны $\nu_{\text{расс}} = \nu_{\text{пад}} \mp \nu$, где $\nu_{\text{пад}}$ – частота падающего излучения, а ν – частота перехода в рассеивающей атомной или молекулярной системе. Это соответствует тому, что энергия падающего фотона $h\nu_{\text{пад}}$ уменьшается за счет

поглощения энергии $E_i - E_k = h\nu$ рассеивающей системой (переход системы с более низкого уровня E_k на более высокий E_i) или увеличивается при отдаче системой такой же энергии (обратный переход с более высокого уровня E_i на более низкий E_k). В результате получаются фотоны с энергией $h\nu_{\text{расс}} = h\nu_{\text{пад}} \mp h\nu = h(\nu_{\text{пад}} \mp \nu)$. Совокупность линий с частотами $\nu_{\text{пад}} \mp \nu$ при заданной частоте $\nu_{\text{пад}}$ образует спектр КР; по аналогии со стоковым или антистоксовым испусканием в спектре появляются стоковые линии с $\nu_{\text{расс}} = \nu_{\text{пад}} - \nu < \nu_{\text{пад}}$ и антистоксовы линии $\nu_{\text{расс}} = \nu_{\text{пад}} + \nu > \nu_{\text{пад}}$. Для атомных и молекулярных систем, находящихся в основном состоянии, в спектрах комбинационного рассеяния получаются только стоковые линии, соответствующие различным переходам в рассматриваемой системе с основного уровня на возбужденные.

Почти всегда спектры КР получают облучением исследуемого вещества наиболее интенсивными линиями ртутного спектра, чаще всего линией 4358 Å, иногда линиями 4047 и 5461 Å. При этом наблюдаемые разности $\nu_{\text{расс}} - \nu_{\text{пад}}$ непосредственно дают частоты колебательных или вращательных переходов. Для определения этих частот практически пользуются только стоковыми линиями, для которых $\nu_{\text{расс}} < \nu_{\text{пад}}$ и которые соответствуют переходам в молекуле с более низких уровней (чаще всего с основного уровня) на более высокие.

Переходы, наблюдаемые при изучении спектров КР, связаны с изменением поляризуемости молекулы. Поляризуемость молекулы определяет ее способность поляризоваться – приобретать под действием электрического поля индуцированный (наведенный) дипольный электрический момент – и является важной характеристикой молекулы. В случае рассеяния этот индуцированный момент создается под действием падающего света: с классической точки зрения – под действием переменного электрического поля падающей электромагнитной волны.

Пусть на атомную или молекулярную систему действует переменное электрическое поле

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t, \quad (6.69)$$

имеющее амплитуду E_0 и изменяющееся с частотой ν_0 . В простейших случаях атомов и высокосимметричных молекул (обладающих кубической симметрией) индуцированный дипольный момент \mathbf{P} совпадает по направлению с направлением поля \mathbf{E} и пропорционален ему по величине:

$$\mathbf{P} = \alpha\mathbf{E} + \beta\mathbf{E}^2/2 + \gamma\mathbf{E}^3/6 + \dots, \quad (6.70)$$

где α – поляризуемость рассматриваемой системы, β – гиперполяризуемость или поляризуемость второго порядка, γ – поляризуемость третьего порядка.

Вначале рассмотрим наиболее простой случай независимости поляризуемости от направления вектора \mathbf{E} при пренебрежении поляризуемостями более высокого порядка. Если при этом поляризуемость постоянная, $\alpha = \alpha_0$, где α_0 не зависит от времени, то \mathbf{P} равен

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t. \quad (6.71)$$

Таким образом, индуцированный дипольный момент периодически изменяется, подобно переменному электрическому полю падающей волны, с частотой ν_0 и может

рассматриваться как гармонически колеблющейся диполь. Согласно основной формуле (6.51) для излучения диполя энергия, испускаемая во всех направлениях в единицу времени, равна

$$W_{\nu_0} = \frac{2}{3c^3} \left| \frac{d^2 \mathbf{P}}{dt^2} \right|^2 = \frac{32\pi^4 \nu_0^4}{3c^3} |\alpha_0|^2 E_0^2 \cos^2 2\pi\nu_0 t. \quad (6.72)$$

В результате получена формула для энергии рассеянного излучения с неизменной частотой и фазой – когерентного излучения. Усреднение энергии W_{ν_0} во времени дает (см. 6.52)

$$W_{\nu_0} = \frac{32\pi^4 \nu_0^4}{3c^3} |\alpha_0|^2 E_0^2 \langle \cos^2 2\pi\nu_0 t \rangle = \frac{16\pi^4 \nu_0^4}{3c^3} |\alpha_0|^2 E_0^2. \quad (6.73)$$

Эта формула определяет интенсивность рассеяния отдельной частицей, которая, таким образом, пропорциональна квадрату амплитуды падающего света, четвертой степени частоты и квадрату поляризуемости.

Сложнее обстоит дело, если поляризуемость рассеивающей частицы не является постоянной. Именно такой случай имеет место для колеблющейся молекулы: с классической точки зрения при колебаниях молекулы ее поляризуемость периодически меняется с частотой колебания ν .

Пусть

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_\nu \cos 2\pi\nu t, \quad (6.74)$$

где наряду с постоянным членом α_0 поляризуемость содержит член, периодически изменяющийся с частотой ν_0 . Последнее выражение справедливо для высокосимметричной молекулы, колеблющейся с частотой ν_0 так, что ее симметрия не нарушается (случай полносимметричного колебания). Для других молекул нельзя считать поляризуемость (6.70) не зависящей от направления вектора \mathbf{E} по отношению к осям молекулы. Тогда вместо (6.71) имеем

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \alpha_\nu \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu t \cos 2\pi\nu_0 t. \quad (6.75)$$

Второй член соответствует колебанию с частотой ν_0 , амплитуда которого меняется с частотой ν (амплитудная модуляция). Будем считать, что $\nu < \nu_0$. Для случаев колебаний дипольного момента под действием видимого света, модулированных колебаниями молекул, происходящими с частотой ν , всегда $\nu \ll \nu_0$, так как частоты колебаний молекул соответствуют инфракрасной области спектра. Представляя произведение $\cos 2\pi\nu t \cos 2\pi\nu_0 t$ в виде суммы

$$\cos 2\pi(\nu_0 - \nu)t / 2 + \cos 2\pi(\nu_0 + \nu)t / 2,$$

имеем

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \alpha_\nu \mathbf{E}_0 \cos 2\pi(\nu_0 - \nu)t / 2 + \alpha_\nu \mathbf{E}_0 \cos 2\pi(\nu_0 + \nu)t / 2, \quad (6.76)$$

т.е. индуцированный дипольный момент наряду с членом \mathbf{P}_{ν_0} , изменяющимся с частотой ν_0 и обуславливающим когерентное рассеяние, содержит члены $\mathbf{P}_{\nu_0 - \nu}$ и $\mathbf{P}_{\nu_0 + \nu}$, изменяющиеся с частотами $\nu_0 - \nu$ и $\nu_0 + \nu$. Эти члены обуславливают некогерентное комбинационное рассеяние с частотой $\nu' = \nu_0 - \nu < \nu_0$ (стоксова линия со смещением $\nu = \nu_0 - \nu'$, где $\nu_0 > \nu'$, и с частотой $\nu'' = \nu_0 + \nu > \nu_0$ (антистоксова линия со смещением $-\nu = \nu_0 - \nu''$, где $\nu_0 < \nu''$).

Основные закономерности КР в рамках квантовой теории излучения проиллюстрированы на рис. 6.15.

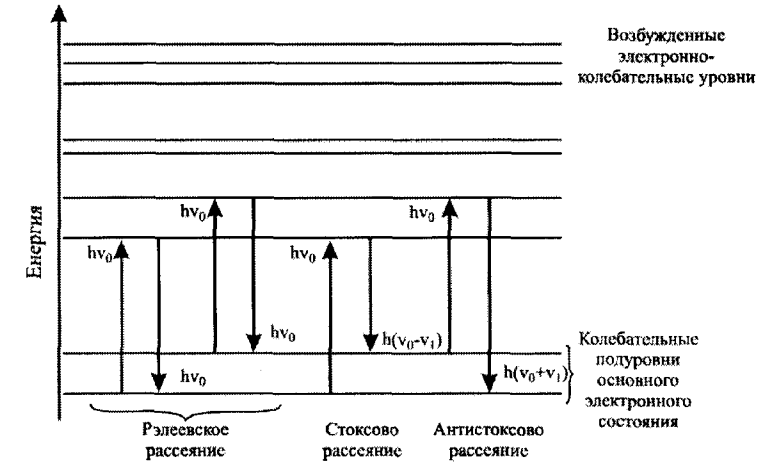


Рис. 6.15. Схема энергетических уровней, поясняющая возникновение комбинационного рассеяния в молекулярных системах.

Различия в физической природе процессов рассеяния и поглощения света характеризуются разными правилами отбора, т.е. одни и те же колебания проявляются либо в инфракрасных спектрах (ИК), либо в КР спектрах, или имеют разную интенсивность, например, для молекул, обладающих центром симметрии, активные в спектре КР колебания, не проявляются в ИК спектре.

Спектроскопия комбинационного рассеяния применяется для изучения органических и неорганических веществ в любых агрегатных состояниях, за исключением черных и глубоко окрашенных образцов и соединений, обладающих сильной флуоресценцией в видимой области спектра, и по сравнению с ИК спектрами имеет преимущества при исследовании водных растворов, тонких волокон, микрообъектов, при изучении низкочастотных колебаний. Спектроскопию КР используют для идентификации веществ, определения наличия отдельных химических связей и групп в молекулах, для исследования внутри- и межмолекулярных взаимодействий, различных видов изомерии, фазовых переходов, водородных связей, адсорбированных молекул и катализаторов, для обнаружения микропримесей веществ, загрязняющих окружающую среду. Использование лазеров значительно расширило границы применения спектроскопии КР и привело к развитию ряда новых методов в спектроскопии КР. Возможность изменения длины волны возбуждения путем замены лазеров или с помощью лазера с перестраиваемой частотой

привела к развитию резонансного КР, которое возникает, когда частота возбуждающего света попадает в область частот поглощения вещества. Этот метод позволяет определять низкие концентрации веществ, что особенно важно для биологии и биохимии.

При возбуждении КР лазерами большой мощности наблюдаются новые эффекты, обусловленные влиянием нелинейных членов в разложении (6.70). Так называемое гипер-КР, связанное с гиперполяризуемостью β , наблюдается в области частот, запрещенных и в КР, и в ИК спектрах; кроме того, в гипер-КР проявляются все ИК активные колебания, которые могут быть легко идентифицированы, так как они поляризованы. Когерентное антистоксово рассеяние света (КАРС) связано с третьим членом в разложении (6.70), содержащим поляризуемость третьего порядка γ . При одновременном облучении образца двумя лазерами с частотами ν_1 и ν_2 , направленными под небольшим углом, если разность $\nu_1 - \nu_2 = \nu_i$ совпадает с одной из внутримолекулярных частот колебаний, то на частоте $2(\nu_1 - \nu_2)$ возникает направленное лазероподобное излучение, интенсивность которого значительно выше интенсивности обычного КР. Плавно меняя частоту ν_2 , можно получить весь спектр КАРС. Этот метод может быть использован для анализа веществ при высокой температуре.

Под действием мощных лазеров может возникнуть также вынужденное КР, при котором рассеянные фотоны стимулируют (вынуждают) дальнейший процесс рассеяния. Интенсивность отдельных линий при этом резко возрастает и делается сравнимой с интенсивностью возбуждающего света. При одновременном облучении образца интенсивным лазерным пучком с частотой ν_0 и непрерывным белым излучением с частотами в интервале от ν_0 до $\nu_0 + 4000 \text{ см}^{-1}$ возникает спектр инверсного КР. При этом в спектрах поглощения наблюдаются частоты, активные в КР.

Новые возможности для исследования структуры оптически активных молекул в области колебательных переходов открывает спектр кругового дихроизма КР, представляющий собой разность спектров, полученных при возбуждении КР излучением, поляризованным по кругу вправо и влево.

Обнаружение резкого усиления (до 10^6 раз) интенсивности КР молекул на поверхности некоторых металлов (Ag, Au, Cu), так называемого гигантского КР, позволяет исследовать процессы адсорбции и гетерогенного катализа. В настоящее время выпускают спектрометры, которые регистрируют спектры КР бесцветных и окрашенных образцов в количествах до 10^{-4} г (или мл). Разработаны скоростные спектрометры с использованием импульсных лазеров, регистрирующие спектр КР за 10^{-9} с, а также приборы, которые сочетают лазер с микроскопом и позволяют получать спектры КР от объектов размером порядка 1 мкм.

6.10. Вынужденное рассеяние света, лазеры

В разделе 6.7 были рассмотрены основные закономерности спонтанного и вынужденного испускания ЭМИ. Явление вынужденного излучения дает возможность управлять излучением атомов с помощью электромагнитных волн и таким путем генерировать и усиливать когерентный свет. Оно лежит в основе работы лазеров. Лазер – устройство, генерирующее когерентные электромагнитные волны за счет вынужденного испускания или вынужденного рассеяния света активной средой, находящейся в оптическом

резонаторе (см. рис. 6.16). Существующие лазеры охватывают широкий диапазон длин волн λ – от ультрафиолетового до субмиллиметрового. Когерентность и направленность – основные характеристики излучения лазера, вынужденное излучение и обратная связь – главные процессы, приводящие к генерации.

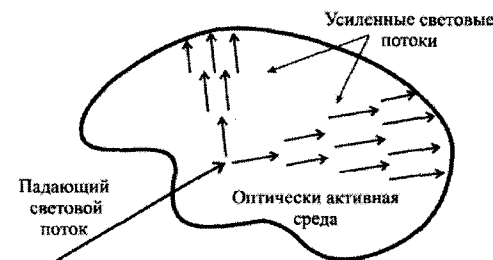


Рис. 6.16. Усиление световой волны в активной среде.

С квантовой точки зрения излучение нелазерных источников света складывается из фотонов, испускаемых независимо отдельными частицами, причем их испускание происходит спонтанно, в произвольных направлениях, в случайные моменты времени, а длина волны, возникающей после сложения множества актов испускания, не имеет точно определенного значения и лежит в пределах, зависящих от разброса индивидуальных свойств излучающих микросистем. Действие лазера основано на вынужденном испускании фотонов под действием внешнего ЭМИ.

При термодинамическом равновесии в ансамбле, состоящем из большого количества частиц, каждая из которых может находиться только, например, в двух энергетических состояниях E_i и E_k , количество частиц N_i и N_k в этих состояниях определяется распределением Больцмана, причем $N_k < N_i$. Поэтому в обычных (равновесных условиях) вещество поглощает ЭМИ, хотя для единичного акта вероятность вынужденного испускания фотона равна вероятности его поглощения. Полная вероятность поглощения, пропорциональная количеству частиц N_i на нижнем уровне, больше вероятности вынужденного испускания, пропорциональной числу N_k на верхнем уровне. Поглощение может уступить место усилению электромагнитной волны (ЭМВ) при ее распространении сквозь вещество, если $N_k > N_i$. Такое состояние вещества называется инверсионным (обращенным), или состоянием с инверсией заселенностей, и не является равновесным.

Если через среду с инверсией заселенностей проходит ЭМВ с частотой $\nu = (E_k - E_i)/h$, то по мере ее распространения в среде интенсивность волны будет возрастать за счет актов вынужденного испускания, число которых $N_k \rho(\nu)$ превосходит число актов поглощения $N_i \rho(\nu)$ ($\rho(\nu)$ – плотность излучения на частоте ν , см. раздел 6.7). Увеличение интенсивности волны (усиление) обусловлено тем, что фотоны, испускаемые в актах вынужденного излучения, неотличимы от фотонов, образующих эту волну (рис. 6.16). Усиление ЭМВ за счет вынужденного испускания приводит к экспоненциальному росту ее интенсивности I по мере увеличения длины пути x , пройденного волной в веществе: $I = I_0 \exp(\alpha x)$, где I_0 – интенсивность входящей волны, $\alpha \sim (N_2 - N_1)$ – коэффициент квантового усиления. В реальном веществе наряду с усилением неизбежны потери, связанные с нерезонансным поглощением, рассеянием и т.п. Если для суммарных потерь ввести коэффициент потерь β , то $I = I_0 \exp[(\alpha - \beta x)]$.

Лазер содержит три основных компонента: активную среду (активный элемент), в которой создается инверсия заселенностей; устройство для создания инверсии в активной среде (система накачки); устройство для обеспечения положительной обратной связи (оптический резонатор). Простейший оптический резонатор (резонатор Фабри – Перо) состоит из двух плоских зеркал, расположенных параллельно (рис. 6.17). Одно из зеркал имеет коэффициент отражения около 99,8 %, а второе (выходное) – около 97–98 %, что может быть достигнуто только за счет применения диэлектрических покрытий. Световая волна, испущенная в каком-либо месте в результате спонтанного перехода атома, усиливается за счет вынужденного испускания при распространении ее через рабочее вещество. Дойдя до выходного зеркала, свет частично проходит сквозь него. Эта часть световой энергии излучается вовне и может быть использована. Часть света, отразившаяся от полупрозрачного выходного зеркала, дает начало новой лавине фотонов. Эта лавина не будет отличаться от предыдущей в силу свойств вынужденного излучения.

Вначале возникновения генерации лазера в нем одновременно и независимо усиливается множество волн, порожденных отдельными фотонами, испущенными спонтанно вдоль оси резонатора. Фазы этих волн независимы между собой, но когерентность каждой из них и их интенсивность постоянно увеличиваются за счет процессов вынужденного испускания. В ходе взаимной конкуренции этих волн решающую роль приобретает соотношение между λ и размерами резонатора. Во время первого пролета усиливаются все фотоны, испущенные в результате спонтанных процессов. Однако после отражения от зеркал в преимущественном положении оказываются лишь те фотоны, для которых выполняются условия стоячих волн, т.е. те фотоны, для которых на двойном оптическом пути внутри резонатора укладывается целое число длин волн.

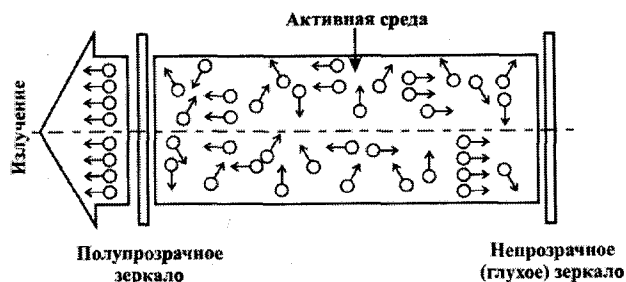


Рис. 6.17. Простейший оптический резонатор.

В зависимости от способа осуществления инверсии заселенностей можно получить непрерывную и импульсную генерацию. При непрерывной генерации инверсия в активной среде поддерживается длительное время за счет внешнего источника энергии. Для осуществления импульсной генерации инверсия возбуждается импульсом.

Способы достижения и поддержания инверсии в активной среде лазера зависят от ее структуры. В твердых телах и жидкостях используется главным образом оптическая накачка – освещение активного элемента специальными лампами, сфокусированным солнечным излучением или излучением другого лазера. В этом случае необходимо, чтобы в процессе оптической накачки участвовало, по крайней мере, три энергетических уровня рабочих частиц (обычно ионов или молекул). Если роль верхнего уровня играет широкая полоса поглощения, это позволяет использовать значительную часть спектра нелазерного источника накачки. Ниже должен располагаться узкий (метастабильный) уровень (рис. 6.18 а), время жизни которого (среднее время до спонтанного испускания фотона частицей, возбужденной к этому уровню) велико. Такая ситуация обеспечивает

возможность накопления большого числа частиц на метастабильном уровне. Для достижения порога генерации необходимо, чтобы плотность частиц на метастабильном уровне, превышала их плотность на основном (нижнем) уровне, с которого для этого требуется возбудить более 50 % частиц. Наиболее распространенной трехуровневой средой для лазера является рубин (корунд Al_2O_3 с примесью ионов Cr^{3+}).

Значительно легче достигается порог генерации в активных средах, работающих по четырехуровневой схеме (рис. 6.18 б). Между метастабильным и основным уровнями имеется промежуточный – «нижний рабочий уровень», который должен быть расположен настолько выше основного, чтобы в условиях термодинамического равновесия он был заселен достаточно слабо. При этом порог генерации достигается, когда заселенность метастабильного уровня превосходит заселенность нижнего рабочего уровня. Это означает, что на основном уровне может оставаться более 50 % частиц, что существенно снижает требования к источнику накачки. Наиболее эффективным ионом, в котором имеются четыре подходящих уровня, является трехвалентный ион неодима Nd^{3+} , вводимый в состав специальных сортов стекла или кристаллов.

Лазеры, действие которых основано на прямом преобразовании энергии химической реакции в энергию когерентного излучения, называются химическими. Для работы химического лазера используют быстрые реакции, приводящие к неравновесному распределению энергии в их продуктах. Наиболее широкое применение нашли цепные реакции H_2 (или дейтерия) с F_2 , в результате которых образуются возбужденные молекулы HF (или DF) с неравновесным распределением энергии по колебательным степеням свободы. Излучение генерируется благодаря колебательно-вращательным переходам в этих молекулах. Длина волны излучения для HF составляет 2,7 – 3,2 мкм, для DF – 3,7 – 4,4 мкм. При добавлении CO_2 к смеси дейтерия и фтора молекулы CO_2 забирают энергию у молекул DF и переизлучают ее в области 10 мкм.

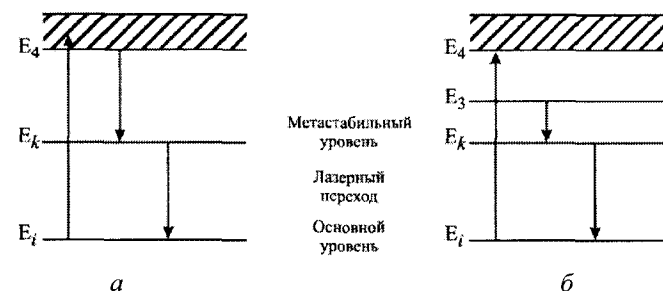


Рис. 6.18. Схема расположения уровней в лазерах, работающих по трех- (а) и четырехуровневой (б) схемам.

Способность лазеров концентрировать световую энергию в пространстве, во времени и в выделенном спектральном интервале может быть использовано двояко: – для нерезонансного воздействия мощных световых потоков на вещество в непрерывном и импульсном режимах (лазерная технология, лазерный термоядерный синтез и др.); – селективное воздействие на атомы, ионы, молекулы и молекулярные комплексы, вызывающее процессы фотодиссоциации, фотоионизации, фотохимические реакции.

Для лазерного ввода энергии в вещество характерны точная локализация, дозированность и стерильность. Технологические процессы (сварка, резка и плавление металлов) осуществляются главным образом газовыми лазерами, обладающими высокой средней мощностью. В металлургии лазеры позволяют получать сверхчистые металлы, выплавляемые в вакууме или в контролируемой газовой среде. Для точечной сварки используются твердотельные лазеры. Сверхкороткие лазерные импульсы применяются

для изучения быстропротекающих процессов, сверхскоростной фотографии и т.п. Лазеры с перестраиваемой частотой произвели революцию в спектроскопии, существенно повысили разрешающую способность и чувствительность метода вплоть до наблюдения спектров отдельных атомов.

С появлением лазеров связано рождение новых разделов физики, таких как нелинейная оптика и голография, а также химии, в частности лазерной химии.

ЧАСТЬ II

ОСНОВЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

ГЛАВА 7

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Современную статистическую физику, или коротко статистику, основанную на методе Гиббса, иногда разделяют на классическую и квантовую статистики. Это деление касается выделения в классическую статистику тех вопросов, для решения которых нет необходимости прибегать к квантовым представлениям. Часто статистическую физику называют также статистической механикой, однако это название имеет лишь историческое значение и связано с приложением статистики к аналитической механике. Также для рассмотрения термодинамических вопросов из общей статистической физики выделяют статистическую термодинамику, представляющую собой наиболее полно развитую часть статистики. В этой главе рассматриваются системы, находящиеся в равновесии, подобно тому, как и в классической термодинамике.

7.1. Цели и методы статистической физики

Цель статистического исследования сводится к описанию и объяснению макроскопических свойств системы, состоящей из весьма большого числа элементов (частиц). Такие системы иногда называются макросистемами. При этом свойства отдельных частиц, определяемые динамическими закономерностями, в статистике не рассматриваются, хотя особенности природы частиц проявляются в поведении системы. Но так как изучаемая система состоит из очень большого числа элементов, то на первый план выступают статистические закономерности. Необходимо также подчеркнуть, что в исследуемых статистических системах их макроскопические свойства получаются как средние величины.

Отсюда следует, что вычисление средних величин имеет большое значение в статистике и дает основу для возможности экспериментальной проверки теории. Непосредственной наиболее общей задачей статистики при решении конкретных вопросов является проблема распределения энергии в заданной системе между ее элементами.

Основа метода статистики сводится к замене изучения эволюции данной системы во времени на рассмотрение совокупности многих аналогичных систем. Подобный метод давно применяется в науке. Так, например, в астрономии большой интерес представляет изучение эволюции звездных систем. Однако звезды очень медленно изменяются и в течение короткого срока невозможно подметить какие-либо их изменения. Поэтому, вместо того чтобы следить за развитием одной выбранной звезды или звездной системы, астрономы рассматривают состояние многих аналогичных систем, существующих в данное время и достигнутых на разных стадиях развития. Считая, что каждая звезда обязательно проходит через все стадии развития, присущие другим аналогичным звездам, можно описать во времени эволюцию данной звезды. Так же, вместо того чтобы наблюдать развитие и рост отдельного растения, например дерева какой-нибудь породы, биолог наблюдает совокупность многих деревьев той же породы разных возрастов. Здесь опять делается допущение, что каждое растение в данном месте на определенной почве пройдет через все стадии развития, характерные для всех растений этой породы.

Метод, применяемый в статистической физике, очень напоминает методы изучения в рассмотренных примерах. В этой области также взамен одной системы рассматривается

множество (собрание) аналогичных между собой систем, называемое статистическим ансамблем, и средние, выведенные по совокупности из рассмотрения такого ансамбля, переносятся на одну из систем. Во введении ансамбля систем, вычислении среднего по ансамблю и перенесении полученных значений на одну из систем и заключается метод Гиббса.

При этом тоже необходимо быть уверенным в том, что каждая система ансамбля пройдет рано или поздно через все стадии изменения, присущие другим аналогичным системам. Это предположение составляет содержание так называемой эргодической гипотезы. Теоретически было доказано, что строго эргодических систем не существует. Можно приближенно считать, что каждая система проходит бесконечно близко от всех стадий, свойственных какой-нибудь другой системе ансамбля. Таким образом, и здесь, как в астрономии, биологии и других областях, степень точности статистического метода зависит от того, насколько верно сделанное предположение о прохождении системы через все стадии. Результаты статистических исследований в физике оправдываются на опыте, так что допущение о таких «квазиэргодических» системах можно считать верным.

Эти системы предполагаются почти независимыми, так как энергия взаимодействия их весьма мала по сравнению с энергией всей совокупности. Это дает возможность говорить о распределении энергии между системами ансамбля без учета части энергии, идущей на взаимодействие. С другой стороны, можно теоретически доказать, что введение очень слабого взаимодействия систем позволяет считать их почти эргодическими.

Наконец, необходимо обратить внимание на то, что при изучении той или иной реальной системы часто приходится учитывать квантовый характер всех физических процессов (см. главу 8). Согласно квантовой физике, все явления: тепловые, оптические, ядерные, атомные и молекулярные так или иначе связаны с квантовыми условиями, которые, в частности, состоят в том, что обмен энергией между системами происходит не непрерывно, а в виде небольших порций или квантов.

Таким образом, фундаментом общей физической статистики являются квантовые представления. Тем не менее, существует широкая область вопросов статистики, где вполне можно не учитывать квантовый характер распределения энергии и пользоваться с достаточной точностью классической механикой. Поэтому в дальнейшем изложении сначала будут рассмотрены приложения метода Гиббса к задачам, где не требуется применения квантовой теории, а затем (глава 8) – вопросы, связанные с квантовыми представлениями, часто называемые квантовой статистикой.

7.2. Координаты и степени свободы системы, состоящей из большого числа частей

В физической статистике всегда рассматриваются системы, состоящие из большого числа N частей, т.е. изучаемые системы являются макроскопическими. Так, в куске металла имеется огромное число электронов, в обычных объемах газа содержится большое число молекул и т.д. Оставаясь в рамках классической статистики и учитывая, что основная цель сводится к изучению распределения энергии, можно по аналогии с механикой в качестве параметров, описывающих состояние системы, выбрать обобщенные координаты и импульсы всех частиц системы, так как через них можно выразить ее энергию. Конфигурация системы, состоящей из отдельных частиц, задается положением последних в пространстве и характером их взаимного расположения. Любые параметры, определяющие собой конфигурацию системы в данный момент времени, называются обобщенными координатами и обозначаются через $q_1, q_2, \dots, q_k, \dots$.

Если система состоит из сложных частиц, то состояние каждой частицы определяется мгновенными значениями координат частицы, число которых вообще может

быть различным в зависимости от свойств этой частицы. Здесь важно обратить внимание на число независимых координат. Так, например, конфигурация жесткой двухатомной молекулы определена, если даны три координаты центра массы (инерции), расстояние между атомами и два угла с осями координат отрезка, соединяющего атомы. Однако в этом случае достаточно не шести этих координат, а только пяти, так как между шестью координатами атомов имеется условие постоянства их межатомного расстояния. Из этого условия, зная пять координат, независимых друг от друга, можно выразить шестую как функцию остальных. В общем, если между координатами частицы имеются связи, то число независимых координат такой частицы уменьшается. Число независимых координат отдельной частицы или другой произвольной системы f , необходимое для полного определения ее мгновенной конфигурации, называется числом степеней свободы частицы. Таким образом, для одной частицы или вообще элемента системы необходимо знать f значений обобщенных координат

$$q_1, q_2, \dots, q_k, \dots, q_f. \quad (7.1)$$

Соответственно, конфигурация всей системы из N однородных частиц определена, если известно fN мгновенных значений координат

$$q_{11}, q_{12}, \dots, q_{1f}, q_{21}, q_{22}, \dots, q_{2f}, \dots, q_{Nf}. \quad (7.2)$$

Сокращенно этот ряд обобщенных координат для всей системы записывается в виде

$$q_1, q_2, \dots, q_N. \quad (7.3)$$

Для изучения распределения энергии в системе этих параметров состояния еще недостаточно, так как известно, что энергия зависит вообще не только от конфигурации системы, но и от скоростей отдельных частей. Поэтому необходимо ввести еще производные координат по времени в качестве параметров состояния, но обычно более удобно взамен этого пользоваться понятием обобщенных импульсов. В механике сложных систем обобщенным импульсом для k -й степени свободы принято называть частную производную кинетической энергии по соответствующей обобщенной скорости

$$p_k = \frac{\partial E_{кин}}{\partial \dot{q}_k}, \quad (7.4)$$

где \dot{q}_k – производная обобщенной координаты по времени, т.е. обобщенная скорость. Для одной свободной материальной точки, когда

$$E_{кин} = \frac{m}{2} (\dot{q}_1^2 + \dot{q}_2^2 + \dot{q}_3^2), \quad (7.5)$$

легко видеть, что $p_1 = m\dot{q}_1$, $p_2 = m\dot{q}_2$ и $p_3 = m\dot{q}_3$. Следовательно, в этом простейшем случае обобщенный импульс представляет собой составляющую количества движения $m\mathbf{v}$ частицы в декартовой системе координат, но может иметь и другое значение. Например, при вращательном движении обобщенный импульс соответствует составляющей момента количества движения и т.д. Если отдельный элемент системы обладает f степенями свободы, то его состояние, кроме координат, определяется еще значениями обобщенных импульсов

$$P_1, P_2, \dots, P_k, \dots, P_f. \quad (7.6)$$

Для определения состояния всей системы необходимо, следовательно, знать fN независимых обобщенных импульсов

$$P_{11}, P_{12}, \dots, P_{1f}, P_{21}, P_{22}, \dots, P_{2f}, \dots, P_{Nf}, \quad (7.7)$$

или сокращенно

$$P_1, P_2, \dots, P_N. \quad (7.8)$$

Окончательно состояние всей системы считается полностью определенным, если известно $2fN$ значений независимых обобщенных координат и импульсов

$$q_1, q_2, \dots, q_N, P_1, P_2, \dots, P_N. \quad (7.9)$$

Совокупность этих $2fN$ величин определяет собой состояние или фазу системы.

Состояние, определяемое посредством термодинамических параметров температуры, давления и т.п., называется макросостоянием, так как оно имеет определенное содержание только для макромира. Состояние, задаваемое с помощью молекулярных параметров (координат и импульсов), называется микросостоянием, так как оно имеет значение для микромира, в котором рассматриваются отдельные молекулы. Вполне очевидно, что данное макросостояние имеет место потому, что за ним скрыто какое-то микросостояние, обусловленное реальностью молекул и их поведением во всем коллективе.

Отсюда также следует, что в дальнейшем будут рассматриваться системы, которые состоят из огромного числа частиц и описываются большим числом степеней свободы.

Переменные p и q в некоторый момент времени t для произвольно выбранной системы ансамбля не могут быть определены, так как по самой постановке задачи, начальное состояние системы ансамбля не фиксируется. Для систем, находящихся в контакте с окружением (обменивающихся с окружением энергией и частицами), к неопределенности в начальных условиях добавляется неопределенность в описании внешних воздействий (от детального описания их на основе законов механики приходится отказаться). Влиянием неучтенных факторов обусловлено то, что параметры, определяющие микросостояние систем ансамбля, являются случайными величинами. Утверждение же о том, что микросостояниям системы можно приписать определенные вероятности (функцию распределения), принимается как постулат.

Метод ансамблей – естественный метод исследования систем, начальные микросостояния которых неизвестны. Действительно, чтобы определить возможное поведение системы, не зная ее начального состояния, требуется изучить поведение множества систем, находящихся в различных начальных состояниях. Допустив, что для изолированной системы число частиц, внешние воздействия, если таковые имеются, и энергия известны, все равно невозможно предсказать будущее системы с полной определенностью, что влечет за собой необходимость использования статистических методов. Именно поэтому в статистическую физику вводится представление об ансамбле. Вместо одной системы рассматривается большая совокупность систем, обладающих теми же значениями параметров, которые известны для выделенной системы, но в других отношениях они различны, т.е. находятся в разных микросостояниях.

7.3. Энергия системы. Канонические уравнения Гамильтона

Поведение ансамбля в целом определяется статистическим распределением составляющих систем, тогда как изменение каждой системы подчиняется классической механике для классических ансамблей или волновой механике для квантовых ансамблей.

Рассмотрим системы, подчиняющиеся классической механике. Обратим внимание, прежде всего, на отдельную систему ансамбля. Полная энергия E такой системы является функцией обобщенных координат и импульсов, т.е.

$$E = E(q_1, q_2, \dots, q_N, P_1, P_2, \dots, P_N). \quad (7.10)$$

Эта величина служит важнейшей характеристикой состояния системы и является функцией состояния. Энергия E системы может быть представлена как сумма кинетической и потенциальной энергий составляющих ее элементов

$$E = E_{кин} + E_{пот}. \quad (7.11)$$

В дальнейшем будут рассматриваться так называемые консервативные системы, основным свойством которых является независимость их потенциальной энергии от времени. Частный случай консервативной системы представляет замкнутая (изолированная) система, материальные тела которой взаимодействуют только друг с другом, но ни с какими телами вне системы.

Системы ансамбля отличаются лишь по механическому состоянию в данный момент времени (по фазе). В ансамбле открытых систем переменными также являются числа частиц в системах. Открытыми называются системы, обменивающиеся с окружением частицами, в отличие от закрытых систем, для которых обмен частицами с окружением невозможен по условиям изоляции (закрытая система находится в непроницаемой для частиц оболочке).

Известно, что потенциальная энергия есть функция обобщенных координат, так как она зависит от положения частиц, и поэтому

$$E_{пот} = F_1(q_1, q_2, \dots, q_N). \quad (7.12)$$

Кинетическая энергия зависит от обобщенных скоростей

$$\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_N \quad (7.13)$$

или, что тоже, от обобщенных импульсов, но может, кроме того, зависеть от координат. Следовательно,

$$E_{кин} = F_2(P_1, P_2, \dots, P_N, q_1, q_2, \dots, q_N). \quad (7.14)$$

Механические свойства системы описываются с помощью дифференциальных уравнений движения, интегрируя которые, можно найти изменения состояния системы со временем. Наиболее общими и простыми дифференциальными уравнениями системы являются так называемые канонические уравнения Гамильтона для консервативной системы, которые имеют вид

$$\frac{dp_k}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_k}; \quad \frac{dq_k}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_k}. \quad (7.15)$$

Здесь H – функция Гамильтона, равная полной энергии системы, т.е.

$$H = H(q_1, q_2, \dots, q_N, p_1, p_2, \dots, p_N, t) = E. \quad (7.16)$$

Оба канонических уравнения (7.15) Гамильтона имеют весьма простой смысл и удобны для решения многих задач механики, потому что являются дифференциальными уравнениями первого порядка. Очевидно, для каждой частицы системы необходимо составить f пар таких уравнений по числу степеней свободы частицы (следовательно $2f$ уравнений), а всего для системы необходимо иметь $2fN$ уравнений, т.е. весьма большое их число. В механике свободной материальной точки с тремя степенями свободы необходимо составить 6 уравнений Гамильтона; решение этой системы уравнений дает интегралы движения, позволяющие найти положение и импульс движущейся точки в любой момент времени. В принципе то же относится и к системе из множества частиц. Важнейшим интегралом уравнений Гамильтона является функция H , т.е. полная энергия системы. Заметим, что в статистике о решении системы из огромного числа уравнений не может быть и речи, так как невозможно задать начальные условия, поэтому для решения частных задач применяется другой метод, в котором учитываются свойства уравнений Гамильтона.

7.4. Фазовое пространство

Системы, изучаемые в статистике, обладают различной степенью сложности. Наиболее простой является система, представляющая собой одну частицу, например молекулу, атом и т.д., имеющую f степеней свободы. Более сложной системой следует считать систему из однородных элементов, например из одинаковых по составу молекул, электронов в куске металла, монохроматическое излучение, состоящее из световых квантов и т.д. Наконец, система может состоять из разнородных элементов одной физической природы, например смесь газов, растворы, излучение в полости и т.д. Состояние простейшей системы с f степенями свободы определяется $2f$ независимыми параметрами. Так, состояние молекулы идеального газа определяется шестью параметрами. Сложная система из N однородных элементов имеет fN степеней свободы, и ее состояние определено $2fN$ независимыми параметрами.

Для изображения эволюции системы во времени целесообразно ввести условное фазовое пространство, причем координатами этого пространства являются рассмотренные ранее независимые параметры состояния. Этот метод следует признать в принципе удобным, потому что описание поведения системы из большого числа частей в реальном трехмерном пространстве наталкивается на огромные трудности. С другой стороны, как правило, для всех перечисленных систем фазовое пространство оказывается многомерным. Так, фазовое пространство одноатомной идеальной молекулы имеет шесть измерений, для двухатомной молекулы с пятью степенями свободы оно десятимерно, а для сложных систем оно вообще $2fN$ -мерно.

В кинетической теории газов вводят пространство скоростей, которое представляется достаточно наглядным, так как напоминает 3-мерное реальное пространство, хотя оно чисто условное. Может показаться, что введение многомерного фазового пространства в статистику сразу лишает теорию какой бы то ни было наглядности, так как многомерное пространство вообразить достаточно сложно. Однако, напротив, применение такого пространства в статистике Гиббса оказалось весьма плодотворным для изучения статистических систем из очень большого числа частей. Это понятие отвечает, может быть, требованиям наиболее широких обобщений, когда, отвлекаясь от упрощенной и опасной аналогии с повседневными образами, появляется возможность применять известные абстрактные геометрические понятия (точка, линия и

пр.). К тому же надо заметить, что в простейших случаях, например для систем с одной степенью свободы, пространство фаз становится двухмерным, т.е. опять «практически» наглядным.

В статистической физике, как правило, рассматривают два вида фазового пространства: 1) μ -пространство и 2) Γ -пространство. Первое из них, μ -пространство, есть пространство одной частицы, например одной молекулы. Следовательно, для рассмотрения поведения одной молекулы идеального газа с тремя степенями свободы, вводится 6-мерное μ -пространство с 6-ю координатами (параметрами), и тогда состояние такой системы определяется одной точкой в этом μ -пространстве. Второй вид фазового пространства, Γ -пространство, вводится для системы из большого числа элементов, например для газа в целом. Это пространство $2fN$ измерений. Состояние сложной системы определяется, как отмечалось выше, $2fN$ параметрами q_k и p_k и, следовательно, «изображается» одной точкой в Γ -пространстве. Для макроскопических систем N , как правило, очень велико и, значит, Γ -пространство является пространством очень многих измерений. Так, для газа в целом размерность Γ -пространства имеет величину порядка 10^{23} измерений. Ясно, что μ -пространство можно считать частным случаем Γ -пространства, когда $N = 1$. В дальнейшем главное внимание будет уделено Γ -пространству и лишь в простейших случаях применяется понятие μ -пространства.

7.5. Основные элементы фазового пространства

Состояние системы определяется значениями всех обобщенных координат и импульсов и изображается в фазовом пространстве одной точкой, которая называется фазовой точкой и является простейшим элементом этого пространства. Если состояние системы с течением времени изменяется под действием тех или иных факторов, то изображающая точка в фазовом пространстве движется, описывая некоторую кривую, называемую фазовой траекторией, причем каждой точке ее отвечает определенное мгновенное состояние системы.

Изменение состояния системы происходит в соответствии с уравнениями Гамильтона и начальными условиями. Так как указанные уравнения всегда однозначно определяют поведение системы, то отсюда следует, что фазовая траектория данной системы не образует точек пересечения в фазовом пространстве, т.е. она сама себя не пересекает, иначе точке пересечения отвечало бы двузначное решение уравнений Гамильтона, если эту точку отнести к начальному состоянию. Через каждую точку фазового пространства, следовательно, проходит только одна фазовая траектория.

Если рассматривать изолированную систему, то для нее полная энергия есть величина постоянная, т.е.

$$E = E(q_1, q_2, \dots, q_N, p_1, p_2, \dots, p_N) = const. \quad (7.17)$$

Это условие можно рассматривать как уравнение, связывающее все параметры состояния, или в фазовом пространстве как уравнение некоторой поверхности, которая называется гиперповерхностью энергии или, сокращенно, просто поверхностью энергии в фазовом пространстве. Какие бы изменения ни претерпевала изолированная система, ее энергия остается постоянной, а это означает, что фазовая траектория данной изолированной системы лежит всеми точками на гиперповерхности энергии.

Очевидно, фазовая траектория и реальная физическая траектория, описываемая движущимися телами, — совершенно различные понятия. Графически можно представить фазовую траекторию только для систем с одной степенью свободы, когда фазовое

пространство двумерно (плоскость pq). Так, фазовая траектория частицы, движущейся прямолинейно и равномерно вдоль оси x ($p_x = \text{const}$), имеет вид, изображенный на рис. 7.1.

В дальнейшем будет рассматриваться не одна система, а множество (ансамбль) систем и их взаимное расположение в фазовом пространстве. Это дает повод ввести представление о фазовом объеме, подобно тому, как в геометрии трехмерного пространства рассматриваются объемы. Очевидно, какой-либо объем в фазовом пространстве имеет $2fN$ измерений. Для изучения объемного распределения систем удобно разделить фазовое пространство на так называемые элементарные объемы, причем величина каждого такого элементарного объема, подобно объему трехмерного прямоугольного параллелепипеда, записывается в виде

$$d\Omega = dq_1 \cdot dq_2 \cdot \dots \cdot dq_N \cdot dp_1 \cdot dp_2 \cdot \dots \cdot dp_N, \quad (7.18)$$

где все dq_k и dp_k означают достаточно малые интервалы параметров состояния.

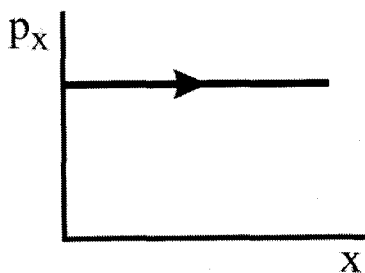


Рис. 7.1. Фазовая траектория частицы, движущейся равномерно вдоль оси x .

Величина элементарного фазового объема должна быть рационально обоснована. С одной стороны элементарный фазовый объем должен быть достаточно велик, чтобы в нем лежало много изображающих точек, но в то же время достаточно мал, чтобы состояния всех систем, представляющихся точками, находящимися в этом элементарном объеме, были практически одинаковыми. Выбор величины элементарного фазового объема может быть легко осуществлен при решении простейших задач статистики газов. Однако в случае более общих задач статистики, и особенно для квантовой статистики, изложенный критерий выбора объема элементарных ячеек необоснован. Его можно установить лишь на основании квантовой теории, которая дает возможность выбрать необходимую величину элемента фазового объема.

Суммируя элементарные объемы $d\Omega$ по всему фазовому пространству или по его части, ограниченной поверхностью постоянной энергии, получаем конечный фазовый объем как интеграл

$$\Omega = \int d\Omega = \int dq_1 \int dq_2 \dots \int dq_N \int dp_1 \int dp_2 \dots \int dp_N. \quad (7.19)$$

Очевидно, величина Ω является функцией обобщенных координат и импульсов фазового пространства. Для дальнейшего весьма существенное значение имеет то обстоятельство, что Ω является функцией энергии системы E . Ранее было отмечено, что E определяется значениями обобщенных координат и импульсов, т.е. каждой фазовой точке с координатами $q_1, q_2, \dots, p_1, p_2, \dots$ соответствует определенная энергия. Следовательно, фазовому объему Ω , выделенному в фазовом пространстве, отвечает энергия E , поэтому можно принять, что фазовый объем является функцией энергии:

$$\Omega = \Omega(E). \quad (7.20)$$

Тогда изменению энергии от E до $E + dE$ соответствует приращение $d\Omega$, т.е. слою толщиной dE отвечает объем

$$d\Omega = \frac{\partial \Omega}{\partial E} dE. \quad (7.21)$$

Характерной особенностью ансамблей из очень большого числа частиц является то, что фазовый объем очень быстро растет с энергией системы. Этот рост происходит тем быстрее, чем больше частиц в системе. Таким образом, производная $\frac{\partial \Omega}{\partial E}$ чрезвычайно резко возрастает по мере увеличения числа частиц в системе, т.е. она является весьма быстро возрастающей функцией энергии E . Это следствие имеет важное значение в статистике, что будет показано на простейшем примере идеального газа.

7.6. Ансамбли систем в фазовом пространстве

Выше было отмечено, что метод Гиббса сводится к рассмотрению поведения большого числа систем, тождественных по своей природе, причем они отличаются друг от друга только по начальным условиям. Такая совокупность большого числа систем была названа статистическим ансамблем. Число систем в ансамбле велико, но совершенно произвольно, и в пределе может быть принято равным бесконечности. Подобные ансамбли обычно рассматриваются в фазовом Γ -пространстве. Так как начальные положения систем в ансамбле различны, то в какой-либо момент времени состояние всего ансамбля в фазовом пространстве изобразится совокупностью отдельных фазовых точек. Отдельные системы ансамбля изменяются со временем и благодаря этому их изображающие точки движутся друг возле друга по некоторым траекториям, причем каждая точка перемещается так, как будто других не существует. Этот характер движения ансамбля Гиббс отождествлял с движением взвешенных частиц или краски в воде. Если, например, в медленно текущую воду в канале или в трубе впустить пипеткой небольшое количество краски, то будет видно, как струя окрашенной жидкости движется в чистой воде, испытывая повороты и различные деформации. Аналогичным образом движется весь ансамбль систем в фазовом пространстве. В действительности интерес представляет лишь одна система, которая и есть реальным изучаемым объектом. Остальные системы являются вспомогательными, представляя собой как бы мысленные копии данной системы, взятой в разных возможных исходных состояниях. Следовательно, все эти вспомогательные системы представляют собой изображения различных состояний данной реальной системы в разные моменты ее перемещения.

Необходимость введения искусственных построений Гиббса вытекает из того, что хотя движение отдельной системы описывается точными законами динамики, тем не менее, из-за неопределенности начальных условий невозможно знать однозначно, где находится система в заданный момент времени. Поэтому и приходится вводить многочисленные возможные копии данной системы с разными начальными состояниями. Отсюда путем применения теории вероятностей можно вывести состояние реальной системы. Не зная точно начальных условий системы, приходится взамен этого всюду пользоваться основной гипотезой о равной вероятности, т.е. всегда допускать, что система может с одинаковой вероятностью попасть в любую ячейку фазового пространства.

Системы, составляющие ансамбль, могут быть вообще различно распределены в фазовом пространстве. Далее будет в основном рассматриваться объемное распределение фазовых точек или систем, т.е. объемно-распределенный ансамбль, когда системы,

обладающие различными энергиями, находятся в виде объемного «многомерного облака», границы которого вообще могут быть удалены в бесконечность. Число систем dL в каком-либо выделенном элементарном объеме $d\Omega$ фазового пространства пропорционально величине этого объема; оно, кроме того, вообще зависит от той области Γ -пространства, где выбирается объем $d\Omega$, и от времени, т.е.

$$dL = f(q_1, q_2, \dots, q_N, p_1, p_2, \dots, p_N, t) d\Omega. \quad (7.22)$$

Функция f , стоящая в этом выражении, называется плотностью распределения систем и обозначается через ρ , т.е.

$$\rho = f(q_1, q_2, \dots, q_N, p_1, p_2, \dots, p_N, t). \quad (7.23)$$

Следовательно, число систем в элементарном фазовом объеме есть:

$$dL = \rho d\Omega. \quad (7.24)$$

Плотность распределения указывает, какое число систем находится в единице фазового объема. Вероятность попадания $d\omega$ одной системы в фазовый объем $d\Omega$ можно представить из (7.24):

$$d\omega = \frac{dL}{L} = \frac{\rho}{L} d\Omega = \chi d\Omega, \quad (7.25)$$

где функция χ есть плотность вероятности $\chi = \frac{\rho}{L}$, L – общее число систем ансамбля (по предположению L очень велико: $L \rightarrow \infty$). Вводя интеграл нормировки, находим:

$$\int d\omega = \int \chi d\Omega = 1. \quad (7.26)$$

При рассмотрении слоистого распределения ансамбля, т.е. случая, когда системы лежат в тонком слое толщиной $\Delta\zeta$ с площадью поверхности F , число систем в таком слое равно:

$$\Delta L = \rho_n \cdot F \cdot \Delta\zeta. \quad (7.27)$$

Наконец, важное значение имеет поверхностное распределение ансамбля систем, лежащих на одной поверхности. Если системы ансамбля обладают одной и той же энергией, т.е. $E = const$, то весь ансамбль окажется расположенным на одной гиперповерхности энергии. Вполне очевидно, что этому условию соответствует система, находящаяся в некоторой изолирующей оболочке (адиабатная оболочка), или система, взаимодействующая с другой в течение короткого промежутка времени при слабом взаимодействии.

7.7. Теорема Лиувилля и принцип постоянства фазового объема. Статистическое равновесие

Для непрерывного объемного распределения систем ансамбля справедливо одно принципиально важное положение, известное в теоретической механике под названием теоремы Лиувилля. Заметим, прежде всего, что движение объемно-распределенного ансамбля в Γ -пространстве очень напоминает течение жидкости. Совокупность систем со

временем переходит из одного объема фазового пространства в другой. Выделим в какой-либо момент времени объем $d\Omega_1$; в нем содержится $\rho_1 d\Omega_1$ систем ансамбля. Спустя некоторое время эти системы перейдут в объем $d\Omega_2$, где плотность распределения будет ρ_2 . Тогда, очевидно,

$$\rho_1 d\Omega_1 = \rho_2 d\Omega_2, \quad (7.28)$$

так как здесь рассматриваются одни и те же системы, только сначала они были в объеме $d\Omega_1$, а затем переместились в объем $d\Omega_2$. Это равенство позволяет исследовать процессы втекания фазовых точек систем в объемы и вытекания из них, как в гидродинамике обычных реальных жидкостей.

Используя при доказательстве теоремы Лиувилля так называемое уравнение непрерывности Эйлера обычной гидродинамики, можно показать, что совокупность фазовых точек или систем, подчиняющихся уравнениям Гамильтона (7.15), ведет себя в фазовом пространстве как несжимаемая жидкость, а плотность распределения ρ все время остается постоянной. Поэтому в равенстве (7.28) можно положить:

$$\rho_1 = \rho_2, \quad (7.29)$$

Следовательно,

$$d\Omega_1 = d\Omega_2. \quad (7.29 a)$$

Этот окончательный результат можно сформулировать как принцип сохранения элементарного фазового объема (по Гиббсу), т.е. при движении систем в фазовом пространстве элементарные объемы являются постоянными и могут меняться только по форме, сохраняя свою величину (теорема Лиувилля) (см. рис. 7.2). Это положение является одним из главных в статистической механике. Обобщая полученный результат, можно сказать, что совокупность систем в фазовом пространстве перемещается без изменения плотности распределения, причем фазовый объем остается постоянным по величине, но может деформироваться, изменяясь по форме. Значит, если точки в какой-то момент t_1 занимали объем $d\Omega_1$ с плотностью ρ_1 , то спустя некоторое время, т.е. в момент t_2 они так переместятся в другую область фазового пространства, и будут там занимать тот же объем $d\Omega_2 = d\Omega_1$ с той же плотностью заполнения $\rho_2 = \rho_1$. Не меняется как бы «кучность» движущихся точек. Подобным образом движется с места на место пчелиный рой.

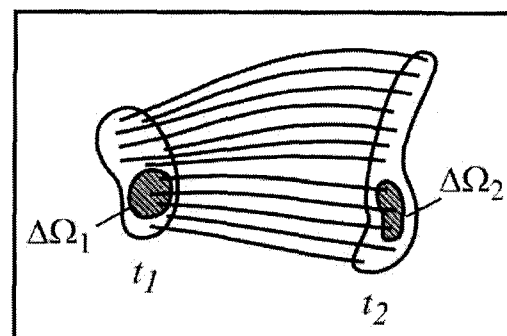


Рис. 7.2. Движение роя изображающих точек ансамбля в энергетическом слое.

Теорема Лиувилля имеет важное значение в статистической механике прежде всего потому, что уверенность в постоянстве фазового объема и в сохранении плотности дает возможность упростить многие расчеты. Поэтому рассмотрение объемного распределения систем представляется наиболее простой задачей. Такими объемно-распределенными ансамблями пользовался Гиббс при решении различных вопросов статистической механики. Заметим, что для поверхностного распределения систем теорема Лиувилля не оправдывается и анализ такого случая вызывает осложнения в расчетах. Кроме того, принципиальное значение теоремы Лиувилля состоит в том, что ею доказывается пропорциональность между числом систем в каком-либо фазовом объеме и величиной этого объема. Если величина фазового объема не сохранялась бы, то предположение о пропорциональности числа систем и величины объема осталось бы недостаточно надежной гипотезой. Следовательно, нельзя было бы считать, что вероятность найти систему в каком-то объеме всегда пропорциональна величине этого объема. Но так как теперь доказано в самом общем случае постоянство объема и плотности, то всегда, чем больше выбран объем, тем при одной и той же плотности в нем будет находиться большее количество систем.

Наконец, из теоремы Лиувилля вытекает еще одно следствие, дающее возможность выделить круг задач, к которым приложим рассмотренный статистический метод. Это следствие заключается в том, что при стационарном движении плотность распределения изображающих точек систем в данном месте фазового пространства остается неизменной со временем. Это значит, что сколько фазовых точек систем втекает в данный объем за единицу времени, столько же и вытекает из него за то же время. Следовательно, при стационарном течении фазовая плотность всюду остается неизменно распределенной в пространстве. Очевидно, это условие отвечает равновесному состоянию ансамбля. Поэтому можно сказать, что ансамбль находится в постоянном статистическом равновесии, когда фазовая плотность всюду не зависит от времени. В статистической физике, как было сказано выше, наиболее полно рассматриваются именно такие системы.

Поэтому независимость плотности от времени, т.е. $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$, является одновременно и самым общим условием статистического равновесия. Плотность распределения зависит только от координат фазового пространства, но не зависит при статистическом равновесии от времени:

$$\rho = f(q_1, q_2, \dots, q_N, p_1, p_2, \dots, p_N). \quad (7.30)$$

Итак, в простейшем случае плотность распределения систем не зависит от времени, она зависит только от энергии, изменение величины фазового объема исключено. Все это заставляет полагать, что при объемном распределении систем, находящихся в статистическом равновесии, существует некоторое универсальное и простое распределение систем по энергиям. Гиббс нашел это распределение и назвал его каноническим распределением.

7.8. Примеры описания систем в фазовом пространстве

7.8.1. Фазовое пространство идеального одноатомного газа. Идеальный газ определяется как совокупность частиц, взаимодействие между которыми пренебрежительно мало. Малость взаимодействия следует понимать в том смысле, что энергия взаимодействия между частицами пренебрежительно мала по сравнению с полной энергией газа.

Отметим, что, поскольку газ представляет статистическую систему, слабое взаимодействие между частицами должно иметь место. Действительно в отсутствие взаимодействия система не «перемешивается», для нее не осуществляется многообразие

микросостояний. Для системы с полным отсутствием взаимодействия между частицами недостижимо равновесное состояние и такая система вообще не может являться объектом рассмотрения статистической термодинамики (как не является статистической совокупностью невзаимодействующих частиц, движущихся в пустоте по параллельным траекториям). Поэтому в качестве модели идеального газа нельзя принять совокупность точечных частиц, между которыми полностью отсутствуют силы отталкивания. Следует допустить наличие некоторого взаимодействия и говорить об идеальном газе как о совокупности квазинезависимых частиц.

Модель идеального газа с хорошей степенью точности описывает свойства реальных разреженных газов, в которых средние расстояния между частицами намного больше диаметра молекул. Поскольку силы межмолекулярного взаимодействия быстро убывают с увеличением расстояния между частицами, при больших средних расстояниях между частицами энергия межмолекулярного взаимодействия для газа очень мала, в разреженном газе частица подавляющую долю времени движется практически свободно, длина ее свободного пробега велика.

В рамках предположения о квазинезависимых частицах идеального газа, занимающего объем V , его энергия E может быть с хорошей точностью представлена в виде суммы энергий частиц

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \text{const}, \quad (7.31)$$

где ε_i — энергия i -й частицы. Также будем предполагать, что внешнее поле отсутствует и, следовательно, энергия газа есть сумма кинетических энергий поступательного движения частиц.

В μ -пространстве, имеющем шесть измерений, осями являются x, y, z, p_x, p_y, p_z . Можно выделить подпространство координат с осями x, y, z и подпространство импульсов с осями p_x, p_y, p_z (рис. 7.3). Элемент фазового пространства есть:

$$d\gamma = dx dy dz dp_x dp_y dp_z = d\gamma_v d\gamma_p, \quad (7.32)$$

где $d\gamma_v = dx dy dz$ — элемент объема в пространстве координат; $d\gamma_p = dp_x dp_y dp_z$ — элемент объема в пространстве импульсов. Координаты частиц могут принимать любые значения в пределах объема V . Энергия частицы ε есть кинетическая энергия поступательного движения

$$\varepsilon = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) / 2m, \quad (7.33)$$

где m — масса частицы. Величина ε зависит только от модуля импульса $p = |\mathbf{p}| = \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}$ и равна

$$\varepsilon = p^2 / 2m. \quad (7.34)$$

Определим, какой объем в фазовом пространстве отвечает состояниям частицы в интервале энергии от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$. Этот объем называется объемом энергетического слоя и обозначается $d\gamma(\varepsilon)$. Величину $d\gamma(\varepsilon)$ можно найти, взяв интеграл от $d\gamma$ по всем состояниям, совместимым с данной энергией и условием, что частица находится в объеме V :

$$d\gamma(\varepsilon) = \int_{\varepsilon}^{\varepsilon+d\varepsilon} \int_V d\gamma = \iiint_V dx dy dz \int_{\varepsilon}^{\varepsilon+d\varepsilon} d\gamma_p = V \int_{\varepsilon}^{\varepsilon+d\varepsilon} d\gamma_p. \quad (7.35)$$

Так как согласно (7.34) всем состояниям с заданным значением модуля импульса p отвечает одна и та же энергия, то в подпространстве импульсов состояния с энергией ε изображаются точками, лежащими на сфере радиуса $p = \sqrt{2m\varepsilon}$. Сфера в подпространстве $d\gamma_p$ является поверхностью постоянной энергии. Состояниям с энергией от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$ в пространстве $d\gamma_p$ отвечает сферический слой радиуса p и толщиной $p + dp$, объем которого равен

$$d\gamma_p(p) = 4\pi p^2 dp. \quad (7.36)$$

Указанная величина $d\gamma_p(p)$ является результатом интегрирования элементарного объема

$$d\gamma_p = dp_x dp_y dp_z = p^2 \sin \theta dp d\theta d\varphi \quad (7.37)$$

(p, θ, φ – сферические координаты в подпространстве импульсов) по всем значениям θ (от 0 до π) и φ (от 0 до 2π). Таким образом, фазовый объем, отвечающий значениям модуля импульса частицы от p до $p + dp$, составляет

$$d\gamma(p) = V 4\pi p^2 dp. \quad (7.38)$$

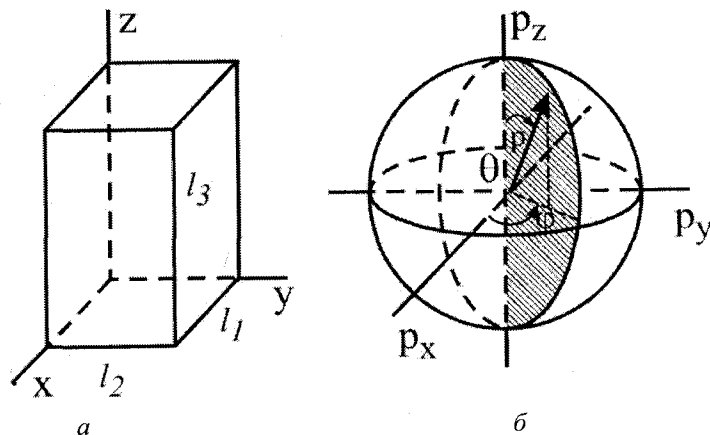


Рис. 7.3. Фазовое μ -пространство атома:
а – подпространство координат;
б – подпространство импульсов.

Чтобы найти эту величину как функцию энергии, подставим в (7.37) p и dp из (7.34), в результате чего получим:

$$d\gamma(\varepsilon) = 4\pi m V \sqrt{2m\varepsilon} d\varepsilon. \quad (7.39)$$

Формула (7.39) определяет объем энергетического слоя в μ -пространстве как функцию энергии частицы ε . Введем понятие энергетической плотности состояний

$$g(\varepsilon) = \frac{d\gamma(\varepsilon)}{d\varepsilon}, \quad (7.40)$$

где $g(\varepsilon)$ – объем энергетического слоя при заданных ε и $d\varepsilon$, отнесенный к единичному интервалу изменения энергии. Для рассматриваемого случая

$$g(\varepsilon) = 4\pi m V \sqrt{2m\varepsilon}. \quad (7.41)$$

Обозначим через $\gamma(\varepsilon)$ фазовый объем, в котором находится изображающая точка частиц с энергией, равной или меньшей, чем ε . Величину его находим интегрированием выражения (7.39):

$$\gamma(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon} g(\varepsilon) d\varepsilon = 4\pi m V \sqrt{2m} \int_0^{\varepsilon} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \frac{8}{3} \pi m V \sqrt{2m} \sqrt{\varepsilon^3}. \quad (7.42)$$

В подпространстве импульсов изображающие точки частиц с энергией, равной или меньшей заданной $\varepsilon = p^2/2m$, лежат внутри сферы радиуса p , так что

$$\gamma_p(p) = \frac{4}{3} \pi p^3 \quad \text{и} \quad \gamma(p) = V \frac{4}{3} \pi p^3. \quad (7.43)$$

После замены p на ε получается равенство (7.42).

Γ -пространство одноатомного газа, содержащего N частиц, $6N$ -мерное. Элемент объема пространства есть

$$d\Omega = \prod_{i=1}^{3N} dp_i dq_i = d\Gamma_V d\Gamma_p, \quad (7.44)$$

где

$$d\Gamma_V = \prod_{i=1}^{3N} dq_i = \prod_{k=1}^N dx_k dy_k dz_k = \prod_{k=1}^N dV_k \quad (7.45)$$

(k – номер частицы, i – номер обобщенной координаты или импульса);

$$d\Gamma_p = \prod_{i=1}^{3N} dp_i = \prod_{k=1}^N dp_{xk} dp_{yk} dp_{zk}. \quad (7.46)$$

Кинетическая энергия газа равна

$$E = \sum_{k=1}^N (p_{xk}^2 + p_{yk}^2 + p_{zk}^2) / 2m = \sum_{i=1}^{3N} p_i^2 / 2m. \quad (7.47)$$

Учитывая, что для системы величины N и V фиксированы, фазовый объем, в котором находятся изображающие точки системы с энергией, равной или меньшей E , составляет

$$\Omega(E) = \int_V \int_V d\Omega = \int_0^E \int_V d\Omega_V d\Omega_p = \Omega_V \Omega_p(E). \quad (7.48)$$

Величина Ω_V есть результат интегрирования по координатам

$$\Omega_V = \int_V \int_V \dots \int_V dV_1 dV_2 \dots dV_N = V^N, \quad (7.49)$$

а $\Omega_p(E)$ – результат интегрирования по всем значениям энергии от 0 до E . Для оценки этой величины воспользуемся уравнением (7.47), которое представляет собой уравнение $3N$ -мерной сферы радиуса $\sqrt{2mE}$.

Уравнение n -мерной сферы радиуса r в общем виде записывается в виде

$$\sum_{i=1}^n x_i^2 = r^2. \quad (7.50)$$

В подпространстве импульсов изображающие точки для всех состояний с энергией, меньшей или равной E , лежат внутри сферы радиуса $\sqrt{2mE}$, так что величина $\Omega_p(E)$ равна объему этой сферы. Воспользуемся асимптотической формулой для объема n -мерной сферы радиуса r при $n \gg 1$:

$$\ln V_n \approx \frac{n}{2} \ln \frac{2\pi e r^2}{n}, \quad (7.51)$$

где V_n – объем n -мерного шара, e – основание натуральных логарифмов.

Положив $n = 3N$ и $r = \sqrt{2mE}$, найдем

$$\ln \Omega_p(E) = \frac{3N}{2} \ln \frac{2\pi e 2mE}{3N}, \quad (7.52)$$

так что

$$\Omega_p(E) \approx \left(\frac{4\pi m e}{3N} \right)^{\frac{3N}{2}} E^{\frac{3N}{2}}. \quad (7.53)$$

Следовательно,

$$\Omega(E) \approx \left(\frac{4\pi m e}{3N} \right)^{\frac{3N}{2}} E^{\frac{3N}{2}} V^N. \quad (7.54)$$

Объем энергетического слоя в фазовом пространстве есть дифференциал от величины $\Omega(E)$:

$$d\Omega(E) = \frac{3N}{2} \left(\frac{4\pi m e}{3N} \right)^{\frac{3N}{2}} E^{\frac{3N}{2}-1} V^N dE, \quad (7.55)$$

откуда энергетическая плотность состояний равна

$$g(E) = \frac{d\Omega(E)}{dE} \approx \frac{3N}{2} \left(\frac{4\pi m e}{3N} \right)^{\frac{3N}{2}} E^{\frac{3N}{2}-1} V^N dE. \quad (7.56)$$

Формулы (7.54) и (7.56) показывают, что фазовый объем при большом числе частиц N является чрезвычайно быстро возрастающей функцией энергии системы, поскольку

$$\Omega(E) \sim E^{\frac{3N}{2}-1}.$$

7.8.2. Фазовое пространство одномерного линейного осциллятора. В главе 6 был рассмотрен гармонический осциллятор как модель для описания гармонических

колебаний атомов двухатомной молекулы. Изучение такой системы представляло в свое время большой интерес, так как линейный осциллятор является также простейшей моделью атома, колеблющегося в твердом теле.

Одномерным гармоническим осциллятором называют материальную точку, совершающую колебательное движение в одном измерении, если сила, действующая на нее, прямо пропорциональна смещению от положения равновесия:

$$F = -kq, \quad (7.57)$$

где F – сила, q – смещение от положения равновесия, k – силовая постоянная. Зависимость потенциальной энергии U от смещения можно найти, проинтегрировав соотношение

$$F = -\frac{\partial U}{\partial q}. \quad (7.58)$$

Если принять, что в положении равновесия (при $q = 0$) $U = 0$, то

$$U = -\int F dq = \frac{kq^2}{2}. \quad (7.59)$$

Кинетическая энергия T системы равна

$$T = \frac{m\dot{q}^2}{2}, \quad (7.60)$$

а обобщенный импульс

$$p = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}} = m\dot{q}. \quad (7.61)$$

Функция Гамильтона линейного осциллятора запишется в виде

$$H(p, q) = T + U = \frac{p^2}{2m} + \frac{kq^2}{2} = \varepsilon. \quad (7.62)$$

Заданному колебательному движению отвечает энергия $\varepsilon = const$.

Легко показать, что частота ν колебаний линейного гармонического осциллятора составляет:

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad (7.63)$$

где ω – циклическая частота.

Перейдем теперь к описанию движения осциллятора в фазовом пространстве, которое в данном случае представляет собой плоскость с координатами p и q . Так как $\varepsilon = const$, то из (7.62) устанавливается простая связь между обеими обобщенными координатами

$$\frac{p^2}{2m\varepsilon} + \frac{q^2}{2\varepsilon/m\omega^2} = 1, \quad (7.64)$$

которая представляет собой уравнение эллипса с полуосями $a = \sqrt{2m\varepsilon}$ и $b = \sqrt{2\varepsilon/m\omega^2}$. Итак, в фазовом пространстве движение осциллятора изображается эллипсом (рис. 7.4). За один период, в течение которого точка совершает одно полное колебание по отрезку прямой, ее изображающая точка на фазовой плоскости (q, p) описывает один оборот по эллипсу, который представляет фазовую траекторию, соответствующую постоянной энергии частицы.

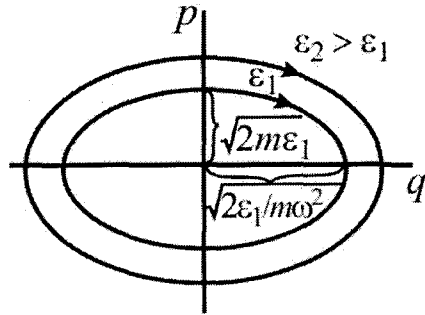


Рис. 7.4. Фазовая траектория одномерного гармонического осциллятора.

В механике произведение $p \cdot q$ иногда называется «действием». Для рассматриваемой системы величина действия за один период равна $\oint p \cdot dq$ и задается криволинейным «фазовым интегралом», соответствующим площади, ограниченной эллипсом:

$$K = \oint p \cdot dq. \quad (7.65)$$

Площадь эллипса равна $S = \pi ab$. Подставляя сюда найденные выше значения величин полуосей, получаем:

$$K = \oint p \cdot dq = \frac{2\pi\varepsilon}{\omega} = \frac{\varepsilon}{\nu}. \quad (7.66)$$

При постоянной частоте и различных энергиях получаются различные подобно расположенные эллипсы, площади которых относятся как энергии соответствующих частиц:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}. \quad (7.67)$$

7.9. Распределение систем в фазовом пространстве. Подсистема в термостате

Методы статистики в настоящее время широко применяются для решения самых разнообразных вопросов физики и химии, однако, как отмечает Шредингер, «в статистической термодинамике имеется в сущности лишь одна проблема: распределение заданного количества энергии E между N тождественными системами». При решении этой задачи важное значение имеют два наиболее простых случая: 1) когда выделяемая система легко обменивается энергией с окружающей средой, т.е. находится в термостате; 2) когда система изолирована. Первый частный случай приводит к так называемому каноническому распределению по энергиям, тогда как второй отвечает микроканоническому распределению (оба термина были введены Гиббсом). Далее эти

распределения будут рассмотрены подробнее, но здесь необходимо подчеркнуть, что они легко переходят друг в друга, так как в реальной природе идеально полного обмена энергией между телами не происходит, так же как и не существует абсолютно изолированных систем. Все сводится к тому, в течение какого промежутка времени рассматривается система и каковы ее относительные размеры среди других систем.

Представим себе какую-нибудь макроскопическую систему, состоящую из очень большого числа элементов (частиц). К таким системам относятся газ, раствор, реакционные смеси и т.п. Эту сложную систему обычно мысленно расчленяют на отдельные более или менее мелкие части, называемые подсистемами. Каждая такая подсистема, находясь в большой системе, обычно взаимодействует с остальными окружающими ее подсистемами. Взаимодействие всегда является сложным и вообще носит случайный характер. Когда, например, в качестве исходной системы выбран газ, состоящий из молекул, которые рассматриваются как подсистемы, то очевидно, что взаимодействие одной молекулы с другими представляет собой вообще сложное явление.

Если следить за избранной подсистемой в течение длительного промежутка времени, то следует учесть, что состояние ее в начальный момент времени должно как-то зависеть от первоначального состояния, или, как говорят, от начальных условий. Однако благодаря многократным и случайным взаимодействиям данной подсистемы с окружающими подсистемами, когда она в продолжение большого промежутка времени сумеет «побывать» во многих состояниях, начальные условия, в которых она когда-то находилась, будут уже ею «забыты», они окажутся как бы «затерянными» среди последующих событий. Поэтому состояние каждой системы с данной энергией E осуществляется с одинаковой вероятностью, каковы бы ни были начальные условия. Это положение вполне эквивалентно гипотезе элементарного беспорядка или равновероятности в статистике Больцмана.

Каждая подсистема за длительный промежуток времени должна пройти через все фазы, как следует из эргодической гипотезы, но в любой момент времени будет существовать некоторое пространственное распределение подсистем, отвечающее статистическому равновесию, причем фазовая плотность их в разных частях фазового пространства будет различной. Следовательно, вероятность разных состояний подсистемы является различной. Так, можно ожидать, что вероятность данной подсистемы обладать энергией будет малой, так как эти взаимодействия должны неоднократно подряд обеспечивать приток энергии к подсистеме, что маловероятно. Также мала и вероятность очень малой энергии, так как при этом подсистема должна часть энергии отдавать другим окружающим подсистемам. Все это очень легко усвоить, если в виде примера представлять себе движение и столкновения молекул газа. Таким образом, за счет случайных взаимодействий с «окружением» состояние выделенной подсистемы меняется, и можно найти вероятность того, что она обладает данной энергией.

Разделение исходной системы на малые подсистемы может быть вообще произвольным, но для дальнейшего необходимо ввести большую определенность в этот выбор. Условимся расчленять систему на части (подсистемы), которые находятся в очень слабом взаимодействии одна с другой, т.е. можно считать, что они изменяются в первом приближении независимо друг от друга. Строго говоря, взаимодействие полностью исключено быть не может, так как в природе не существует систем, не зависящих от других систем. Однако если энергия взаимодействия подсистем в среднем мала по сравнению с энергией каждой подсистемы, то можно практически пренебречь взаимодействием. Так, например, взаимодействие может осуществляться за достаточно малый промежуток времени, и тогда можно принять, что подсистемы достаточно длительно находятся вне взаимодействия одна с другой. При этих условиях энергия E

всей системы, рассматриваемой как ансамбль подсистем, складывается из суммы энергий $E_1, E_2, \dots, E_k, \dots$ подсистем, т.е.

$$E = \sum_k E_k, \quad (7.68)$$

где энергиями взаимодействия подсистем полностью пренебрегается.

Выделим одну из подсистем исходной системы и поместим ее внутрь некоторого термостата, представляющего собой тело больших размеров по сравнению с подсистемой и с которым она легко может обмениваться, получая от него часть энергии и передавая ему энергию. Рассматривая подсистему в термостате в течение длительного срока, допустимо считать, что распределение энергии не зависит от времени. Термостат есть внешний фактор, наложенный на подсистему, и его подробное устройство интереса не представляет. Можно считать, как это часто делают, что для данной подсистемы остальные подсистемы, составляющие «окружение», представляют собой тот же термостат.

От одной подсистемы в термостате нетрудно перейти к множеству подобных подсистем, заключенных в такие же термостаты, и тогда получается статистический ансамбль подсистем (которые будем далее для краткости просто называть системами). Задача сводится к изучению равновесного распределения ансамбля систем в фазовом пространстве.

Так как в дальнейшем рассматриваются макроскопические системы, то их характеристики являются с точки зрения статистики средними из величин, относящихся к составляющим элементам. Зная микроскопическое строение системы, можно вывести средние величины, характеризующие макроскопические свойства, а также отклонения от средних (флуктуации). Выведенные средние являются средними по совокупности, т.е. усредненными по всем системам ансамбля, и они приписываются данной реальной системе.

7.10. Каноническое распределение по Гиббсу

Для вывода формулы канонического распределения систем в фазовом пространстве следует рассмотреть систему, состоящую из почти независимых подсистем, каждая из которых находится в термостате.

Число систем (подсистем) в элементе фазового объема дается выражением

$$dN = \rho d\Omega, \quad (7.69)$$

где ρ – плотность распределения систем или их число в единице фазового объема, т.е. вероятность состояния для системы равна

$$d\omega = \frac{dN}{N} = \chi d\Omega, \quad (7.70)$$

как было введено в разделе 7.6. Здесь χ – плотность вероятности, причем из условия нормировки

$$\int d\omega = \int \chi d\Omega = 1. \quad (7.71)$$

Для ансамбля слабозаимодействующих систем было предположено, что

$$E = E_1 + E_2 + \dots = \sum_k E_k. \quad (7.72)$$

С другой стороны, состояние всего ансамбля характеризуется вероятностью $d\omega$, равной вероятности сложного события, состоящего из совпадения «почти» независимых событий, когда отдельные системы обладают данными энергиями $E_1, E_2, \dots, E_k, \dots$, т.е.

$$d\omega = d\omega_1 d\omega_2 \dots d\omega_k. \quad (7.73)$$

Оба свойства ансамбля (7.72) и (7.73) будут удовлетворены, если для каждой системы ввести, как самое общее выражение для вероятности $d\omega_k$, экспоненциальную зависимость типа:

$$d\omega_k = \text{const} \cdot e^{aE_k} d\Omega_k, \quad (7.74)$$

где преэкспоненциальный множитель и константа a одинаковы для всех систем одной природы, составляющих данный ансамбль. Тогда из (7.73) и (7.74) имеем:

$$d\omega = d\omega_1 d\omega_2 \dots d\omega_k \dots = \text{const} \cdot e^{aE_1} \cdot e^{aE_2} \dots d\Omega_1 d\Omega_2 \dots \quad (7.75)$$

или

$$d\omega = \text{const} \cdot \exp\left(a \sum_k E_k\right) d\Omega = \text{const} \cdot \exp(aE) d\Omega, \quad (7.76)$$

где общий фазовый объем равен

$$d\Omega = d\Omega_1 d\Omega_2 \dots d\Omega_k \dots \quad (7.77)$$

В формуле (7.76) константа a не может быть положительной; в этом легко убедиться, учитывая, что при $a > 0$ функция $\exp(aE)$ непрерывно возрастала бы с увеличением E и тогда не было бы соблюдено условие нормировки, требующее, чтобы сумма вероятностей состояний для каждой системы не превосходила единицы. Поэтому полагаем:

$$a = -1/\theta, \quad (7.78)$$

где θ – положительная величина, которую Гиббс назвал модулем канонического распределения. Физический смысл этой величины будет выяснен позднее. Пока следует отметить, что принятие обратной константы $1/\theta$ является целесообразным потому, что в экспоненте показатель степени всегда должен быть безразмерным, а между тем в (7.76) в него входит размерная величина энергии. Для получения безразмерной величины показателя при любых единицах энергии необходимо ввести делитель с принятой размерностью энергии. Тогда (7.76) принимает вид

$$d\omega = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{E}{\theta}\right) d\Omega. \quad (7.79)$$

Константа в этом выражении легко определяется из условия нормирования (7.71):

$$\int d\omega = \text{const} \cdot \int \exp\left(-\frac{E}{\theta}\right) d\Omega = 1, \quad (7.80)$$

откуда

$$\text{const} = \frac{1}{\int \exp\left(-\frac{E}{\theta}\right) d\Omega} \quad (7.81)$$

Следовательно,

$$d\omega = \frac{\exp\left(-\frac{E}{\theta}\right) d\Omega}{\int \exp\left(-\frac{E}{\theta}\right) d\Omega} \quad (7.82)$$

Постоянная величина, входящая в знаменатель формулы (7.82), носит название интеграла состояний (или интеграла по состояниям):

$$Z = \int \exp\left(-\frac{E}{\theta}\right) d\Omega. \quad (7.83)$$

Она имеет весьма важное значение при решении задач статистики. Необходимо отметить, что в формуле (7.83) интегрирование ведется по всем переменным q_k и p_k , т.е.

$$Z = \int \exp\left(-\frac{E}{\theta}\right) d\Omega = \int \dots \int \exp\left(-\frac{E}{\theta}\right) dq_1 dq_2 \dots dp_1 dp_2 \dots \quad (7.84)$$

Следовательно, величина Z представляет определенный интеграл по всем состояниям и имеет конечное значение; она не зависит от избранного состояния ансамбля, а относится ко всему ансамблю. Поэтому для удобства расчетов можно положить:

$$Z = \exp\left(-\frac{\Psi}{\theta}\right), \quad (7.85)$$

где Ψ – постоянная, имеющая, как видно из (7.84), размерность энергии. Величина Ψ определена ниже, где будет показана допустимость обозначения (7.85). Вводя выражения (7.83) и (7.85) в формулу (7.82), находим:

$$d\omega = \exp\left(\frac{\Psi - E}{\theta}\right) d\Omega. \quad (7.86)$$

Сравнивая полученное соотношение с (7.70), находим формулу для плотности вероятности

$$\chi = \exp\frac{\Psi - E}{\theta}, \quad (7.87)$$

представляющую собой формулу Гиббса для канонического распределения систем в фазовом пространстве. Очевидно, число систем в единице объема фазового пространства легко найти из (7.33); оно равно

$$\rho = N \exp\frac{\Psi - E}{\theta}, \quad (7.88)$$

что позволяет вычислить количество систем ансамбля N_i , обладающих энергией E_i :

$$N_i = N\rho = N \exp\frac{\Psi - E_i}{\theta}. \quad (7.88 a)$$

Рассматривается случай, когда количество систем ансамбля L равно числу частиц N в системе. Равенство (7.88 a) в несколько ином виде было впервые получено Больцманом и носит название распределения Больцмана (см. раздел 7.14).

С помощью выведенных соотношений решаются многие задачи статистики и, прежде всего, важнейшая из них, состоящая, как было сказано выше, в распределении энергии в ансамбле из тождественных систем. Введя формулу (7.21), связывающую объем фазового пространства с энергией, в соотношение (7.86) для вероятности состояния с энергией от E до $E + dE$, находим:

$$d\omega = \exp\left(\frac{\Psi - E}{\theta}\right) \frac{d\Omega}{dE} dE. \quad (7.89)$$

Отсюда получается функция распределения энергии в ансамбле

$$\Psi = \exp\left(\frac{\Psi - E}{\theta}\right) \frac{d\Omega}{dE}. \quad (7.90)$$

При анализе формулы (7.90) необходимо отметить весьма характерную черту канонического распределения по энергиям для макроскопических систем. Можно показать, что функция распределения энергии Ψ в формуле (7.90) характеризуется очень острым максимумом, соответствующим некоторому значению энергии. Иначе говоря, для ансамбля из очень большого числа частей дисперсия энергии при каноническом распределении весьма мала, т.е. отклонение от величины энергии, соответствующей максимуму, ничтожно мало. Это очень важное свойство канонического распределения можно установить при анализе формулы (7.90), если обратить внимание на оба множителя в правой части, которые являются функциями энергии E . Первый множитель представляет собой монотонно убывающую функцию E (так как Ψ и θ – постоянные).

Второй множитель $\frac{\partial \Omega}{\partial E}$ весьма быстро возрастает с энергией, причем особенно резко увеличивается с увеличением числа частиц (систем) N ансамбля. Очевидно, произведение двух функций, зависящих от энергии, из которых одна монотонно убывает, тогда как другая чрезвычайно резко возрастает, неизбежно приводит к образованию очень острого максимума для величины E . Таким образом, согласно (7.90) вероятность $d\omega$ для систем обладать энергией как больше, так и меньше некоторой величины $E_{\text{макс}}$, соответствующей максимуму, ничтожно мала. Следовательно, отклонения от состояния с энергией $E_{\text{макс}}$ встречаются исключительно редко в системах из очень большого числа частиц.

7.11. Дисперсия и флуктуации. Теоремы о флуктуациях

В статистической физике важно уметь вычислять не только средние значения переменных, но также и их отклонения от средних величин.

Если A – некоторое значение переменной величины и $\langle A \rangle$ – ее среднее значение, то отклонение от среднего ΔA равно

$$\Delta A = A - \langle A \rangle. \quad (7.91)$$

Так как A меняется случайным образом, то ΔA может принимать вообще различные значения и может быть в одинаковой степени как положительным, так и отрицательным. Поэтому ясно, что среднее отклонение ΔA всегда равно нулю:

$$\langle \Delta A \rangle = 0. \quad (7.92)$$

Следовательно, эта величина не может быть мерой степени отклонения от среднего. Однако среднее квадратов отклонений, очевидно, не равно нулю, так как квадрат отклонения обязательно положителен, т.е.

$$\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle \neq 0. \quad (7.93)$$

Эта величина может быть мерой отклонения случайной величины от среднего значения и называется в статистике дисперсией, т.е.

$$\gamma = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle. \quad (7.94)$$

Очевидно,

$$\begin{aligned} \gamma &= \langle (\Delta A)^2 \rangle = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 - 2A\langle A \rangle + \langle A \rangle^2 \rangle = \\ &= \langle A^2 \rangle - 2\langle A \rangle \langle A \rangle + \langle A \rangle^2 = \langle A^2 \rangle - 2\langle A \rangle^2 + \langle A \rangle^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \end{aligned} \quad (7.95)$$

на основании теорем о средних величинах. Квадратный корень из среднего квадратичного отклонения $\sqrt{\langle (\Delta A)^2 \rangle}$ также является мерой степени отклонения от среднего значения и называется флуктуацией δ величины A :

$$\delta = \sqrt{\langle (\Delta A)^2 \rangle}. \quad (7.96)$$

Таким образом, флуктуация выражается соотношением

$$\delta = \sqrt{\langle (\Delta A)^2 \rangle} = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}, \quad (7.97)$$

т.е. она равна корню квадратному из разности среднего квадратов величины A и квадрата среднего значения той же величины. Отсюда

$$\delta = \sqrt{\gamma}. \quad (7.98)$$

Кроме того, можно показать, что дисперсия суммы двух независимых переменных величин A и B равна сумме их дисперсий. Действительно,

$$\langle [\Delta(A+B)]^2 \rangle = \langle (\Delta A + \Delta B)^2 \rangle = \langle (\Delta A)^2 \rangle + 2 \cdot \langle \Delta A \cdot \Delta B \rangle + \langle (\Delta B)^2 \rangle. \quad (7.99)$$

Но согласно теореме о среднем произведении двух величин имеем:

$$\langle \Delta A \cdot \Delta B \rangle = \langle \Delta A \rangle \cdot \langle \Delta B \rangle = 0, \quad (7.100)$$

так как среднее отклонение всегда равно нулю. Поэтому

$$\langle [\Delta(A+B)]^2 \rangle = \langle (\Delta A)^2 \rangle + \langle (\Delta B)^2 \rangle. \quad (7.101)$$

Докажем еще одно важное положение, касающееся флуктуаций. Как отмечалось в начале главы, в статистической физике приходится иметь дело с системами из очень большого числа частиц. Некоторые характеристики таких систем обладают свойством аддитивности. Так, в системе из очень большого числа независимых частиц энергия является величиной аддитивной, т.е. она обладает тем свойством, что полная энергия системы равна сумме энергий отдельных частей. Могут встречаться и другие величины, обладающие свойством аддитивности. Пусть M – аддитивная величина, т.е. для системы из N частиц

$$M = \sum_k M_k. \quad (7.102)$$

Этим же свойством обладает среднее значение величины M , т.е.

$$\langle M \rangle = \sum_k \langle M_k \rangle. \quad (7.103)$$

Найдем флуктуацию величины M . Обобщая предыдущую теорему о сумме дисперсий на N частиц, находим:

$$\langle (\Delta M)^2 \rangle = \sum_k^N \langle (\Delta M_k)^2 \rangle. \quad (7.104)$$

Но так как система состоит из одинаковых частиц, то, очевидно, что все средние квадратов отклонений одинаковы для всех частиц, значит:

$$\langle (\Delta M_1)^2 \rangle = \langle (\Delta M_2)^2 \rangle = \dots = \langle (\Delta M_k)^2 \rangle. \quad (7.105)$$

Тогда

$$\langle (\Delta M)^2 \rangle = N \cdot \langle (\Delta M_c)^2 \rangle, \quad (7.106)$$

т.е. среднее квадратичное отклонение пропорционально числу частиц в системе. Отсюда следует, что флуктуация величины M пропорциональна корню квадратному из числа частиц:

$$\delta = \sqrt{\langle (\Delta M)^2 \rangle} \sim \sqrt{N} \quad (7.107)$$

и, следовательно, возрастает с увеличением числа частиц в системе. Однако само по себе значение флуктуации еще не позволяет судить об удельном весе таких отклонений, происходящих в системе. Поэтому целесообразно ввести относительную флуктуацию, представляющую собой отношение величины флуктуации к среднему значению величины M , т.е.

$$K = \frac{\sqrt{\langle (\Delta M)^2 \rangle}}{\langle M \rangle}. \quad (7.108)$$

Легко видеть, что среднее значение величины M для системы пропорционально числу независимых частиц, т.е. $\langle M \rangle \sim N$, что дает

$$K \sim \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (7.109)$$

Отсюда приходим к важному выводу, что относительное значение флуктуации аддитивной величины в системе тем меньше, чем больше частиц в этой системе. Так, для макроскопического тела, когда $N \approx 10^{22} - 10^{24}$, имеем

$$K = 10^{-11} - 10^{-12} \text{ или } 10^{-9} - 10^{-10} \%.$$

Значение этого результата является чрезвычайно важным, так как отсюда следует, что для макроскопических систем в подавляющем большинстве случаев (практически всегда) наблюдаются средние значения аддитивных величин, например энергии, тогда как отклонения от этих значений чрезвычайно редки. Напротив, эти отклонения часто встречаются в системах из малого числа частиц.

Из формулы (7.109) видно, что для системы из большого числа частиц относительная флуктуация аддитивной величины M убывает обратно пропорционально \sqrt{N} . Для реальной макроскопической системы на предположении об аддитивности энергии основан весь вывод канонического распределения. Поэтому можно сказать, что для такого распределения относительная флуктуация энергии обратно пропорциональна квадратному корню из числа частиц и для макроскопических систем составляет ничтожную величину порядка $10^{-9} - 10^{-10} \%$. Это значит, что с вероятностью, исключительно близкой к достоверности, можно утверждать, что макроскопическая система, находящаяся в термостате, при равновесии будет обладать определенной энергией, отклонения от которой почти невозможны. Если вновь обратиться к схеме фазового пространства, вводя воображаемые системы, копирующие рассматриваемую реальную систему, то можно сказать, что подавляющее число систем находится при статистическом равновесии вблизи области пространства, соответствующей энергии $E_{\text{макс}}$ (рис. 7.5), и лишь ничтожное число систем лежит вне этого ограниченного объема, так что при очень большом числе частиц в каждой системе этими последними системами можно пренебречь. Можно также заметить, что согласно каноническому распределению реальная макроскопическая система при всех своих изменениях в условиях равновесия проводит больше всего времени в очень узкой области фазового пространства, редко от нее удаляясь. Этот окончательный итог наводит на мысль о практической непреложности второго начала термодинамики для макросистем. Причиной наблюдаемой неизбежности второго начала термодинамики является огромное число частиц в таких системах. Следовательно, вообще выводы статистики для макросистем являются вполне строгими, несмотря на случайность, лежащую в основе поведения отдельных частиц.

7.12. Микроканоническое распределение систем в фазовом пространстве

Допустим, что система находится в оболочке, где она полностью изолирована от внешней среды, и потому энергия ее при всех процессах остается постоянной.

Условимся называть распределение энергии для одной полностью изолированной системы микроканоническим распределением по фазам. Так как при этом распределении

$$E = \text{const}, \quad (7.110)$$

то, очевидно, в фазовом пространстве траектория системы лежит всеми точками на определенной гиперповерхности энергии, причем на ней же расположены траектории и всего ансамбля систем. Движение таких систем по поверхности энергии не может быть описано с помощью теоремы Лиувилля, так как последняя соблюдается только при объемном распределении систем. Однако если данная система состоит из большого числа частей, то, практически не нарушая условий микроканонического распределения, его можно заменить объемным распределением, удовлетворяющим следующим требованиям.

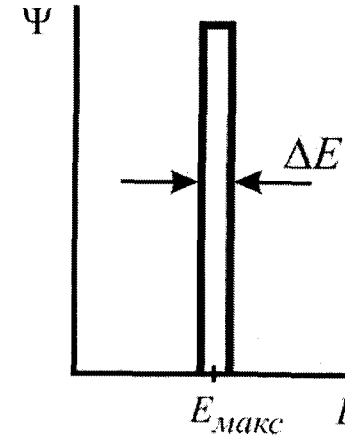


Рис. 7.5. Функция распределения по энергии для систем канонического ансамбля.

Пусть системы расположены в очень тонком слое фазового пространства, так что толщина слоя определяется небольшим отклонением от заданного постоянного значения. Тогда для такого слоистого распределения соблюдаются следующие условия:

- 1) при $E < E_0$ фазовая плотность $\rho = 0$;
- 2) при $E_0 + dE_0 \geq E \geq E_0$ фазовая плотность $\rho \neq 0$, причем $\rho = \rho_0 = \text{const}$;
- 3) при $E > E_0 + dE_0$ фазовая плотность $\rho = 0$.

Этим условиям соответствует такое распределение систем, когда плотность ρ_0 отлична от нуля только в слое, ограниченном весьма близкими друг к другу поверхностями энергий в интервале значений от E_0 до $E_0 + dE_0$. Всюду вне этого слоя $\rho = 0$. Задавая dE_0 сколь угодно малым, можно считать, что плотность систем в тонком слое всюду является постоянной. К такому объемному «тонкослойному» распределению вновь применима теорема Лиувилля, и все прежние возможности и упрощения, вытекающие отсюда, становятся законными. Число систем, лежащих в этом слое, можно поэтому выразить соотношением

$$N = \int_{E_0}^{E_0 + dE_0} \rho_0 d\Omega = \rho_0 \int_{E_0}^{E_0 + dE_0} d\Omega = \rho_0 \Omega_{E_0}, \quad (7.111)$$

так как ρ_0 постоянно. Этому скачкообразному тонкослойному распределению энергии соответствует на диаграмме (N, E) весьма узкий сильно вытянутый прямоугольник (рис.

7.6), горизонтальное основание которого равно ΔE_0 . Таким образом, микроканоническое распределение можно рассматривать как предел объемного распределения, когда $\Delta E_0 \rightarrow 0$. Целесообразно прерывистое слоистое распределение заменить непрерывным распределением, считая, что системы распределены по всему фазовому пространству, а не только в условно ограниченном слое. Для того чтобы распределение и при непрерывности расположения систем в пространстве являлось по-прежнему микроканоническим, необходимо выбрать такое объемное распределение, при котором дисперсия энергии была бы ничтожно малой. Как раз этому требованию удовлетворяет рассмотренное ранее каноническое распределение для макроскопических систем. При таком распределении средняя относительная флуктуация энергии чрезвычайно мала. Поэтому можно ступенчатое прерывистое распределение в слое, удовлетворяющее написанным выше условиям, заменить непрерывным каноническим распределением. Тогда на рис. 7.6 взамен прямоугольной фигуры получается непрерывная кривая с очень острым максимумом с двумя ниспадающими ветвями, асимптотически и очень быстро приближающимися к оси абсцисс. Иначе говоря, прерывистая функция заменяется непрерывной функцией, обладающей резким максимумом в очень узком интервале энергии. Можно доказать, что ошибка от такой замены при различных расчетах соответствует бесконечно малым высшим порядкам.

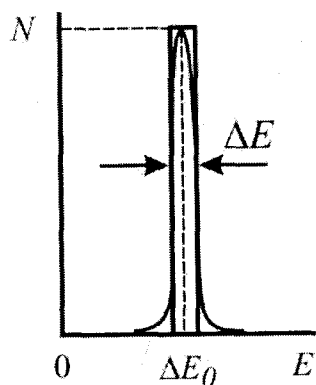


Рис. 7.6. Функция распределения по энергии для систем микроканонического ансамбля.

Таким образом, поверхностное распределение для систем, находящихся в изолирующей оболочке, сводится к пространственному распределению для подсистем в термостате при условии, что интервал изменений энергии dE_0 очень мал. Смысл такой операции состоит в возможности с помощью единого метода рассматривать как системы, находящиеся в термостате, т.е. обменивающиеся энергией с окружающей средой, так и изолированные системы. Для обоих случаев применимы формулы канонического распределения, откуда становится понятным применение термина «микроканоническое распределение» к случаю канонического распределения с исчезающе малой дисперсией энергии. Нужно, впрочем, иметь в виду, что реальные системы нельзя полностью отнести к какой-либо из двух указанных абстрактных схем. Это понятно, так как абсолютно изолирующих оболочек не существует в природе и обмен никогда полностью нельзя считать исключенным, поэтому такая абстракция является искусственной, хотя и методически полезна.

В связи с этим введение малой дисперсии энергии при замене поверхностного распределения на слоистое более соответствует реальным условиям и потому является вполне резонным. С другой стороны, нельзя реально сконструировать такой термостат, где обмен для системы осуществлялся бы в полной мере, т.е. чтобы система идеально

легко обменивалась бы энергией с окружающими ее телами, принадлежащими термостату. Следовательно, и распространенное на большой объем фазового пространства каноническое распределение тоже представляет собой некоторую идеализацию реальных условий.

Таким образом, поверхностное микроканоническое распределение можно свести к каноническому с очень малой дисперсией энергии. Можно поставить и обратную задачу, т.е. рассматривать каноническое объемное распределение как совокупность микроканонических распределений. В самом деле, если представить себе большой ансамбль систем состоящим из многих меньших ансамблей, то ясно, что для каждого из последних имеет место микроканоническое распределение с малой дисперсией энергии dE_0 . Этому соответствует множество тонких слоев в фазовом пространстве, близко примыкающих друг к другу. Следовательно, большой объемно-распределенный ансамбль состоит из примыкающих друг к другу микроканонически распределенных ансамблей с близкими энергиями E_1, E_2, \dots, E_k . В дальнейшем в основном будет использоваться каноническое распределение.

Вообще система в термостате и система в изолирующей оболочке не очень сильно отличаются друг от друга, когда эти системы состоят из очень большого числа частей. Тогда, с одной стороны, можно считать, что обмен на границе системы имеет место, но вследствие того, что он идет вблизи поверхности, его можно с некоторым приближением считать отсутствующим и рассматривать систему в течение малого промежутка времени как бы в изолирующей оболочке.

7.13. Статистическая температура и среднее значение энергии по статистическому ансамблю

7.13.1. Вводные замечания. С помощью обычной термодинамики удастся чисто феноменологически описать большую группу физико-химических процессов и установить важные закономерности, подтверждаемые на опыте. Метод термодинамических функций позволяет рассматривать сложные многофазные системы и приводит к законам гетерогенного равновесия. Однако существенным недостатком термодинамического метода является та особенность, что сама по себе термодинамика не в состоянии установить вид применяемых ею термодинамических функций. Являясь учением чисто эмпирическим, она должна подыскивать из опыта вид этих функций или использовать выводы других разделов теоретической физики. Кроме того, во многих уравнениях термодинамики встречаются различные константы, например термические коэффициенты, теплоемкости и т.д., зависящие от строения тех или иных веществ. Эти константы не могут быть раскрыты термодинамическим методом, так как в термодинамике строение вещества вообще не рассматривается. Большую роль в решении этих вопросов сыграла элементарная молекулярно-кинетическая теория, с помощью которой удалось объяснить ряд явлений, но эта теория относится почти исключительно к газам и она не в состоянии охватить всех вопросов термодинамики, по крайней мере, без введения каждый раз новых и новых искусственных гипотез. Единственно обоснованным подходом к термодинамическим вопросам является путь применения общих статистических методов, основанных, с одной стороны, на молекулярно-кинетических представлениях и опирающихся, с другой стороны, на общие принципы статистической физики. Отсюда следует, что обычная феноменологическая термодинамика должна быть дополнена статистикой. Синтез этих двух теорий и получил название статистической термодинамики.

Важнейшие задачи статистической термодинамики сводятся к следующему:

- 1) обосновать, исходя из представлений о строении вещества, статистическим путем важнейшие термодинамические понятия и величины, как-то: температуру, давление, энтропию, и вывести основные законы термодинамики;
- 2) вывести статистическим путем основные термодинамические функции; доказать справедливость важнейших уравнений термодинамики;
- 3) объяснить с помощью представлений о строении вещества известные свойства макроскопических систем в условиях равновесия и изучить зависимость этих свойств от температуры и внешних условий; дать вывод термодинамических констант.

Отсюда следует, что в статистике термодинамические представления заново формулируются и выясняется их сущность. Это не значит, что необходимо все термодинамические формулы выводить заново. Достаточно статистически вывести лишь важнейшие соотношения термодинамики, и именно те, из которых затем чисто термодинамическим путем возможно получить конкретные уравнения.

Переходя непосредственно к вопросам статистической термодинамики, прежде всего необходимо подчеркнуть, что, следуя Гиббсу, всюду далее будет использоваться каноническое распределение ансамблей. Гиббс показал, что некоторыми свойствами, присущими каноническому распределению, обладают также многие другие типы распределения, но они допустимы только при введении ряда ограничений в свойствах систем, в отношении ряда действующих сил и т.п. В частности, распределение с постоянной энергией требует идеальной и абсолютной изоляции системы. Напротив, каноническое распределение является наиболее простым видом распределения и его свойства соответствуют описанию макроскопических систем при наименьших ограничениях. В разделе 7.12 было показано, что и микроканоническое распределение можно легко свести к каноническому, если рассматривать системы с очень большим числом степеней свободы. Каноническое распределение наилучшим образом представляет основные термодинамические понятия. С его помощью в принципе могут быть описаны свойства систем как с очень большим числом частиц (степеней свободы), так и систем с относительно малым числом частиц. Отсюда следует, что статистическое описание охватывает большое число систем в равновесии и, следовательно, обладает большими возможностями. Таким образом, термодинамические понятия и величины являются более узкими, чем статистические, точнее говоря, статистическим величинам соответствуют определенные их термодинамические аналоги, которые будут рассмотрены ниже.

7.13.2. Статистическая температура. Температура – важнейшее понятие в термодинамике и представляет собой параметр состояния. Наиболее общим утверждением термодинамики при характеристике состояния какого-нибудь тела является указание, что это тело обладает некоторой температурой.

Признак температуры вводится вообще на основании свойств «соединения» и «разделения» в процессе обмена энергией, происходящем между отдельными телами. Если при соединении двух тел в одно путем соприкосновения поток энергии равен нулю, то считается, что температура обоих тел одинакова, и если тело было в тепловом равновесии до этого опыта, то последнее сохраняется и после опыта.

Введем статистический аналог температуры. Пусть система A принадлежит к ансамблю систем с m степенями свободы и находится в равновесии при каноническом распределении по фазам. Для нее согласно основной формуле (7.86) вероятность состояния равна

$$d\omega_A = \exp\left(\frac{\Psi_A - E_A}{\theta}\right) d\Omega_A, \quad (7.112)$$

где E_A – энергия системы A , причем

$$d\Omega_A = dq_1 dq_2 \dots dq_m dp_1 dp_2 \dots dp_m. \quad (7.113)$$

Другая система B пусть принадлежит к ансамблю систем с n степенями свободы и при равновесии с каноническим распределением для нее вероятность состояния равна

$$d\omega_B = \exp\left(\frac{\Psi_B - E_B}{\theta}\right) d\Omega_B, \quad (7.114)$$

где E_B – энергия системы B , и аналогично

$$d\Omega_B = dq_1 dq_2 \dots dq_n dp_1 dp_2 \dots dp_n. \quad (7.115)$$

Предположим, что модуль θ одинаков в том и другом ансамбле. Обе системы находятся в равновесии по определению канонического распределения. Соединим теперь обе системы A и B в одну систему C , которая будет обладать $f = m + n$ степенями свободы, и для нее вероятность состояния с энергией $E_A + E_B$ будет равна произведению вероятностей, так как обе системы независимы, т.е.

$$d\omega_{A+B} = d\omega_A d\omega_B = \exp\left[\frac{(\Psi_A + \Psi_B) - (E_A + E_B)}{\theta}\right] d\Omega_A d\Omega_B. \quad (7.116)$$

При рассмотрении комбинированного ансамбля систем C , в котором системы образуются сочетанием каждой системы A с B , из формулы (7.116) следует, что этот ансамбль тоже канонический. Это видно из выражения

$$d\omega_C = d\omega_A d\omega_B = \exp\left(\frac{\Psi_C - E_C}{\theta}\right) d\Omega_C, \quad (7.117)$$

где

$$\Psi_C = \Psi_A + \Psi_B; \quad E_C = E_A + E_B; \quad d\Omega_C = d\Omega_A d\Omega_B; \quad d\Omega_C = dq_1 dq_2 \dots dq_f dp_1 dp_2 \dots dp_f. \quad (7.118)$$

Следовательно, при соединении A с B равновесие не нарушится. Однако этот вывод еще мало дает полезного, так как до соединения системы никак не были связаны и после соединения их остались также несвязанными друг с другом. Введем поэтому некоторые силы взаимодействия A с B , выражаемые через потенциальную энергию взаимодействия E_{AB} , достаточно малую по сравнению с E_A и E_B . Величина энергии E_{AB} может рассматриваться весьма малой, так как поверхностная энергия всегда намного меньше объемной для достаточно больших размеров тел. Тогда, повторяя прежние рассуждения, находим следующее соотношение:

$$d\omega_C = \exp\left[\frac{\Psi - (E_A + E_B + E_{AB})}{\theta}\right] d\Omega_C, \quad (7.119)$$

которое является довольно точным при указанном ограничении для E_{AB} . Это выражение совпадает с (7.116), если считать, что $E_{AB} \rightarrow 0$ при учете $E_A + E_B \gg E_{AB}$. Таким образом,

при соприкосновении слабо взаимодействующих и бывших в равновесии систем с одинаковым модулем θ новая, объединенная система останется в равновесии.

Напротив, если взять системы A и B с разными модулями распределения θ_A и θ_B , то при соединении полученный ансамбль уже не будет каноническим, так как:

$$d\omega_C = \exp\left(\frac{\Psi_A - E_A}{\theta_A} + \frac{\Psi_B - E_B}{\theta_B}\right) d\Omega_A d\Omega_B. \quad (7.120)$$

Полученная система не будет находиться в равновесии, и в ней имеет место обмен энергии. В углубленных курсах статистической механики показано, что от системы с большим модулем энергии передается к системе с меньшим модулем, т.е. имеет место поток энергии. Передача энергии будет происходить до тех пор, пока не наступит выравнивание модулей, тогда комбинированный ансамбль станет каноническим и будет находиться в равновесии.

На основании этих соображений приходим к важному выводу, что модуль канонического распределения θ имеет все свойства, аналогичные свойствам абсолютной температуры, хотя и не равен ей. Действительно:

1) модуль θ всегда положителен, как видно из его определения, и в этом отношении он подобен абсолютной температуре;

2) при соприкосновении двух находящихся в равновесии систем с одинаковым модулем он сохраняется и после соприкосновения;

3) при соприкосновении бывших в равновесии систем с разными модулями ансамбль теряет свои канонические свойства, начинается переход части энергии от системы с большим модулем к системе с меньшим модулем.

Таковыми же свойствами обладает и абсолютная температура. Заметим еще, что θ есть однозначная функция состояния, как видно из определения самого канонического распределения по фазам, и относится ко всему данному ансамблю систем. Все в целом заставляет считать θ статистическим аналогом абсолютной температуры, и поэтому θ называют статистической температурой.

Дальнейшие исследования показывают (см. ниже), что модуль θ пропорционален абсолютной температуре:

$$\theta = k_B T, \quad (7.121)$$

причем коэффициентом пропорциональности служит универсальная постоянная Больцмана

$$k_B = 1,3808 \cdot 10^{-16} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}. \quad (7.122)$$

Ясно, что если система состоит из малого числа частиц, то понятие «температуры» становится неточным, а для одной частицы (молекулы) оно вообще неприменимо. Понятие температуры всегда подразумевает наличие системы, с очень большим числом степеней свободы, когда флуктуации энергии достаточно малы. Иначе нельзя было бы принять E_{AB} сколь угодно малым в сравнении с E_A и E_B при установлении первого признака температуры. Таким образом, в статистической термодинамике вводится модуль канонического распределения, который имеет своим аналогом абсолютную температуру и определяет собой распределение энергии в ансамбле систем.

7.13.3. Энергия системы. Дисперсия и флуктуация энергии. Энергия – важнейшая функция состояния термодинамической системы. В статистике величина E относится к отдельной системе, тогда как θ характерна для всего ансамбля. Поскольку ансамбль

систем представляет собой совокупность многих состояний данной системы, то, очевидно, статистическим аналогом термодинамического понятия полной внутренней энергии является теперь средняя энергия $\langle E \rangle$, взятая по всему ансамблю. Для макроскопических систем, которыми занимается термодинамика, флуктуация аддитивных величин ничтожно мала, поэтому средняя статистическая энергия $\langle E \rangle$ практически не отличается от своего термодинамического аналога.

Средняя энергия по всему ансамблю вычисляется обычным способом, применяемым для канонически распределенных ансамблей, т.е.

$$\langle E \rangle = \frac{\int E \exp\left(-\frac{E}{\theta}\right) d\Omega}{\int \exp\left(-\frac{E}{\theta}\right) d\Omega}. \quad (7.123)$$

Это выражение имеет важное значение, так как позволяет определить среднюю энергию различных систем.

Наряду с вычислением средней энергии важно найти также дисперсию энергии, т.е. меру отклонения от среднего или флуктуацию. Конечно, для изолированной системы флуктуация энергии всегда равна нулю, так как в этой системе величина энергии строго постоянна. Если система так или иначе взаимодействует с другими системами (со средой), то энергия ее флуктуирует и можно найти значения этих флуктуаций.

Дисперсия энергии может быть выражена общим соотношением (7.95)

$$\gamma = \langle \Delta E^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2. \quad (7.124)$$

Для нахождения $\langle E \rangle$ преобразуем общее выражение (7.123), для чего введем обозначение $x = 1/\theta$. Напишем тождество

$$\frac{d}{dx} \int \exp(-xE) d\Omega = - \int E \exp(-xE) d\Omega. \quad (7.125)$$

Используя обозначение (7.83) запишем (7.123) в виде

$$\langle E \rangle = - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial x} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial x}. \quad (7.126)$$

Возвращаясь от переменной x к переменной θ , имеем:

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial x} = \frac{\partial \ln Z}{\partial \theta} \frac{d\theta}{dx} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \theta} \theta^2. \quad (7.127)$$

Таким образом, $\langle E \rangle$ может быть представлено в виде

$$\langle E \rangle = \theta^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial \theta}. \quad (7.128)$$

Аналогично находим среднее квадрата энергии, полагая, согласно общему правилу нахождения средних значений,

$$\langle E^2 \rangle = \frac{\int E^2 \exp\left(-\frac{E}{\theta}\right) d\Omega}{\int \exp\left(-\frac{E}{\theta}\right) d\Omega}. \quad (7.129)$$

Дифференцированием (7.125) получим тождество

$$\frac{d^2}{dx^2} \int \exp(-xE) d\Omega = - \int E^2 \exp(-xE) d\Omega. \quad (7.130)$$

Вводя выражение (7.130) в (7.129) и используя обозначение Z , находим:

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial x^2}. \quad (7.131)$$

Подставляя (7.128) и (7.131) в выражение (7.124) для дисперсии энергии, имеем:

$$\langle \Delta E^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial x^2} - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial x} \right)^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial x^2} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)^2. \quad (7.132)$$

Напишем тождество:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial x} \right) = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial x^2} + \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right) \left(-\frac{1}{Z^2} \right). \quad (7.133)$$

Вводя его в предыдущее выражение и воспользовавшись формулой (7.126), находим:

$$\langle E^2 \rangle = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial x} \right) = - \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial x}. \quad (7.134)$$

Переходя вновь к переменной θ от x , получаем:

$$\langle E^2 \rangle = - \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial x} = - \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial x} = \theta^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \theta} = k_B T^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \frac{dT}{d\theta} = k_B T^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}, \quad (7.135)$$

где положено $\theta = k_B T$. В выражение для $\langle \Delta E^2 \rangle$ входит производная, которая для системы с постоянным объемом представляет собой теплоемкость, т.е.

$$C_V = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V \quad (7.136)$$

(имеется в виду, конечно, средняя теплоемкость системы). Подставляя это выражение в формулу для $\langle \Delta E^2 \rangle$, находим:

$$\langle \Delta E^2 \rangle = k_B T^2 C_V. \quad (7.137)$$

Отсюда выражение для флуктуации энергии принимает вид

$$\delta = \sqrt{\langle \Delta E^2 \rangle} = \sqrt{k_B C_V} T. \quad (7.138)$$

С повышением температуры флуктуация энергии возрастает, что легко понять, так как температура отражает собой движение частиц. Кроме того, ввиду малости k_B флуктуация для макроскопических систем ничтожно мала.

7.14. Вывод основных термодинамических соотношений из формулы канонического распределения Гиббса

7.14.1. Внешние и внутренние параметры. Работа. Для описания свойств какой-нибудь системы необходимо характеризовать внутреннее состояние самой системы, а также внешние условия, в которых она находится. В соответствии с этим в термодинамике различают два рода параметров состояния – внутренние и внешние. Это различие необходимо вводить также и в статистической термодинамике. Внутренние параметры представляют собой величины, относящиеся к самой изучаемой системе; они зависят от обобщенных координат и импульсов частиц, образующих систему, которые сами также являются внутренними параметрами. Плотность тела, поскольку она зависит от расположения частиц, есть внутренний параметр. Концентрация раствора также является внутренним параметром. Сюда же следует отнести и давление газа на стенку сосуда, так как оно зависит от импульсов молекул. Электрический момент всего тела, который связан с дипольными моментами отдельных молекул, также относится к внутренним параметрам. То же следует сказать и о магнитном моменте. Наконец, степень диссоциации есть внутренний параметр, так как она зависит от свойств молекул, концентрации и т.п. Внешними параметрами называют обобщенные координаты внешних тел, окружающих данную систему и не принадлежащих к рассматриваемой системе. Любые функции этих параметров также называют внешними по отношению к данной системе.

Внешние параметры характеризуют собой воздействие на изучаемую систему извне, со стороны других тел, и определяют собой внешние силы, т.е. силы со стороны частиц или тел, не относящихся к рассматриваемой системе. Ясно, что вообще внутренние параметры могут зависеть от внешних. Соответственно этому определению объем газа является внешним параметром, так как он определяется координатами, т.е. расположением ограничивающих стенок сосуда. Объем газа есть, следовательно, внешнее условие, наложенное на рассматриваемую систему, т.е. на газ. Давление, извне производимое на газ или на какое-либо другое тело, есть также внешний параметр. К этому же роду параметров следует отнести напряженности внешних электрических или магнитных полей, силу тяжести и т.п.

Температура во всех случаях является важнейшим параметром состояния, стоящим отдельно, так как она зависит и от свойств самой системы и от свойств внешних тел.

Пусть a_1, a_2, \dots, a_k – какие-либо внешние параметры. Когда в системе достигнуто равновесие с окружающими телами, то различные внутренние параметры b_1, b_2, \dots, b_k являются функциями внешних параметров и температуры, соответственно чему какой-либо внутренний параметр b_k может быть представлен в виде

$$b_k = \Phi(a_1, a_2, \dots, a_k, T). \quad (7.139)$$

Энергия системы E зависит от обобщенных координат и импульсов частиц системы, т.е.

$$E = E(q_1, q_2, \dots, p_1, p_2, \dots). \quad (7.140)$$

Эта величина может быть представлена как сумма кинетической и потенциальной энергий:

$$E = E_{кин} + E_{пот}. \quad (7.141)$$

При этом кинетическая энергия зависит от обобщенных импульсов p_1, p_2, \dots, p_k частей системы, тогда как потенциальная энергия – функция обобщенных координат q_1, q_2, \dots, q_k . Однако при внешнем воздействии на изучаемую нами систему ее потенциальная энергия зависит не только от внутренних параметров, но изменяется также в зависимости от внешних параметров за счет действия внешних сил, так что

$$E_{пот} = (q_1, q_2, \dots, q_k, a_1, a_2, \dots, a_k). \quad (7.142)$$

Следовательно, полная энергия вообще зависит как от внешних, так и от внутренних параметров, т.е.

$$E = (q_1, q_2, \dots, q_k, p_1, p_2, \dots, p_k, a_1, a_2, \dots, a_k). \quad (7.143)$$

В условиях равновесия внутренние параметры зависят от внешних и от температуры (или модуля распределения), так что

$$E = (a_1, a_2, \dots, a_k, T). \quad (7.144)$$

Зависимость потенциальной энергии от внешних параметров обуславливает появление внешних сил, с которыми данная система действует на окружающие тела или последние действуют на систему. Для консервативной системы внешние силы A_1, A_2, \dots, A_k можно представить через производные потенциальной энергии по соответствующим параметрам или через производные полной энергии, т.е.

$$A_1 = -\frac{\partial E_{пот}}{\partial a_1} = -\frac{\partial E}{\partial a_1}; \quad A_2 = -\frac{\partial E_{пот}}{\partial a_2} = -\frac{\partial E}{\partial a_2};$$

$$A_k = -\frac{\partial E_{пот}}{\partial a_k} = -\frac{\partial E}{\partial a_k}. \quad (7.145)$$

С изменением параметров a_k на $a_k + da_k$ эти силы совершают работу:

$$dW = -\sum_k A_k da_k. \quad (7.146)$$

В макроскопических системах, состоящих из огромного числа частиц, действующая внешняя сила является средней величиной, взятой по всему каноническому ансамблю, так как отдельные силы неразличимы, т.е.

$$\langle A_k \rangle = \int A_k \exp\left(\frac{\Psi - E}{\theta}\right) d\Omega = -\int \frac{\partial E}{\partial a_k} \exp\left(\frac{\Psi - E}{\theta}\right) d\Omega. \quad (7.147)$$

Это выражение легко упрощается, если учесть, что функция Ψ , введенная ранее, является функцией внешних параметров, как следует из ее определения через энергию системы

$$\exp\left(-\frac{\Psi}{\theta}\right) = \int \exp\left(-\frac{E}{\theta}\right) d\Omega, \quad (7.148)$$

которое вытекает из условия нормировки:

$$\int \exp\left(\frac{\Psi - E}{\theta}\right) d\Omega = 1. \quad (7.149)$$

Следовательно, Ψ не зависит от p и q .

Дифференцируя это выражение по произвольному внешнему параметру, имеем:

$$\frac{1}{\theta} \int \frac{\partial \Psi}{\partial a_k} \exp\left(\frac{\Psi - E}{\theta}\right) d\Omega - \frac{1}{\theta} \int \frac{\partial E}{\partial a_k} \exp\left(\frac{\Psi - E}{\theta}\right) d\Omega = 0. \quad (7.150)$$

Так как из определения Ψ следует, что оно не зависит от координат и импульсов, то при интегрировании по всему фазовому объему эта величина является постоянной. Поэтому равенство (7.150) после сокращения на θ принимает вид

$$\frac{\partial \Psi}{\partial a_k} \int \exp\left(\frac{\Psi - E}{\theta}\right) d\Omega = \int \frac{\partial E}{\partial a_k} \exp\left(\frac{\Psi - E}{\theta}\right) d\Omega, \quad (7.151)$$

или

$$\frac{\partial \Psi}{\partial a_k} = \int \frac{\partial E}{\partial a_k} \exp\left(\frac{\Psi - E}{\theta}\right) d\Omega. \quad (7.152)$$

Вводя это выражение в уравнение (7.147), получаем:

$$\langle A_k \rangle = -\frac{\partial \Psi}{\partial a_k}. \quad (7.153)$$

7.14.2. Вывод основного уравнения термодинамики. Энтропия и свободная энергия. Основным уравнением феноменологической термодинамики является равенство, объединяющее первое и второе начала и имеющее вид

$$dE = TdS - \sum_k A_k da_k, \quad (7.154)$$

или

$$TdS = dE + \sum_k A_k da_k. \quad (7.154 a)$$

Здесь dE – изменение внутренней энергии системы, TdS – количество сообщенной теплоты, выраженное через приращение энтропии, и $\sum_k A_k da_k$ – сумма внешних работ, совершаемых системой при изменении внешних параметров. Когда внешним параметром является, например, объем, а A_k – давление, то $A_k da_k$ есть работа расширения.

Поставим теперь принципиально важную задачу – вывести основное уравнение термодинамики статистическим путем, опираясь на представления о каноническом распределении и методе Гиббса. В случае статистического равновесия

$$\exp\left(-\frac{\Psi}{\theta}\right) = \int \exp\left(-\frac{E}{\theta}\right) d\Omega. \quad (7.155)$$

Здесь, по определению, функция ψ общая для всего ансамбля, т.е. она не зависит от координат и импульсов, но может зависеть от θ . Энергия системы E при равновесии зависит от внешних параметров (и статистической температуры θ). Дифференцируя левую и правую части равенства (7.155), получим:

$$\frac{d}{d\theta} \exp\left(-\frac{\psi}{\theta}\right) d\theta = \frac{-\theta \frac{d\psi}{d\theta} + \psi \frac{d\theta}{d\theta}}{\theta^2} \exp\left(-\frac{\psi}{\theta}\right) d\theta = \exp\left(-\frac{\psi}{\theta}\right) \left(-\frac{1}{\theta} \frac{d\psi}{d\theta} d\theta + \frac{\psi}{\theta^2} d\theta\right). \quad (7.156)$$

Введем обозначение

$$\Phi = \int \exp\left(-\frac{E}{\theta}\right) d\Omega. \quad (7.157)$$

Тогда, очевидно,

$$d\Phi = \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} + \sum_k \frac{\partial \Phi}{\partial a_k} da_k. \quad (7.158)$$

Следовательно,

$$d\Phi = d \int \exp\left(-\frac{E}{\theta}\right) d\Omega = \frac{1}{\theta^2} d\theta \int E \exp\left(-\frac{E}{\theta}\right) d\Omega - \frac{1}{\theta} \sum_k da_k \int \frac{\partial E}{\partial a_k} \exp\left(-\frac{E}{\theta}\right) d\Omega. \quad (7.159)$$

Приравнявая правые части (7.156) и (7.159), как дифференциалы равенства (7.155), имеем:

$$\exp\left(-\frac{\psi}{\theta}\right) \left(-\frac{1}{\theta} d\psi + \frac{\psi}{\theta^2} d\theta\right) = \frac{1}{\theta^2} d\theta \int E \exp\left(-\frac{E}{\theta}\right) d\Omega - \frac{1}{\theta} \sum_k da_k \int \frac{\partial E}{\partial a_k} \exp\left(-\frac{E}{\theta}\right) d\Omega. \quad (7.160)$$

Умножим обе части этого равенства на $\theta \exp \frac{\psi}{\theta}$ и учтем, что $A_k = -\frac{\partial E_{nom}}{\partial a_k} = -\frac{\partial E}{\partial a_k}$ по определению (7.145). Тогда формула (7.160) примет вид

$$-d\psi + \frac{\psi}{\theta} d\theta = \frac{1}{\theta} d\theta \int E \exp\left(-\frac{\psi - E}{\theta}\right) d\Omega + \sum_k da_k \int A_k \exp\left(-\frac{\psi - E}{\theta}\right) d\Omega. \quad (7.161)$$

Очевидно, интегралы, входящие в это равенство, представляют собой средние:

$$\langle E \rangle = \int E \exp\left(-\frac{\psi - E}{\theta}\right) d\Omega; \quad \langle A_k \rangle = \int A_k \exp\left(-\frac{\psi - E}{\theta}\right) d\Omega. \quad (7.162)$$

Поэтому формула (7.161) может быть представлена в виде

$$-d\psi + \frac{\psi}{\theta} d\theta = \frac{1}{\theta} \langle E \rangle d\theta + \sum_k \langle A_k \rangle da_k. \quad (7.163)$$

Показатель в функции канонического распределения обозначим через η , т.е.

$$\eta = \frac{\psi - E}{\theta}. \quad (7.164)$$

Среднее значение этой величины, взятое для всего ансамбля систем, равно

$$\langle \eta \rangle = \frac{\psi - \langle E \rangle}{\theta}. \quad (7.165)$$

так как ψ и θ одинаковы для всех систем ансамбля, т.е. при усреднении η усредняется только энергия.

Из уравнения (7.163) следует:

$$-d\psi + \frac{\psi - \langle E \rangle}{\theta} d\theta = \sum_k \langle A_k \rangle da_k \quad (7.166)$$

или

$$-d\psi + \langle \eta \rangle d\theta = \sum_k \langle A_k \rangle da_k. \quad (7.166 a)$$

Но на основании (7.165) имеем:

$$\langle \eta \rangle \theta = \psi - \langle E \rangle, \quad (7.167)$$

так что

$$\langle \eta \rangle d\theta + \theta d\langle \eta \rangle = d\psi - d\langle E \rangle, \quad (7.168)$$

откуда

$$d\psi = \langle \eta \rangle d\theta + \theta d\langle \eta \rangle + d\langle E \rangle. \quad (7.169)$$

Исключая $d\psi$ из уравнения (7.166 a) с помощью (7.169), находим:

$$-\theta d\langle \eta \rangle - d\langle E \rangle = \sum_k \langle A_k \rangle da_k, \quad (7.170)$$

откуда

$$d\langle E \rangle = -\theta d\langle \eta \rangle - \sum_k \langle A_k \rangle da_k \quad (7.171)$$

или

$$-\theta d\langle \eta \rangle = d\langle E \rangle + \sum_k \langle A_k \rangle da_k. \quad (7.171 a)$$

Сравнивая формулу (7.171 a) с основным уравнением (7.154 a)

$$TdS = dE + \sum_k A_k da_k,$$

выведенным в обычной термодинамике, видим, что правые части этих равенств аналогичны друг другу, так как в обоих равенствах справа стоит сумма приращения внутренней энергии системы и всех внешних элементарных работ системы. Однако статистика уточняет понятие энергии, вводя вместо функции E среднюю величину энергии системы $\langle E \rangle$, хотя для макросистем оба значения практически совпадают. Далее,

взамен внешних сил термодинамики в статистике вводятся также средние силы $\langle A_k \rangle$. Аналогия правых частей обоих уравнений заставляет искать аналогии и левых их частей. Видно, что взамен абсолютной температуры T в статистическое уравнение входит статистическая температура θ , которая, как и T , положительна. Получить полную аналогию обоих равенств можно, предположив, что дифференциал $-d\langle \eta \rangle$ является аналогом дифференциала энтропии dS . Отсюда следует, что средняя величина $\langle \eta \rangle$, взятая со знаком минус и определяемая формулой (7.165), представляет собой статистическую энтропию:

$$\langle \sigma \rangle = -\langle \eta \rangle = \frac{\langle E \rangle - \psi}{\theta}. \quad (7.172)$$

Кроме того, из уравнения (7.172) непосредственно следует:

$$\psi = \langle E \rangle - \theta \langle \sigma \rangle, \quad (7.173)$$

что можно рассматривать как новое определение уже известной функции ψ . Действительно, сравнивая равенство (7.173) с известным термодинамическим уравнением

$$F = E - TS, \quad (7.174)$$

где F – свободная энергия, E – полная энергия, видим, что оба равенства вполне аналогичны друг другу. В равенстве (7.173) $\langle E \rangle$ аналогично E в (7.174), $\langle \sigma \rangle$ соответствует энтропии S , а θ есть статистическая температура соответственно температуре T . Это позволяет прийти к выводу, что

$$\psi = F, \quad (7.175)$$

т.е. ψ есть свободная энергия ансамбля систем, равная сумме свободных энергий каждой из подсистем ансамбля.

Кроме того, сравнение (7.173) и (7.174) дает возможность найти соотношение между S и σ . Так как $\theta = k_B T$, то, очевидно,

$$\langle \sigma \rangle = \frac{S}{k_B}. \quad (7.176)$$

Сравним теперь размерности важнейших величин, которые используются в термодинамике и статистической механике. Как видно из уравнений (7.173) – (7.176), в термодинамике:

$$[E] = \text{Дж}; [F] = \text{Дж}; [T] = \text{Кельвин} (K^{-1}); [S] = \text{Дж} \cdot K^{-1};$$

в статистике:

$$[\langle E \rangle] = \text{Дж}; [\psi] = \text{Дж}; [\theta] = \text{Дж}; [\langle \sigma \rangle] = (\text{безразмерная}).$$

Следовательно, в статистике энтропия описывается безразмерной величиной, как и следовало ожидать, поскольку энтропия связана с вероятностью состояния и, кроме того, эта величина является всегда безразмерным показателем степени в формуле канонического распределения.

Полученные результаты являются принципиально важными. В самом деле, исходя из представлений о корпускулярном строении макроскопической системы в равновесии и применяя к ней статистический метод, получено основное уравнение термодинамики, содержащее в объединенном виде первое и второе начала. Этим окончательно подводится статистическая база под основные законы термодинамики. Кроме того, найдены статистические аналоги важнейших термодинамических функций состояния – энтропии, внутренней энергии и свободной энергии системы. Таким образом, статистика дает возможность вычислять термодинамические функции, зная структуру системы; этой возможностью обычная термодинамика не обладает.

Выведенные общие соотношения были получены без каких-либо частных гипотез о структуре частиц, составляющих систему, об особенностях сил взаимодействия между частицами, а также внешних сил и т.д. Благодаря этому выводы статистики имеют общее значение и допускают разнообразные приложения, а не ограничиваются одними идеальными газами, как выводы элементарной молекулярной теории. Единственное допущение, которое вводится в статистической термодинамике, состоит в утверждении, что система подчиняется механическим уравнениям Гамильтона.

7.14.3. Свободная энергия. Интеграл состояний. Уравнение Гиббса – Гельмгольца. Остановимся несколько подробнее на свойствах свободной энергии, вытекающих из ее определения в статистике Гиббса. Выше было показано, что свободная энергия ψ есть функция состояния, относящаяся ко всему ансамблю систем; она может зависеть от статистической температуры θ и от внешних параметров, поскольку при равновесии последние определяют собой потенциальную энергию системы.

Свободная энергия весьма просто связана с интегралом состояний. В самом деле, так как

$$\int \exp\left(\frac{\psi - E}{\theta}\right) d\Omega = 1,$$

то отсюда, как ранее показано,

$$\exp\left(-\frac{\psi}{\theta}\right) = \int \exp\left(-\frac{E}{\theta}\right) d\Omega.$$

Логарифмируя это выражение, получаем:

$$\psi = -\theta \cdot \ln \int \exp\left(-\frac{E}{\theta}\right) d\Omega = -\theta \cdot \ln Z. \quad (7.177)$$

Величина Z может быть представлена иначе. Если фазовый объем выражается как функция энергии, то тогда интеграл состояний может быть записан в виде

$$Z = \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{E}{\theta}\right) \frac{\partial \Omega}{\partial E} dE. \quad (7.178)$$

Величину интеграла состояний вообще следует разделить на $N!$ При постоянном числе частиц системы N это несущественно и потому часто деления на $N!$ не производят. Вопрос о физических обоснованиях такого деления неоднократно обсуждался в классической статистике, но так и остался в ее пределах нерешенным. Только квантовая механика дает возможность физически обосновать необходимость деления на $N!$, исходя из принципа неразличимости микрочастиц (см. главу 8). Поэтому в (7.178) положим:

$$Z = \frac{1}{N!} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{E}{\theta}\right) \frac{\partial \Omega}{\partial E} dE. \quad (7.179)$$

Все полученные выражения Z весьма важны в приложениях статистической термодинамики, так как они позволяют с помощью свободной энергии вывести уравнения состояния и основные термодинамические функции.

Рассматривая свободную энергию ψ как функцию статистической температуры θ и внешних параметров a_k , можно полный дифференциал этой функции представить в виде

$$d\psi = \frac{\partial \psi}{\partial \theta} d\theta + \frac{\partial \psi}{\partial a_1} da_1 + \frac{\partial \psi}{\partial a_2} da_2 + \dots = \frac{\partial \psi}{\partial \theta} d\theta + \sum_k \frac{\partial \psi}{\partial a_k} da_k. \quad (7.180)$$

Значение частной производной $\frac{\partial \psi}{\partial \theta}$ легко может быть найдено из основного уравнения, определяющего функцию ψ (7.173), согласно которому имеем:

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial \theta}\right)_{(E)} = -\langle \sigma \rangle. \quad (7.181)$$

Это свойство хорошо известно из термодинамики, где показано, что для свободной энергии F справедливо равенство $F = E - TS$, откуда

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_E = -S. \quad (7.182)$$

Равенство (7.182) легко получается из (7.181) при учете, что $\langle \sigma \rangle = S/k_B$ и $\theta = k_B T$; а также, что $E \rightarrow \langle E \rangle$.

Значение частных производных $\frac{\partial \psi}{\partial a_1}$, $\frac{\partial \psi}{\partial a_2}$, ..., или вообще $\frac{\partial \psi}{\partial a_k}$ вычисляются по формуле (7.153), согласно которой имеем:

$$\frac{\partial \psi}{\partial a_k} = -\langle A_k \rangle,$$

т.е. частная производная от ψ по какому-либо внешнему параметру a_k при постоянном θ равна взятой со знаком минус соответствующей внешней силе A_k . Это свойство также хорошо известно из термодинамики. Возьмем, например, в качестве единственного внешнего параметра объем тела $V = a_k$, что дает

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = p. \quad (7.183)$$

Эта формула вполне аналогична уравнению (7.153). Здесь роль внешней силы играет давление, вызывающее изменение объема. С точки зрения статистики давление p представляет собой среднюю внешнюю силу $\langle A_k \rangle$, приложенную к системе.

Итак, статистическим путем выведены все основные свойства свободной энергии и показано, что ее следует рассматривать как функцию температуры θ и внешних параметров a_k . В этом случае частные производные приобретают наиболее простой смысл.

Покажем наконец, что из уравнений статистики следует хорошо известное термодинамическое уравнение Гиббса – Гельмгольца. Легко видеть, что оно, во-первых, непосредственно вытекает из основной формулы (7.173), если принять во внимание (7.181). Кроме того, это уравнение можно получить через интеграл состояний. В самом деле, при определении средней энергии показано (7.128), что

$$\langle E \rangle = \theta^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial \theta}.$$

Из формулы (7.177) следует, что

$$\ln Z = -\frac{\psi}{\theta}.$$

Подставляя это выражение в формулу для $\langle E \rangle$ и дифференцируя, находим:

$$\langle E \rangle = \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \left(-\frac{\psi}{\theta}\right) = \theta^2 \frac{\psi - \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta}}{\theta^2} = \psi - \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta}$$

или

$$\psi = \langle E \rangle + \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta}. \quad (7.184)$$

Это уравнение является статистическим аналогом уравнения Гиббса – Гельмгольца:

$$F = E + T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V.$$

В частном случае, когда ψ не зависит от температуры, из (7.184) находим:

$$\psi = \langle E \rangle,$$

т.е. свободная энергия равна средней энергии системы.

Методом, изложенным в этом подразделе, можно вывести и другие основные термодинамические функции и определить их свойства. Этот анализ был проведен Гиббсом, и в согласии с термодинамикой им были найдены свойства термодинамического потенциала и энтальпии.

7.15. Классическая статистика идеального газа

7.15.1. Плотность распределения вероятностей состояний в μ -пространстве. В подразделе 7.8.1 дано определение одноатомного идеального газа, введены и описаны μ - и Γ -пространства. Так как в идеальном газе отдельные молекулы можно рассматривать как квазинезависимые системы, имеются основания назвать идеальный газ ансамблем частиц и ввести плотность распределений вероятностей состояний для отдельной частицы

(плотность распределений в μ -пространстве). При таком подходе системой является одна частица, а все окружающие частицы составляют для нее термостат, с которым данная частица обменивается энергией.

Когда газ находится в термостате в условиях термодинамического равновесия при постоянной температуре, то следует ожидать в среднем равномерного распределения молекул в объеме трехмерного пространства, занимаемом газом. Применяя к этому случаю статистический метод Гиббса, следует рассматривать газ как статистический ансамбль, подчиняющийся каноническому распределению, причем все молекулы, как составляющие ансамбля, равноценны. Вероятность для системы находиться в фазовом объеме $d\gamma$ или иметь энергию в интервале от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$ при статистическом равновесии выражается общим соотношением типа (7.82), в котором элемент объема $d\Omega$ в Γ -пространстве заменяется на элемент объема $d\gamma$ в μ -пространстве, т.е.

$$d\omega = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{\theta}\right) d\gamma}{\int \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\theta}\right) d\gamma}, \quad (7.185)$$

где интеграл берется по всему фазовому μ -пространству. В рассматриваемом случае с учетом (7.33) эта формула принимает вид

$$d\omega = \frac{\exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m\theta}\right) d\gamma_V d\gamma_p}{\int_V \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m\theta}\right) d\gamma_V d\gamma_p}. \quad (7.186)$$

В числителе и знаменателе последнего выражения отсутствуют функции координат, поэтому величины, зависящие от объема, могут быть вынесены из под знака интегрирования в виде отдельных множителей. Кроме того, можно использовать свойства показательной функции, и тогда формула (7.186) может быть представлена в виде

$$d\omega = \frac{d\gamma_V}{V} \cdot \frac{e^{-\frac{p_x^2}{2m\theta}} \cdot dp_x \cdot e^{-\frac{p_y^2}{2m\theta}} \cdot dp_y \cdot e^{-\frac{p_z^2}{2m\theta}} \cdot dp_z}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2m\theta}} dp_x \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2m\theta}} dp_y \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2m\theta}} dp_z}. \quad (7.187)$$

Выделенный здесь множитель $d\gamma_V/V = d\omega_V$ представляет собой вероятность для молекулы, находящейся в объеме газа V , попасть в небольшой объем $d\gamma_V$. То обстоятельство, что эта вероятность совершенно не зависит от энергии молекулы, т.е. она одна и та же для всех молекул, дает возможность прийти далее к выводу о равномерном распределении молекул в пространстве, занимаемом газом.

В формулу (7.187) входят соотношения одинакового типа, соответствующие отдельным компонентам импульса. Очевидно, эти соотношения в виде множителя представляют собой вероятности того, что значения компонентов импульса молекулы лежат соответственно в интервалах p_x , $p_x + dp_x$ и т.д. Таким образом:

$$d\omega = d\omega_V \cdot d\omega(p_x) d\omega(p_y) d\omega(p_z). \quad (7.188)$$

Так как в (7.188) имеет место умножение вероятностей, то очевиден вывод о независимости значений компонентов импульсов вдоль осей x , y , z . Рассмотрим одно из подобных выражений, например,

$$d\omega(p_x) = \frac{e^{-\frac{p_x^2}{2m\theta}} \cdot dp_x}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2m\theta}} \cdot dp_x}. \quad (7.189)$$

Интегрирование проводится по всем значениям p_x от $-\infty$ до $+\infty$.

Для поступательного движения молекулы $p_x = mv_x$, где v_x – проекция скорости на ось x ; тогда

$$d\omega(v_x) = \frac{e^{-\frac{mv_x^2}{2\theta}} \cdot dv_x}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2\theta}} \cdot dv_x}. \quad (7.190)$$

Знаменателем этой формулы является известный интеграл Пуассона типа I_0 . Учитывая его значение, находим:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2\theta}} \cdot dv_x = \sqrt{\frac{2\pi\theta}{m}}. \quad (7.191)$$

Подставив это выражение в формулу (7.190), получим известное из кинетической теории газов максвелловское распределение компонентов скоростей молекул:

$$d\omega(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi\theta}} \cdot e^{-\frac{mv_x^2}{2\theta}} \cdot dv_x. \quad (7.192)$$

Полная тождественность формулы (7.190) максвелловскому распределению получается в предположении, что модуль канонического распределения θ равен

$$\theta = k_B T, \quad (7.193)$$

где k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. В дальнейшем будет показано, что формула (7.193) является универсальной и имеет место также в квантовой статистике.

Подставляя (7.193) в (7.192), получим окончательное выражение для вероятности того, что составляющая скорости молекулы вдоль оси x имеет значение в интервале от v_x до $v_x + dv_x$:

$$d\omega(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x. \quad (7.194)$$

Из (7.188) следует, что вероятность для молекулы независимо от положения в реальном пространстве иметь компоненты скорости одновременно в интервалах dv_x, dv_y, dv_z равна

$$d\omega(v_x, v_y, v_z) = \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^3} \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}\right) dv_x dv_y dv_z, \quad (7.195)$$

а функция распределения по соответствующим компонентам скорости имеет вид

$$\rho(v_x, v_y, v_z) = \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^3} \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}\right). \quad (7.196)$$

Отметим (и это является весьма существенным замечанием), что в любой реальной системе (газ, жидкость, адсорбционный слой) распределение по скоростям центров масс (инерции) молекул представляет собой распределение Максвелла. Такой результат объясняется тем, что в выражении для энергии системы всегда выделяются слагаемые $p_{\alpha k}^2 / 2m_k$ (k – номер частицы; $\alpha = x, y, z$) и оно может быть представлено в форме (7.47).

Распределение по составляющим скорости имеет вид нормального распределения:

$$\rho(v_\alpha) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{mv_\alpha^2}{2k_B T}\right), \quad (\alpha = x, y, z). \quad (7.197)$$

Функция $\rho(v_\alpha)$ четная: $\rho(v_\alpha) = \rho(-v_\alpha)$ и имеет максимум при $v_\alpha = 0$, причем

$$\rho(0) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{1}{2}}; \quad (7.198)$$

с повышением температуры высота максимума понижается. При $v_\alpha \rightarrow \pm\infty$ соответствующая кривая $\rho(v_\alpha)$ асимптотически приближается к нулю. Площадь, ограниченная кривой $\rho(v_\alpha)$ и осью v_α , равна единице согласно условию нормировки: $\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(v_\alpha) dv_\alpha = 1$. С

повышением температуры кривая становится более полой (рис. 7.7), т.е. увеличивается вероятность состояний с большими значениями $|v_\alpha|$.

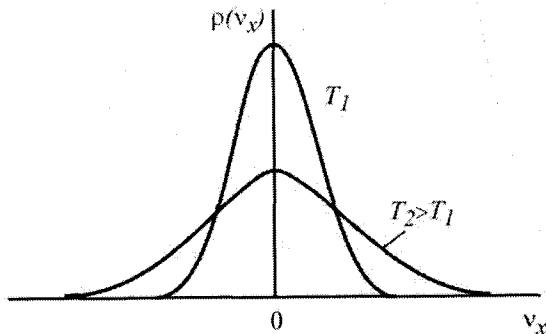


Рис. 7.7. Распределение по составляющей скорости v_x .

Определим вероятность того, что модуль скорости $d\omega(v)$ молекулы $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ имеет значения в интервале от v до $v+dv$. Иначе говоря, необходимо определить вероятность того, что конец вектора v в пространстве скоростей v_x, v_y, v_z лежит в шаровом слое радиуса v и толщины dv . Перейдя к сферическим координатам в рассматриваемом пространстве, получим:

$$dv_x dv_y dv_z = \frac{\partial(v_x, v_y, v_z)}{\partial(v, \theta, \varphi)} dv d\theta d\varphi = v^2 \sin\theta dv d\theta d\varphi. \quad (7.199)$$

Согласно (7.195) и (7.199)

$$d\omega(v, \theta, \varphi) = \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^3} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) v^2 \sin\theta dv d\theta d\varphi, \quad (7.200)$$

где $d\omega(v, \theta, \varphi)$ – вероятность того, что вектор скорости имеет модуль в интервале от v до $v+dv$ и заданное направление (углы в интервале θ до $\theta+d\theta$ и φ до $\varphi+d\varphi$). Выражение (7.200) свидетельствует о том, что распределение молекул по модулю скорости v и направлению вектора скорости независимы. Так как энергия поступательного движения молекулы не зависит от направления вектора скорости, все направления вектора скорости являются равновероятными, распределение по составляющим θ и φ вектора скорости беспорядочное. Для определения $d\omega(v)$ – вероятности заданного значения модуля скорости независимо от направления вектора скорости следует выражение (7.200) проинтегрировать по всем возможным значениям θ и φ :

$$\begin{aligned} d\omega(v) &= \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^3} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) v^2 dv \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta = \\ &= 4\pi \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^3} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) v^2 dv. \end{aligned} \quad (7.201)$$

Результат (7.201) можно получить просто умножением функции распределения (7.123) на объем сферического слоя $4\pi v^2 dv$, поскольку все состояния с заданным модулем скорости имеют одну и ту же энергию и равновероятны (изображающие точки частицы в пространстве v_x, v_y, v_z расположены на сфере). Функция распределения по модулю скорости дается выражением

$$\rho(v) = 4\pi \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^3} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) v^2. \quad (7.202)$$

Возможные значения модуля скорости определены интервалом $(0, \infty)$, причем $\rho(0) = \rho(\infty) = 0$. Кривая $\rho(v)$ асимметрична, с максимумом (рис. 7.8). Значение v^* , отвечающее максимуму функции $\rho(v)$ (наиболее вероятное значение скорости), находится из условия $d\rho(v)/dv = 0$. Дифференцирование выражения (7.202) дает:

$$4\pi \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^3} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \left(2v - \frac{mv}{k_B T} v^2\right) = 0, \quad (7.203)$$

откуда

$$v^* = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}. \quad (7.204)$$

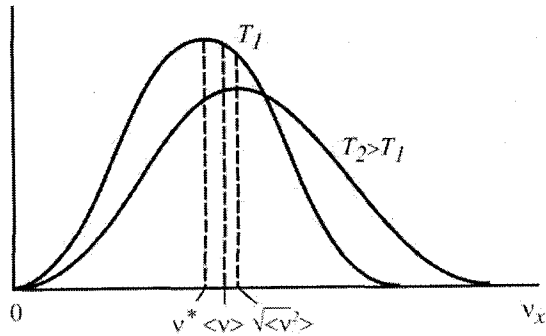


Рис. 7.8. Распределение молекул по модулю скорости.

Величина v^* зависит от массы молекулы m и температуры системы T . При повышении температуры наиболее вероятное значение модуля скорости возрастает. Отношение наиболее вероятных значений v^* двух разных молекул при заданной температуре дается формулой

$$\frac{v_1^*}{v_2^*} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}, \quad (7.205)$$

где m_1 и m_2 – массы молекул.

Если в правую часть (7.201) подставить значение v^* , определяемое равенством (7.204), то выражение для вероятности принимает более компактную форму:

$$d\omega(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi} v^{*3}} \exp\left(-\frac{v^2}{v^{*2}}\right) v^2 dv. \quad (7.206)$$

Из распределения (7.201) по модулю скорости легко получим распределение по энергии поступательного движения молекул. После замены переменных в выражении (7.201) согласно соотношениям

$$\varepsilon = \frac{mv^2}{2}; \quad v = \left(\frac{2\varepsilon}{m}\right)^{1/2}; \quad dv = \frac{1}{2} \left(\frac{2}{m}\right)^{1/2} \varepsilon^{-1/2} d\varepsilon \quad (7.207)$$

получим:

$$d\omega(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi} (k_B T)^3} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \varepsilon^{1/2} d\varepsilon; \quad (7.208)$$

$$\rho(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi} (k_B T)^3} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \varepsilon^{1/2}. \quad (7.209)$$

7.15.2. Среднее значение некоторых функций скорости поступательного движения частицы. Найдем среднее значение компоненты скорости в положительном направлении оси x . Воспользовавшись распределением (7.194) и учитывая только значения $v_x > 0$, получим:

$$\langle v_x \rangle = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \int_0^{\infty} v_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \frac{k_B T}{m} \int_0^{\infty} \exp(-t) dt = \left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{1/2}. \quad (7.210)$$

Величина $\langle v_x \rangle$ характеризует среднее расстояние, которое проходит молекула за единицу времени в положительном направлении оси x . Такое же расстояние она проходит в отрицательном направлении оси. При усреднении по обоим направлениям получим $\langle v_x \rangle = 0$.

Среднее значение модуля скорости молекулы вычислим, учтя распределение (7.206):

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \frac{4}{\sqrt{\pi} v^{*3}} \int_0^{\infty} v^3 \exp\left(-\frac{v^2}{v^{*2}}\right) dv, \quad (7.211)$$

где $v^* = \sqrt{2k_B T/m}$. Интеграл в правой части выражения представляет интеграл Пуассона типа I_3

$$I_3 = \int_0^{\infty} x^3 \exp(-\alpha x^2) dx = 1/2\alpha^2, \quad (7.212)$$

где $\alpha = 1/v^{*2}$. Следовательно,

$$\langle v \rangle = \frac{4}{\sqrt{\pi} v^{*3}} \frac{1}{2} v^{*4} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v^* = 1,13v^*. \quad (7.213)$$

Для вычисления среднего значения квадрата составляющей скорости $\langle v_x^2 \rangle$ следует воспользоваться распределением (7.194)

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \rho(v_x) dv_x = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x. \quad (7.214)$$

Учитывая, что интеграл в правой части (7.214) это интеграл Пуассона типа I_2 при $\alpha = m/2k_B T$, получаем $\langle v_x^2 \rangle = k_B T/m$. Очевидно, что

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = k_B T/m. \quad (7.215)$$

Среднее значение квадрата модуля скорости равно

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3k_B T / m. \quad (7.216)$$

Средняя квадратичная скорость имеет значение

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3}{2}} v^*. \quad (7.217)$$

Относительное положение величин v^* , $\langle v \rangle$ и $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ показано на рис. 7.8.

Среднее значение кинетической энергии поступательного движения молекулы составляет:

$$\langle \varepsilon_{\text{ном}} \rangle = \frac{m}{2} \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} k_B T. \quad (7.218)$$

Значение энергии, приходящейся в среднем на одну степень свободы поступательного движения молекулы, равно

$$\langle (\varepsilon_{\text{ном}})_\alpha \rangle = \frac{k_B T}{2}, \quad (\alpha = x, y, z). \quad (7.219)$$

Таким образом, энергия в среднем равномерно распределяется по степеням свободы поступательного движения, и на каждую степень свободы приходится средняя энергия $k_B T / 2$. Вклад поступательного движения в среднюю энергию моля газа составляет

$$\langle E_{\text{ном}} \rangle = N_0 \langle \varepsilon_{\text{ном}} \rangle = \frac{3}{2} RT, \quad (7.220)$$

где N_0 – число Авогадро, R – газовая постоянная. Соответствующий вклад в молярную теплоемкость согласно (7.136) и (7.221) равен

$$\langle (C_{\text{ном}})_V \rangle = \left(\frac{d \langle E_{\text{ном}} \rangle}{dT} \right)_V = \frac{3}{2} R. \quad (7.221)$$

7.15.3. Число соударений молекул с единицей поверхности. Давление идеального газа. Найдем число молекул, ударяющихся за единицу времени с единицей поверхности. Обозначим эту величину через W .

Допустим, что площадка dS расположена перпендикулярно оси x и молекулы налетают на эту площадку слева. Выделим сначала молекулы, которые имеют составляющую скорости вдоль оси x в интервале от v_x до $v_x + dv_x$. Число таких молекул в единице объема равно

$$dn(v_x) = \frac{N}{V} d\omega(v_x) = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x, \quad (7.222)$$

где N – общее число молекул в объеме V ; для вероятности $d\omega(v_x)$ использовано выражение (7.194). За единицу времени до площадки dS долетят все молекулы с заданным значением v_x , расположенные в объеме $v_x dS$, т.е. $dn(v_x)v_x dS$. При этом важно

отметить, что неравенство нулю составляющих скорости v_y и v_z можно не принимать во внимание. Поскольку значения v_y и $-v_y$, v_z и $-v_z$ равновероятны, то сколько молекул будет в среднем входить в выделенный объем $v_x dS$ через боковые стенки, столько же будет и выходить из него. Число ударов о поверхность определяется лишь составляющей скорости v_x , перпендикулярной к поверхности. Число ударов молекул с заданным значением составляющей v_x с единицей поверхности в единицу времени, следовательно, составляет:

$$dW(v_x) = v_x dn(v_x) = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} v_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x. \quad (7.223)$$

Полное число соударений молекул с единицей поверхности за единицу времени получается после интегрирования выражения (7.223) по всем положительным значениям v_x (отрицательные значения составляющей отвечают движению молекул не к площадке, а от нее):

$$\omega = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^\infty v_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x = \quad (7.224)$$

$$= \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{2k_B T}{m} \frac{1}{2} \int_0^\infty \exp(-t) dt = \frac{N}{V} \left(\frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

С помощью выражения (7.223) легко рассчитать давление идеального газа. Сила, с которой молекулы идеального газа воздействуют на стенку сосуда, определяется исключительно упругими соударениями молекул газа со стенкой, и эту силу можно приравнять изменению количества движения частиц в единицу времени (сила \times время = изменение количества движения). Молекула, имеющая составляющую скорости v_x , при упругом соударении со стенкой меняет знак этой составляющей на обратный и отдает стенке количество движения $2mv_x$. Сила, действующая на единицу поверхности стенки (давление), равна изменению количества движения стенки в единицу времени, отнесенному к единице поверхности. Число соударений с заданным значением составляющей v_x за единицу времени с единицей поверхности определяется формулой (7.223), так что

$$p = \int_0^\infty 2mv_x dW(v_x) = 2m \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^\infty v_x^2 \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x = \quad (7.225)$$

$$= 2m \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{4} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{\frac{3}{2}} = \frac{N}{V} k_B T.$$

Последнее равенство представляет собой уравнение состояния идеального газа

$$pV = Nk_B T. \quad (7.226)$$

Учитывая (7.219), можно записать:

$$pV = \frac{2}{3} \langle E_{\text{пост}} \rangle. \quad (7.227)$$

7.15.4. Среднее значение энергии вращательного и колебательного движения молекул. Помимо главной проблемы статистической механики, заключающейся в определении распределения заданного количества энергии E между N тождественными системами, не менее значимой является задача вычисления распределения энергии по внутренним степеням свободы молекулы, а именно по вращательным и колебательным. Особенности решения этой задачи удобно рассмотреть на примере двухатомной молекулы. В качестве обобщенных координат в этом случае обычно выбирают координаты центра инерции молекулы x, y, z , углы θ и φ , задающие ориентацию оси молекулы в неподвижной системе координат, и расстояние R между атомами (рис. 7.9).

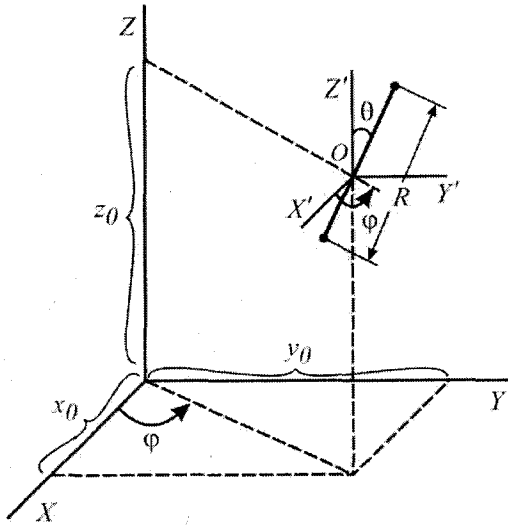


Рис. 7.9. Обобщенные координаты двухатомной молекулы. Точка O – центр инерции молекулы.

Кинетическая энергия молекулы может быть представлена в следующем виде:

$$T = \frac{m}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + \frac{\mu R^2}{2} (\dot{\theta}^2 + \sin^2 \theta \dot{\varphi}^2) + \frac{1}{2} \mu \dot{R}^2, \quad (7.228)$$

где $m = m_1 + m_2$ – масса молекулы, равная сумме масс атомов m_1 и m_2 ; $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ –

приведенная масса. Первое слагаемое задает энергию поступательного движения частицы с массой m , второе слагаемое равно энергии вращения ротатора с моментом инерции $I(R) = \mu R^2$, третье слагаемое есть кинетическая энергия одномерного осциллятора.

В согласии с зависимостью $p_i = \partial T / \partial \dot{q}_i$ импульсы, соответствующие определенным выше обобщенным координатам, будут равны

$$\begin{aligned} p_x &= m\dot{x}; & p_y &= m\dot{y}; & p_z &= m\dot{z}; \\ p_\theta &= I\dot{\theta}; & p_\varphi &= I \sin^2 \theta \dot{\varphi}; & p_R &= m\dot{R}. \end{aligned} \quad (7.229)$$

После замены переменных в выражении (7.228) кинетическая энергия молекулы задается через обобщенные импульсы

$$T = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2I(R)} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2 \right) + \frac{1}{2\mu} p_R^2. \quad (7.230)$$

Если расстояние R между атомами постоянно (жесткий ротатор), то $\dot{R} = 0$, и последний член в выражениях (7.228) и (7.230) исчезает. В случае нежесткой молекулы функция Гамильтона включает, помимо кинетической энергии T , потенциальную энергию молекулы $U(R)$ в ее зависимости от расстояния между ядрами. Удобно вместо переменной R использовать переменную $\xi = R - R_0$, определяющую отклонения атомов от положения равновесия (R_0 – расстояние между атомами, которое отвечает минимуму потенциальной энергии молекулы: $\left(\frac{\partial U(R)}{\partial R} \right)_{R=R_0} = 0$). Очевидно, что $U(\xi = 0) = 0$, $\xi = \dot{R}$ и $p_\xi = p_R$. Если колебания атомов возле положения равновесия гармонические, то $U(\xi) = \mu \omega^2 \xi^2$, где ω – циклическая частота колебаний.

Энергия ε двухатомной молекулы в приближении гармонического колебания ядер представляет следующую сумму:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{пост}}(p_x, p_y, p_z) + \varepsilon_{\text{вр}}(p_\theta, p_\varphi, \theta, \xi) + \varepsilon_{\text{кол}}(p_\xi, \xi), \quad (7.231)$$

где

$$\varepsilon_{\text{пост}} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2), \quad (7.232)$$

$$\varepsilon_{\text{вр}} = \frac{1}{2I(\xi)} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2 \right), \quad (7.233)$$

$$\varepsilon_{\text{кол}} = \frac{p_\xi^2}{2\mu} + \frac{\mu \omega^2 \xi^2}{2}. \quad (7.234)$$

Вероятность заданного механического состояния двухатомной молекулы определяется выражением

$$\begin{aligned} d\omega(x, y, z, \theta, \varphi, \xi, p_x, p_y, p_z, p_\theta, p_\varphi, p_\xi) = \\ = C \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) dx dy dz d\theta d\varphi d\xi dp_x dp_y dp_z dp_\theta dp_\varphi dp_\xi, \end{aligned} \quad (7.235)$$

где ε имеет форму (7.231).

Из формул (7.231) – (7.235) вытекает известный уже результат о независимости распределения по составляющим импульса поступательного движения молекулы p_x, p_y, p_z от распределения по другим переменным (в выражении для вероятности

выделяется сомножитель, зависящий только от этих переменных). Независимым является распределение по координатам центра инерции молекулы x, y, z ; в отсутствие внешнего поля распределение по координатам является равномерным, так как функция ε , а, следовательно, и плотность распределения вероятностей, от переменных x, y, z не зависят. При равномерном распределении по координатам

$$d\omega(x, y, z) = \frac{dxdydz}{V} \quad (7.236)$$

вероятность для молекулы попасть в некоторый элемент объема прямо пропорциональна величине этого объема. Плотность распределения вероятностей равна $1/V$ и не зависит от координат.

Вращательное и колебательное движения молекулы, вообще говоря, не являются независимыми, поскольку момент инерции зависит от расстояния между ядрами (от ξ). Однако в случае малых колебаний этой зависимостью в первом приближении можно пренебречь и считать момент инерции постоянной величиной $I = I_0 = \mu R^2/2$. Тогда вращение двухатомной молекулы описывается как движение жесткого ротатора. Считая, кроме того, колебания ядер гармоническими, получаем модель «жесткий ротатор – гармонический осциллятор». Дальнейшие выводы будут относиться к этой модели, что позволяет записать:

$$d\omega(\theta, \varphi, p_\theta, p_\varphi) = A \exp\left[-\frac{p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2}{2Ik_B T}\right] d\theta d\varphi dp_\theta dp_\varphi, \quad (7.237)$$

$$d\omega(\xi, p_\xi) = B \exp\left[-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{p_\xi^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega^2 \xi^2}{2}\right)\right] d\xi dp_\xi. \quad (7.238)$$

7.15.4.1. Распределение по переменным, описывающим вращательное движение двухатомной молекулы. Вращение молекулы рассмотрим в предположении неподвижности ее центра инерции и приближении жесткого ротатора. Мгновенная ось вращения проходит через центр инерции молекулы и перпендикулярна прямой, соединяющей атомы. Вектор угловой скорости ω , который всегда направлен по оси вращения и, следовательно, лежит в плоскости, перпендикулярной линии, проходящей через атомы. Вектор момента количества движения ротатора $\mathbf{M} = I\omega$ имеет то же направление, что и вектор угловой скорости. Энергия ротатора выражается через величины ω и M следующим образом:

$$\varepsilon_{\text{вр}} = \frac{I\omega^2}{2} = \frac{M^2}{2I}. \quad (7.239)$$

Вращение ротатора, на который не действуют какие-либо внешние силы, называют свободным. Момент количества движения, как известно, при свободном вращении сохраняется. В случае жесткого ротатора постоянна также угловая скорость, так что свободное вращение ротатора представляет собой равномерное вращение в одной плоскости при фиксированной ориентации оси вращения. Молекулы двухатомного идеального газа, строго говоря, не являются свободными, поскольку имеются, хотя и слабые, взаимодействия между ними (допустим, в форме соударений). Вследствие

соударений вращательные состояния молекул изменяются, система ротаторов «перемешивается», и при равновесии устанавливается некоторое распределение по скоростям (импульсам) вращательного движения. Это распределение отражается формулой (7.237), где величина $\left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2\right)/2I$ в показателе экспоненты есть энергия вращательного движения, выраженная через обобщенные импульсы p_θ и p_φ ; та же величина может быть записана в форме (7.239).

Удобно в выражении (7.237) перейти от распределения по переменным p_θ и p_φ к распределению по ортогональным составляющим M_1 и M_2 вектора \mathbf{M} в плоскости, перпендикулярной оси молекулы. Очевидно, что

$$M^2 = M_1^2 + M_2^2. \quad (7.240)$$

Направление одной из составляющей в указанной плоскости может быть выбрано произвольно. Положив составляющую момента количества движения перпендикулярной плоскости угла θ , т.е. перпендикулярной неподвижной оси z и оси ротатора, можно записать:

$$M_1 = p_\theta = I\dot{\theta}. \quad (7.241)$$

С учетом выражений (7.239) и (7.240) для составляющей M_2 имеем:

$$M_2 = \frac{p_\varphi}{\sin \theta}. \quad (7.242)$$

После соответствующей подстановки в распределение (7.236) получаем:

$$d\omega(\theta, \varphi, M_1, M_2) = A \exp\left[-\frac{M_1^2 + M_2^2}{2Ik_B T}\right] \sin \theta d\theta d\varphi dM_1 dM_2. \quad (7.243)$$

Выражение (7.243) справедливо для любых взаимно перпендикулярных составляющих M_1 и M_2 вектора \mathbf{M} в плоскости, перпендикулярной оси молекулы, так как поворот осей в данной плоскости представляет ортогональное преобразование, в результате которого величины M (модуль вектора \mathbf{M}) и $dM_1 dM_2$ не изменяются. Величины M_1 и M_2 можно назвать составляющими момента количества движения вдоль главных осей инерции молекулы, поскольку две главные оси инерции молекулы, взаимно перпендикулярные, могут быть произвольно расположены в плоскости, перпендикулярной оси молекулы.

Выражение (7.243) определяет вероятность того, что составляющие момента количества движения, перпендикулярные друг другу и оси молекулы, имеют значения в интервалах от M_1 до $M_1 + dM_1$ и от M_2 до $M_2 + dM_2$, а ориентация оси молекулы задана величинами углов в интервалах от θ до $\theta + d\theta$ и от φ до $\varphi + d\varphi$. Из этого же выражения видно, что распределение по составляющим M_1 и M_2 момента количества движения не зависит от ориентации молекулы, т.е.

$$d\omega(M_1, M_2) = B \exp\left[-\frac{M_1^2 + M_2^2}{2Ik_B T}\right] dM_1 dM_2, \quad (7.244)$$

$$d\omega(M_1) = C \exp\left(-\frac{M_1^2}{2Ik_B T}\right) dM_1, \quad (7.245)$$

По условию нормировки

$$\frac{1}{C} = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{M_1^2}{2Ik_B T}\right) dM_1 = (2\pi Ik_B T)^{\frac{1}{2}}, \quad (7.246)$$

следовательно,

$$d\omega(M_1) = (2\pi Ik_B T)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{M_1^2}{2Ik_B T}\right) dM_1, \quad (7.247)$$

$$d\omega(M_1, M_2) = (2Ik_B T)^{-1} \exp\left(-\frac{M_1^2 + M_2^2}{2Ik_B T}\right) dM_1 dM_2. \quad (7.248)$$

От распределения по составляющим момента количества движения (7.248) легко перейти к распределению по составляющим угловых скоростей ω_1 и ω_2 , выполнив замену $M_1 = I\omega_1$, $M_2 = I\omega_2$ (ω_1 и ω_2 – составляющие вектора угловой скорости ω в плоскости, перпендикулярной оси молекулы), что приводит к

$$d\omega(\omega_1, \omega_2) = (2Ik_B T)^{-1} \exp\left(-\frac{I(\omega_1^2 + \omega_2^2)}{2k_B T}\right) d\omega_1 d\omega_2. \quad (7.249)$$

Средняя энергия вращения двухатомной молекулы легко вычисляется из известного соотношения

$$\langle \varepsilon_{вр} \rangle = \frac{\langle M_1^2 \rangle}{2I} + \frac{\langle M_2^2 \rangle}{2I}. \quad (7.250)$$

Согласно распределению (7.247)

$$\langle M_1^2 \rangle = (2\pi Ik_B T)^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} M_1^2 \exp\left(-\frac{M_1^2}{2Ik_B T}\right) dM_1 = Ik_B T. \quad (7.251)$$

Аналогичное выражение справедливо для $\langle M_2^2 \rangle$, так что

$$\langle \varepsilon_{вр} \rangle = \frac{k_B T}{2} + \frac{k_B T}{2} = k_B T. \quad (7.252)$$

Вклад в среднюю энергию вращательного движения для одной степени свободы равен $k_B T/2$.

Распределение по ориентациям получается интегрированием выражения (7.237) по всем значениям p_θ и p_φ или выражения (7.243) – по всем значениям M_1 и M_2 (от $-\infty$ до ∞). Нормированная вероятность заданной ориентации молекулы определяется формулой

$$d\omega(\theta, \varphi) = \frac{1}{4\pi} \sin \theta d\theta d\varphi, \quad (7.253)$$

что отвечает беспорядочному распределению. Такой результат является естественным, поскольку энергия вращения (7.239) от ориентации молекулы не зависит.

7.15.4.2. Распределение по переменным, описывающим колебательное движение двухатомной молекулы. Колебательное движение ядер двухатомной молекулы было определено выше как гармоническое. Энергия такого движения равна

$$\langle \varepsilon_{кол} \rangle = \frac{\langle p_\xi^2 \rangle}{2} + \frac{\mu\omega^2 \langle \xi^2 \rangle}{2}. \quad (7.254)$$

Согласно выражению (7.238) $d\omega(p_\xi, \xi) = d\omega(p_\xi) d\omega(\xi)$, где

$$d\omega(p_\xi) = C \exp\left(-\frac{p_\xi^2}{2\mu k_B T}\right) dp_\xi; \quad d\omega(\xi) = D \exp\left(-\frac{\mu\omega^2 \xi^2}{2k_B T}\right) d\xi. \quad (7.255)$$

Средние значения $\langle p_\xi^2 \rangle$ и $\langle \xi^2 \rangle$ находятся легко без вычисления соответствующих интегралов с учетом того, что распределения (7.255) имеют вид нормального распределения $d\omega(x) = A \exp(-\alpha x^2)$, где $\alpha = 1/2 \langle x^2 \rangle$. Следовательно,

$$\langle p_\xi^2 \rangle = \mu k_B T; \quad \langle \xi^2 \rangle = \frac{k_B T}{\mu\omega^2}. \quad (7.256)$$

Подставив найденные значения средних в выражение (7.254) для энергии, получим:

$$\langle \varepsilon_{кол} \rangle = \frac{k_B T}{2} + \frac{k_B T}{2} = k_B T. \quad (7.257)$$

Таким образом, на каждую степень свободы колебательного движения атомов в молекуле приходится в среднем энергия $k_B T$, вдвое большая, чем на одну степень свободы поступательного и вращательного движений. Это объясняется тем, что энергия осциллятора есть сумма кинетической и потенциальной энергий и каждое из слагаемых имеет вид квадратичной функции αx^2 ($x = \xi, p_\xi$). Усреднение каждого из слагаемых дает $k_B T/2$.

7.15.4.3. Многоатомные молекулы. Общие характеристики движения многоатомных молекул были описаны в главе 6. Здесь будут приведены лишь формулы распределения по составляющим момента количества движения для жесткой молекулы, вращение которой уподобляется вращению твердого тела. Вероятность того, что составляющие момента количества движения вдоль трех главных осей инерции нелинейной молекулы имеют значения в интервалах от M_1 до $M_1 + dM_1$, от M_2 до $M_2 + dM_2$ и от M_3 до $M_3 + dM_3$, определяется выражением

$$d\omega(M_1, M_2, M_3) = (2\pi k_B T)^{-\frac{3}{2}} (I_1 I_2 I_3)^{-\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{M_1^2}{2I_1} + \frac{M_2^2}{2I_2} + \frac{M_3^2}{2I_3} \right)\right] dM_1 dM_2 dM_3, \quad (7.258)$$

где I_1, I_2 и I_3 – главные центральные моменты инерции. Средняя энергия вращательного движения нелинейной молекулы равна

$$\langle \varepsilon_{\text{вр}} \rangle = \frac{3k_B T}{2}; \quad (7.259)$$

на каждую степень свободы вращательного движения приходится средняя энергия $k_B T/2$. Для линейной многоатомной молекулы справедливы формулы (7.244) – (7.252).

На каждую степень свободы колебательного движения при его классическом описании должна приходиться в среднем энергия $k_B T$.

7.15.5. Закон равнораспределения энергии. Полученные в этом подразделе результаты позволяют сделать следующий вывод. Если движение молекул подчиняется законам классической механики, то средняя энергия распределяется по степеням свободы молекулы следующим образом: на каждую степень свободы поступательного и вращательного движений приходится в среднем энергия $k_B T/2$, на каждую степень свободы колебательного движения – средняя энергия $k_B T$. Средняя энергия молекулы идеального газа, состоящего из M атомов, должна быть равна

$$\langle \varepsilon \rangle = \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle + \langle \varepsilon_{\text{вр}} \rangle + \langle \varepsilon_{\text{кол}} \rangle = \frac{3k_B T}{2} + \frac{3k_B T}{2} + (3M - 6)k_B T, \quad (7.260)$$

для нелинейной молекулы

$$\langle \varepsilon \rangle = \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle + \langle \varepsilon_{\text{вр}} \rangle + \langle \varepsilon_{\text{кол}} \rangle = \frac{3k_B T}{2} + \frac{3k_B T}{2} + (3M - 5)k_B T, \quad (7.261)$$

для линейной молекулы. Можно записать:

$$\langle \varepsilon \rangle = (f + f_{\text{кол}}) \frac{k_B T}{2}, \quad (7.262)$$

где $f = 3M$ – общее число степеней свободы молекулы; $f_{\text{кол}}$ – число колебательных степеней свободы, равное $3M - 6$ для нелинейной молекулы и $3M - 5$ для линейной. Выражения (7.260) – (7.262) представляют собой запись закона равнораспределения энергии. Если формула (7.262) справедлива, то средняя энергия моля идеального газа равна

$$\langle E \rangle = N_0 \langle \varepsilon \rangle = \frac{RT}{2} (f + f_{\text{кол}}), \quad (7.263)$$

а так называемая молярная теплоемкость составляет

$$\langle C_V \rangle = \frac{d \langle E \rangle}{dT} = \frac{R}{2} (f + f_{\text{кол}}). \quad (7.264)$$

Согласно закону равнораспределения энергии вклад в молярную теплоемкость для одной степени свободы поступательного и вращательного движений равен $R/2$, вклад для одной степени свободы колебательного движения R ; теплоемкость от температуры не зависит. Такой вывод находится в противоречии с данными опыта, которые показывают, что теплоемкость газа меняется с изменением температуры. Вклад колебательного движения в теплоемкость газа при низких температурах практически равен нулю. С ростом температуры величина вклада возрастает и все же при средних температурах (порядка нескольких сотен градусов Кельвина) колебательный вклад в молярную

теплоемкость значительно меньше, чем $Tf_{\text{кол}}$. Теплоемкость при температурах порядка комнатной определяется, главным образом, вкладами поступательного ($C_{(\text{пост})V} = 3R/2$) и вращательного движений ($C_{(\text{вр})V} = 3R/2$ для нелинейных молекул и $C_{(\text{вр})V} = R$ для линейных). Так, для двухатомного идеального газа при комнатной температуре $C_{(\text{вр})V} = 5 \text{ кал/моль}$. Однако при понижении температуры до нескольких десятков градусов Кельвина вырожденным оказывается также вращательное движение. Вклад вращательного движения в теплоемкость газа становится меньше, чем это требует закон равнораспределения энергии. О том, что закон полностью неприменим вблизи абсолютного нуля, говорит третье начало термодинамики, согласно которому $\lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0$.

Таким образом, закон равнораспределения приближенно справедлив лишь при очень низких температурах и то лишь в отношении поступательного и вращательного движений. Закон, однако, строго вытекает из классического распределения Больцмана для частиц идеального газа при описании движения молекул уравнениями классической механики. В главе 8 будет показано, что ограниченная применимость закона равнораспределения – результат, прежде всего того, что классическое описание движения молекул далеко не всегда допустимо (в особенности это относится к колебаниям ядер). Кроме того, оказывается, что классическая статистика Больцмана является лишь приближением, которое выполняется не для всякого идеального газа. Например, к электронному газу в металле даже при обычных условиях статистика Больцмана неприменима (см. главу 8).

7.16. Метод ячеек Больцмана

В настоящей главе был дан вывод распределения Больцмана (7.88 а) для молекул идеального газа на основании общей формулы канонического распределения для макроскопических систем (газа в целом). Эта формула была получена при условии квази-независимости частиц (7.31). Больцман вывел соотношение (7.88 а), исходя из метода, который был назван им методом ячеек и был применим только к идеальному газу (общие принципы статистической физики к тому времени еще не были сформулированы).

Больцман рассматривал идеальный газ, содержащий N частиц в объеме V , считая энергию газа постоянной (7.31). Таким образом, газ в целом представлял изолированную систему с заданными значениями E , N и V . Относительно такой системы предполагается, что все микросостояния ее равновероятны. Согласно классическим представлениям, которыми пользовался Больцман, все частицы газа являются различимыми и их можно пронумеровать. Микросостояние газа в целом определяется заданием координат и импульсов всех пронумерованных частиц. Для определения состояния каждой частицы следует выбрать интервал $\Delta \gamma_0 = \Delta p_0 \Delta q_0$ и разделить каждое μ -пространство на ячейки $\Delta \gamma_0$. Так как возможные значения координат и импульсов частиц ограничены (значения координат ограничены размерами сосуда, значения импульсов – условием, что энергия частицы не превышает E – энергии газа в целом), то общее число ячеек конечно и составляет некоторое число K . Состояние i -й частицы можно задать, указав ту ячейку, в которой находится ее изображающая точка в μ -пространстве. Микросостояние газа в целом определяется заданием ячейки, в которой находится каждая из N пронумерованных частиц. Для иллюстрации в табл. 7.1 приведены возможные микросостояния в одном из простейших случаев: две частицы и три ячейки ($N = 2$, $K = 3$). При интервале состояний $\Delta \gamma_0$ для каждой из частиц Γ -пространство разделится на ячейки объемом

$\Delta\Gamma_0 = \Delta\gamma_0^N$. Задавая распределение пронумерованных молекул по ячейкам μ -пространства, тем самым фиксируется в Γ -пространстве ячейку объемом $\Delta\Gamma_0$, в которой находится представляющая точка системы в целом.

Макросостояние газа определяется заданием чисел N_1, N_2, \dots, N_K в ячейках μ -пространства $\left(\sum_{i=1}^K N_i = N\right)$. При этом не фиксируется, какие именно частицы находятся в ячейке, каков их номер (табл. 7.1). Очевидно, что число способов (число микросостояний) Ξ , которыми может быть реализовано данное макросостояние,

$$\Xi = \frac{N!}{\prod_{i=1}^K N_i!} \quad (7.265)$$

Общее число способов, которыми N пронумерованных частиц можно распределить по K ячейкам, равно K^N . Для рассматриваемого случая $\Xi = 3^2 = 9$.

Таблица 7.1

Возможные микросостояния двух частиц в трех ячейках

Числа заполнения ячеек			Число способов Ξ	Микросостояния		
1	2	3		1	2	3
2	0	0	1	1, 2		
0	2	0	1		1, 2	
0	0	2	1			1, 2
1	1	0	2	1	2	
1	0	1	2	2	1	
0	1	1	2		1	2
0	1	1	2		2	1

Так как все микросостояния изолированной системы имеют равную вероятность, то вероятность заданного набора чисел N_1, N_2, \dots, N_K прямо пропорциональна числу способов, которыми реализуется данное микросостояние, т.е. пропорциональна величине Ξ . Величину Ξ называют статистическим весом данного состояния.

Найдем наиболее вероятные значения чисел N_1, N_2, \dots, N_K , т.е. значения N_i , которые характерны для газа в состоянии равновесия. Задача сводится к нахождению максимума функции $\Xi(N_1, N_2, \dots, N_K)$ при условиях

$$\sum_{i=1}^K N_i = N = \text{const}; \quad \sum_{i=1}^K \varepsilon_i N_i = E = \text{const}, \quad (7.266)$$

где ε_i — энергия частицы, фазовая точка которой находится в i -й ячейке μ -пространства. Удобнее искать величины N_1, N_2, \dots, N_K , отвечающие максимуму функции

$$\ln \Xi = \ln N! - \sum_{i=1}^K \ln N_i! \quad (7.267)$$

Вывод Больцмана основан на предположении о том, что число частиц в каждой ячейке велико и выражение $\ln N!$ при всех значениях $i=1, 2, \dots, K$ можно преобразовать, используя формулу Стирлинга для факториалов больших чисел. Преобразованное с помощью формулы Стирлинга выражение (7.267) имеет вид

$$\ln \Xi = N \ln N - N - \sum_{i=1}^K N_i \ln N_i + \sum_{i=1}^K N_i = N \ln N - \sum_{i=1}^K N_i \ln N_i \quad (7.268)$$

Вариация величины $\ln \Xi$ равна

$$\delta \ln \Xi = -\delta \sum_{i=1}^K N_i (\ln N_i + 1) = -\sum_{i=1}^K N_i \delta N_i, \quad (7.269)$$

так что в точке условного максимума функции $\Xi(N_1, N_2, \dots, N_K)$ должны выполняться равенства:

$$\sum_{i=1}^K \ln N_i \delta N_i = 0; \quad \sum_{i=1}^K \delta N_i = 0; \quad \sum_{i=1}^K \varepsilon_i \delta N_i = 0. \quad (7.270)$$

Решение задачи нахождения условного экстремума функции методом неопределенных множителей Лагранжа приводит к равенствам:

$$\sum_{i=1}^K (\ln N_i + \alpha + \beta \varepsilon_i) \delta N_i = 0; \quad \ln N_i + \alpha + \beta \varepsilon_i = 0, \quad (7.271)$$

где α и β — некоторые параметры, относящиеся к газу в целом и не зависящие от микропараметров отдельных частиц. Согласно (7.271) наиболее вероятное число в i -й ячейке дается выражением

$$N_i = \exp(-\alpha + \beta \varepsilon_i) = A \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta}\right), \quad (7.272)$$

где $A = e^{-\alpha}$; $1/\theta = \beta$. Числа N_i определяются только энергией частицы в заданном состоянии, причем зависимость экспоненциальная.

Поскольку $\sum_{i=1}^K N_i = N$, то

$$N_i = A \sum_{i=1}^K \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta}\right) \quad (7.273)$$

и

$$N_i = \frac{N \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta}\right)}{\sum_{i=1}^K \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta}\right)}. \quad (7.274)$$

Вероятность того, что фазовая точка наугад выбранной частицы будет находиться в i -й ячейке μ -пространства, равна

$$\omega_i = \frac{N_i}{N} = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta}\right)}{\sum_{i=1}^K \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta}\right)} = B \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta}\right). \quad (7.275)$$

Вероятность того, что фазовая точка частицы попадет в некоторый элемент объема $\Delta\gamma$, пропорциональна величине этого объема и определяется выражением

$$\omega = B \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta}\right) \frac{\Delta\gamma}{\Delta\gamma_0} = C \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta}\right) \Delta\gamma \quad (7.276)$$

(полагается, что объем $\Delta\gamma$ мал, так что энергия частицы ε для всей области $\Delta\gamma$ практически постоянная; искомая вероятность равна вероятности ω_i попадания фазовой точки в одну ячейку, умноженной на число ячеек $\Delta\gamma/\Delta\gamma_0$ в объеме $\Delta\gamma$). При устремлении $\Delta\gamma_0$ к очень малой величине можно практически перейти к непрерывному распределению и записать:

$$d\omega = C \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\theta}\right) d\gamma; \quad \rho = C \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\theta}\right), \quad (7.277)$$

что и является распределением Больцмана.

Рассмотренный вывод распределения Больцмана вызывает, однако, возражения следующего характера. Одно из них принципиальное и состоит в том, что квантовомеханический принцип неразличимости частиц отрицает основу рассмотрения Больцмана – возможность нумерации частиц. Обмен тождественных, но, по предположению, с разными номерами частиц между ячейками в действительности не может дать нового микросостояния. Второе возражение возникает в связи с формальной стороной вывода и касается возможности применения формулы Стирлинга к выражению $\ln N_i$, что предполагает выполнение условия $N_i \gg 1$ при всех i . Данное требование, однако, не выполняется, если объем ячеек очень мал и, следовательно, число их очень велико. Тем не менее, при выводе распределения Больцмана объем $\Delta\gamma_0$ устремляется к бесконечно малой величине.

Метод ячеек Больцмана является, однако, весьма поучительным в том отношении, что дает наглядную оценку вероятности макросостояния системы на основе классического определения вероятности и показывает, как, исходя из принципа равной вероятностей микросостояний с заданной энергией, найти наиболее вероятное макросостояние системы. Метод ячеек, если в него внести некоторые поправки, оказывается полезным при решении ряда задач статистической физики.

ГЛАВА 8

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ КВАНТОВОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Статистическая физика рассматривает самые разнообразные системы, не ограничиваясь анализом молекулярных систем; статистический метод применяется к описанию поведения электронов, атомов, квантов света и т.д. Современная статистика развивается на квантовомеханической основе. Поэтому наиболее последовательно было бы сразу излагать статистическую физику с квантовых представлений как основы всей статистики. Изложение основных положений статистической физики в рамках классических представлений без привлечения квантовой теории связано главным образом с тем, что основы статистики легче могут быть освоены на относительно привычных объектах, к которым можно применять метод Гиббса без дополнительных соображений. Лишь после изучения классических систем этот метод становится ясным в приложении к квантованным системам. Основным положением служит утверждение, что энергия во всех процессах распределяется в виде отдельных порций, или квантов, в том числе и в тепловых процессах, что и вызывает необходимость построения статистики на основе квантовой теории. Впрочем, если общее количество поглощенной, или переданной, энергии очень велико и составляет весьма большое число различных квантов, то квантовый характер распределения становится малозаметным, и можно говорить о непрерывном распределении энергии. Для таких случаев классическая статистика является достаточно точной, что и оправдывает ее выделение в самостоятельный раздел статистической физики. Но во многих процессах без учета квантовых эффектов обойтись невозможно и классический подход оказывается непригодным. Поэтому в статистическую физику вводят раздел, условно называемый квантовой статистикой, хотя по существу вся статистика должна быть построена на основе квантовой теории.

К развитию квантовых представлений в статистике привели главным образом три обстоятельства: а) общее развитие физики атома, потребовавшее пересмотра важнейших понятий физики; б) необходимость статистического рассмотрения новых квантованных систем: электронов в металлах, фотонов и пр.; в) невозможность с помощью классической статистики выйти из некоторых затруднений (теория теплоемкости, излучение, теория активированного комплекса в химической кинетике и т.д.).

8.1. Принцип квантовой тождественности микрочастиц

Одним из фундаментальных положений квантовой механики, имеющим решающее значение для построения статистики на основе квантовых представлений, является принцип тождественности микрочастиц.

В классической физике часто встречаются системы из однородных частиц, когда есть основания считать составляющие частицы одинаковыми. Например, газ азот в сосуде состоит из молекул азота, которые считаются по природе и по структуре одинаковыми. Все же при этом всегда молчаливо допускалось, что можно выделить одну из одинаковых молекул, проследить за ее движением и сравнить поведение выделенной частицы с поведением других частиц и т.д. Молекулы при таком подходе сохраняют свою индивидуальность как отдельные предметы макромира, одинаковые по многим качествам, но все же различимые по отдельным каким-либо признакам. Отождествляя молекулы по составу, строению и прочим свойствам, они отличаются по их состоянию, т.е. по положению в пространстве, по величине импульса, энергии и т.д. Взяв две молекулы и обозначив одну через № 1, а другую – № 2, в классической теории всегда считалось, что если эти молекулы поменялись местами, то произошло некоторое физическое явление.

Также предполагалось, что можно убедиться в том, что на месте молекулы № 1 находится молекула № 2.

В квантовой механике микрочастиц такой взгляд является принципиально недопустимым. Это следует непосредственно из волновой природы всех микрочастиц и из принципа неопределенностей (см. главы 1 и 5). В самом деле, положение каждой микрочастицы известно не вполне точно в каждый данный момент и, следовательно, так же и в последующие моменты. Понятие траектории в квантовой механике теряет смысл. Поэтому если в данный момент две частицы находятся в областях a и b (рис. 8.1 a), то спустя некоторое время области пребывания частиц значительно расплывутся и индивидуальность каждой частицы будет утеряна. На рис. 8.1 a показано распределение вероятностей для каждой частицы по мере ее движения. Эти области всегда будут перекрывать друг друга по всему пространству. Значит, в области A имеется не равная нулю вероятность найти как первую, так и вторую частицы, так же как в области B имеется конечная вероятность пребывания и первой и второй из них. В дважды заштрихованной области вероятности для обеих частиц практически одинаково велики. Поэтому если частицы вначале зафиксированы в областях a и b и каждая из них была индивидуализирована, т.е. они отличались одна от другой, то в дальнейшем уже невозможно их различить. Например, найдя частицу в области A , нельзя решить, какая это частица, первая или вторая. Невозможно «узнать частицу», однажды потерянную из виду, это следует как из классической, так и из квантовой физики. Но отличие этих взглядов становится очевидным, если учтем, что в классической физике можно построить траекторию каждой частицы (рис. 8.1 b) и тем самым различить две одинаковые частицы, тогда как в квантовой физике траектории в классическом смысле построить нельзя. Обнаружив спустя некоторый промежуток времени электрон в каком-нибудь месте, нельзя решить, какой это электрон – тот ли, который был вначале отмечен или другой. Нельзя также узнать по отношению к двум электронам, поменялись ли они местами, и с этой точки зрения бессмысленно нумеровать электроны. То же относится и к любой другой микрочастице: к протону, нейтрону, молекуле и т.д.

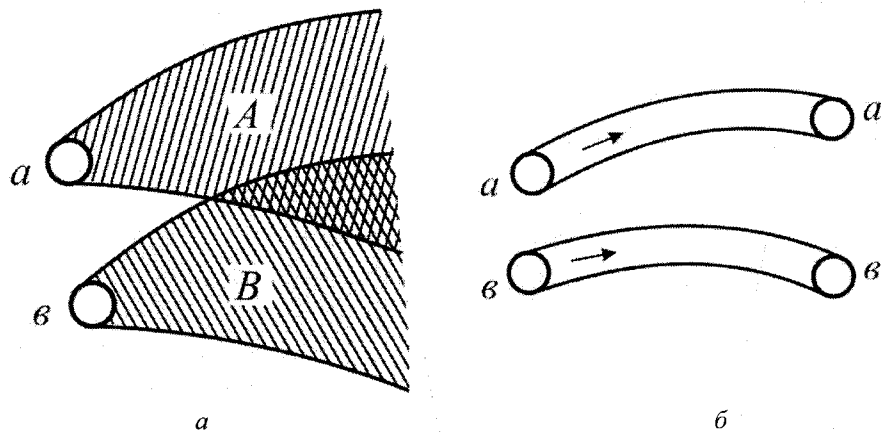


Рис. 8.1. Схематическое изображения распределения вероятностей нахождения двух микрочастиц согласно представлениям: квантовой физики (a); классической физики (b).

Это свойство микробъектов позволяет высказать как общее положение принцип квантовой тождественности и связанной с этим неразличимости всех микрочастиц одного и того же типа (протонов, электронов и т.д.). Согласно этому принципу частицы одинаковой природы, входящие в состав какой-либо системы, являются неразличимыми и

перестановка их местами не означает какого-либо физического явления. Отсюда следует, что в системе из однородных частиц нет смысла различать состояния отдельных частиц, а надо иметь в виду лишь состояние всей системы в целом. Ниже будет показано, что принцип тождественности микрочастиц приводит к результатам, полностью согласующимся с опытом, и поэтому он служит руководящим принципом в статистике на основе квантовой теории.

8.2. Симметричные и антисимметричные волновые функции квантованных систем

Принцип тождественности микрочастиц приводит к важному выводу относительно свойств волновой функции. Представим себе систему из двух микрочастиц k и j одинаковой природы. Волновая функция такой системы зависит от координат q_k и q_j этих частиц и от времени

$$\psi_1 = \psi_1(q_k, q_j, t) \quad (8.1)$$

и описывает определенное состояние системы, когда частица k находится в одном месте, а частица j – в другом. При перемене частиц местами для того же момента времени на основании принципа тождественности частиц следует принять, что новое состояние неотличимо от первого, т.е. после перестановки волновая функция приобретает вид

$$\psi_2 = \psi_2(q_j, q_k, t) \quad (8.2)$$

и соответствует тому же состоянию рассматриваемой системы. Следовательно, отличие обеих волновых функций ψ_1 и ψ_2 , описывающих одно и то же состояние, в крайнем случае, может сводиться к какому-то постоянному множителю λ , поэтому:

$$\psi_2 = \lambda \psi_1. \quad (8.3)$$

Произведем еще раз перестановку обеих частиц. Тогда в предыдущем уравнении ψ_2 превратится опять в ψ_1 , так как обе частицы окажутся на старых местах, а ψ_1 перейдет в ψ_2 , которое равно $\lambda \psi_1$. Иначе говоря, после вторичной перестановки уравнение (8.1) преобразуется в

$$\psi_1 = \lambda \psi_2 = \lambda^2 \psi_1, \quad (8.4)$$

откуда видно, что $\lambda^2 = 1$ или $\lambda = \pm 1$, что дает: $\lambda = 1$, $\psi_1 = \psi_2$ или $\lambda = -1$, $\psi_1 = -\psi_2$.

Данное общее свойство относится к системе из любого числа одинаковых частиц и никакой третьей возможности быть не может. Это с очевидностью следует также из того, что квадрат $|\psi(q_k, q_j, t)|^2$ всегда определяет собой одну и ту же вероятность состояния системы и перемена знака при перемене местами частиц не сказывается на значении вероятности.

Волновые функции, не изменяющиеся при перемене местами двух любых частиц системы, т.е. при $\lambda = 1$ принято называть симметричными волновыми функциями. Наоборот, волновые функции, знак которых меняется на обратный при перемене местами двух любых частиц системы, т.е. при условии $\lambda = -1$, называют антисимметричными волновыми функциями. Общий анализ уравнения Шредингера показывает, что симметричность или антисимметричность волновых функций не может измениться с

течением времени и под влиянием внешних воздействий; эти свойства определяются, следовательно, не состояниями системы, а свойствами самих частиц.

Нетрудно показать, что для системы, состоящей из многих однородных частиц, возможные состояния описываются волновыми функциями, которые могут быть либо симметричными для всех пар частиц, либо только антисимметричными для всевозможных пар составляющих частиц. Никак не может получиться, чтобы существовали функции, которые для одной группы частиц данного типа были бы симметричными, а для другой были бы антисимметричными. Эти соображения приводят к общему заключению, что, так как волновая функция описывает состояние системы, то для одних систем возможны только «симметричные» состояния, тогда как для других – только «антисимметричные», и никакой больше возможности нет. Значения ψ , не удовлетворяющие одному из этих свойств, не имеют реального смысла, и в таком случае следует принять $\psi = 0$.

8.3. Два рода частиц в квантовой механике. Принцип Паули

Выше было указано, что симметричность или антисимметричность волновой функции зависит исключительно от свойств самих частиц. Соответственно этому необходимо различать частицы двух родов, или классов, причем принадлежность частицы к тому или иному классу зависит от значения спина этой частицы. Частицы первого рода, называемые также частицами Бозе (по имени индийского ученого, разработавшего теорию для этих частиц), обладают тем свойством, что перемена их местами в соответствующей системе не приводит к изменению волновой функции, т.е. состояния системы из частиц Бозе описываются симметричными волновыми функциями. К частицам Бозе относится, в частности, фотоны, а также мезоны.

Частицы второго рода принято называть еще частицами Ферми (по имени итальянского ученого, который создал теорию для этих частиц). Состояние системы из таких частиц описывается антисимметричными волновыми функциями. К частицам Ферми относится, в частности, электрон (а также протон и нейтрон).

Еще раз необходимо подчеркнуть, что указанное деление всех микрочастиц на два класса является абсолютным, т.е. принадлежность частицы к какому-нибудь классу не зависит от состояния частицы, ее энергии, действия внешних полей и т.д. При переходе частицы из одного состояния в другое ее класс не изменяется. Это подразделение, следовательно, обусловлено самой природой частиц.

Для частиц, волновые функции которых антисимметричны, можно вывести важное положение, которое принято называть принципом Паули. Этот принцип непосредственно следует из свойств волновой функции. Выделим в системе из частиц Ферми две частицы и покажем, что они не могут находиться в состояниях с одинаковыми обобщенными координатами (с одинаковыми квантовыми числами) с учетом различия спинов. В самом деле, если координаты частиц k и j одинаковы, т.е. $q_k = q_j = q$, то волновая функция есть $\psi(q, q)$. При перемене частиц местами волновая функция, выражаемая таким путем, останется без изменения. Однако для системы из частиц Ферми волновая функция антисимметрична, т.е. перемена частиц местами должна приводить к изменению знака функции на обратный. Таким образом, допущение неверно, т.е. в системе из частиц с антисимметричными функциями $\psi(q, q) = 0$ и вероятность такого состояния тождественно обращается в нуль, откуда следует, что в этой системе не может быть двух частиц с одинаковыми состояниями (с одинаковыми всеми квантовыми числами). Это положение, равносильное запрету для систем из частиц Ферми, называют запретом, или принципом, Паули. Он был выведен вначале как чисто эмпирическое правило и лишь потом был обоснован теоретически. Запрет Паули относится ко всем микрочастицам с

антисимметричными функциями и, в частности, к электронам в атоме или молекуле. Очевидно, что частицы Бозе с симметричными волновыми функциями не подчиняются запрету Паули.

Величина спина частицы позволяет во всех случаях отнести частицу к тому или иному классу и указать, подчиняется ли она принципу Паули или нет.

8.3.1. Частицы Ферми. Эти частицы подчиняются запрету Паули; их состояния описываются антисимметричными волновыми функциями. Сюда относятся простейшие частицы, спин которых равен $\hbar/2$, а именно: электроны, позитроны, протоны, нейтроны. Все эти частицы называются частицами Ферми. Кроме простейших частиц, к этому классу относятся различные сложные частицы, атомы и молекулы, атомные ядра, причем решающее значение имеет суммарный спин такой частицы. К классу Ферми относятся сложные частицы, например атомы, общий спин которых равен нечетному числу значений $\hbar/2$. Эти частицы могут быть составлены или из нечетного числа частиц Ферми, обладающих спином $\hbar/2$, или из частиц Бозе и нечетного числа частиц Ферми. Так, к частицам Ферми относится ядро изотопа лития, состоящее из трех протонов и четырех нейтронов, ядро изотопа бериллия из четырех протонов и трех нейтронов. Сюда же относится атом азота из четырнадцати нуклонов в ядре и семи электронов вне ядра.

8.3.2. Частицы Бозе. Эти частицы не подчиняются запрету Паули, и их состояния описываются симметричными волновыми функциями. К этому классу принадлежат частицы, спин которых или равен нулю, или общий спин равен четному числу значений $\hbar/2$. Их называют также частицами с целочисленными спинами. Из элементарных «частиц» к частицам Бозе относится фотон, спин которого равен нулю или единице, а также мезоны. Сложные частицы Бозе состоят из четного числа частиц Ферми или из сочетания частиц Бозе с четным числом частиц Ферми. Поэтому, например, к частицам этого класса относятся: ядро атома гелия из четырех нуклонов, ядро атома углерода из 12 нуклонов. Сюда же относятся атом водорода, состоящий из протона и электрона с половинными спинами, атом гелия и другие частицы.

В заключение отметим, что существование частиц двух родов по признакам симметричности и антисимметричности волновой функции приводит к двум статистикам на основе квантовой теории. Одна из этих статистик была разработана Ферми и Дираком и относится, в частности, к электронам; другая вначале была введена Бозе, а затем развита Эйнштейном и применяется, в частности, к фотонам. Особенности этих двух систем будут более подробно рассмотрены далее.

8.4. Особенности применения статистического метода к квантованным системам

Основная задача статистики в применении к квантованным системам та же, что и в классической статистике, и сводится к нахождению распределения энергии в ансамбле из большого числа почти независимых подсистем (частиц). Эта задача для квантованных систем решается с помощью того же статистического метода, который был изложен выше. Макроскопические свойства системы, состоящей из большого числа микрочастиц, получаются по-прежнему как средние, взятые по совокупности. Метод Гиббса и в данном случае позволяет вывести основные термодинамические уравнения для квантованных систем, так как, рассматривая эти системы, можно, как делалось в классической статистике, образовать из них статистические ансамбли и, следуя Гиббсу, в дальнейшем пользоваться методами, описанными ранее. Однако в связи со специфическими свойствами отдельных микрочастиц, рассмотренными в предыдущем разделе, в прежние выводы следует ввести некоторые изменения, не вносящие, впрочем, нарушений общего метода.

Первое основное изменение касается определения состояния квантованной системы. Состояние микрочастицы в отношении энергии и других свойств определяется совершенно точно системой квантовых чисел (см. главу 3), которые могут, следовательно, рассматриваться как параметры состояния. С другой стороны, состояние микрочастицы может быть описано с помощью обобщенных координат и импульсов обычной механики, но не вполне точно, а с известной оцениваемой погрешностью. Поэтому возникают две возможности исследования состояния системы и нахождения распределения по состояниям. Можно, во-первых, вообще отказаться от обобщенных координат и импульсов и рассматривать распределение частиц по различным квантовым состояниям; это соответствует полному и точному квантовому описанию состояния системы. При этом следует учесть возможность вырождения, т.е. возможность таких состояний, когда один уровень энергии соответствует нескольким квантовым состояниям. Во-вторых, с помощью так называемого метода почти классического («квазиклассического») приближения удастся в ряде задач использовать обычный метод фазового пространства, вводя обобщенные координаты и импульсы. Казалось бы, что между классическими и квантованными системами различие столь велико, что невозможно дать единого подхода к их описанию. Из соотношения неопределенностей следует, что для квантованных систем принципиально имеется погрешность в оценке одновременных значений координаты и импульса и наименьшее произведение обеих погрешностей составляет величину порядка \hbar . Если положить, что $\hbar = 0$, то получается классическая система, если же $\hbar \neq 0$, то это соответствует квантованной системе. Но было установлено, что имеется много случаев, когда можно рассматривать \hbar как величину, не равную нулю, но все же настолько малую, что погрешности, связанные с принятием для нее конечного значения могут весьма мало влиять на результаты. В этом состоит сущность метода почти классического приближения, когда величина \hbar принимается весьма малой, но не равной нулю. Таким способом возможно учесть, с одной стороны, квантовомеханические свойства системы и, с другой – использовать универсальный статистический метод Гиббса с применением обобщенных координат и импульсов. Границы применимости метода почти классического приближения будут отмечены ниже. Далее необходимо отметить большое значение метода фазовых ячеек в квантовой статистике. Эта возможность непосредственно вытекает из принципиальных соображений, позволяющих точно установить размер каждой ячейки. В классической статистике размер ячейки (элементарного фазового объема) оставался в сущности неопределенным.

В квантовой статистике в почти классическом приближении, напротив, можно оценить величину элемента фазового объема исходя из соображений волновой механики. В квантовой механике рассматривается квант действия, т.е. вводится представление о том, что всякое «действие» является кратным определенному элементарному наименьшему действию, которое во всех случаях постоянно. Величина этого наименьшего действия представляет собой постоянную Планка h , имеющую размерность «действия», так как в системе СИ

$$h = Дж \cdot с = кг \cdot м^2 \cdot с^{-1}.$$

Таким образом, элемент действия, равный произведению элемента импульса на элемент координаты, не может быть меньше $h = h/2\pi$ и, значит:

$$\Delta p \cdot \Delta q = \hbar. \quad (8.5)$$

Но произведение $\Delta p \cdot \Delta q$ для системы с одной степенью свободы представляет собой площадь фазовой ячейки в фазовой плоскости. Следовательно, написанное соотношение дает размер плоской элементарной ячейки. Дробление на более мелкие

ячейки принципиально является недопустимым, так как \hbar есть наименьшее действие. То же непосредственно следует из соотношения неопределенностей (1.11), которое показывает, что произведение погрешностей в оценке координаты и импульса не может быть меньше \hbar , т.е. состояние одномерной системы нельзя задать точнее, чем согласно написанному выражению. Следовательно, выбор ячейки величиной меньше \hbar недопустим. Два состояния внутри ячейки размером \hbar уже совершенно неразличимы, т.е. представляют собой одно состояние. Возможно, конечно, дробление на более крупные ячейки, которые можно себе представлять как объединение нескольких элементарных квантовых ячеек в одну более крупную ячейку, называемую элементарной только условно. Однако применение таких укрупненных ячеек, строго говоря, допустимо только в статистике классических систем, где не учитывается квантовый характер действия и энергии.

Если система обладает f степенями свободы, то фазовый элементарный объем в μ -пространстве есть

$$\Delta \gamma = \Delta q_1 \Delta q_2 \dots \Delta q_f \cdot \Delta p_1 \Delta p_2 \dots \Delta p_f. \quad (8.6)$$

Это выражение, как легко видеть, состоит из f пар множителей с одинаковыми индексами. Для каждой пары согласно квантовому условию надо теперь положить:

$$\Delta q_k \cdot \Delta p_k = h; \quad (8.7)$$

поэтому элементарный фазовый объем для квантованной системы должен быть равным

$$\Delta \gamma = \Delta q_1 \Delta p_1 \cdot \Delta q_2 \Delta p_2 \cdot \dots \cdot \Delta q_f \Delta p_f = h^f. \quad (8.8)$$

Наконец, для ансамбля квантованных систем, взятом в почти классическом приближении и состоящим из N микрочастиц в фазовом Γ -пространстве, элемент объема, или объем фазовой ячейки, должен быть равен

$$\Delta \Omega = \Delta q_{11} \Delta p_{11} \dots \Delta q_{1N} \Delta p_{1N} \dots \Delta q_{NN} \Delta p_{NN} = h^N \quad (8.9)$$

или, если $F = Nf$ – общее число степеней свободы, то

$$\Delta \Omega = h^F. \quad (8.10)$$

Таким образом, квантование действия и соотношение неопределенностей принципиально устраняют произвол в делении фазового пространства на элементарные ячейки и дают возможность установления величины последних. Эта особенность квантовых представлений является собой важное свойство, позволяющее последовательно применять метод фазовых ячеек в квантовой статистике в почти классическом приближении. Отсюда вытекает ряд упрощений в расчетах квантованных систем. Нельзя не заметить, что разделение фазового пространства на ячейки в классической статистике уже подразумевает в скрытом виде квантование состояния систем.

Произведенное дробление фазового пространства на квантовые ячейки является весьма тонким, так как \hbar имеет величину порядка 10^{-34} Дж·с. В этих условиях предположение о том, что в одной ячейке может содержаться достаточно большое число систем, никогда не соблюдается. Простой расчет показывает, что для обычных микросистем большинство квантовых ячеек остается вообще пустым и во многих из них содержится по одной или по две частицы. Число ячеек получается больше числа взятых частиц. Однако общие статистические методы и в таких условиях позволяют найти

распределение и вычислить вероятность макросостояния (о чем сказано ниже). Следовательно, одна из трудностей классической статистики, состоящая в необходимости деления фазового пространства на ячейки неопределенных размеров, устраняется применением квантовых представлений, приводящих к совершенно определенным размерам ячеек, т.е. элементарных объемов.

Введенные ячейки соответствуют различным квантовым состояниям системы. Для решения многих задач статистики необходимо будет переходить от распределения систем по отдельным ячейкам к распределению по энергиям. Выделим какую-либо определенную часть фазового пространства, которой соответствует изменение энергии в интервале от E_i до $E_i + \Delta E_i$, и которая имеет фазовый объем $d\Omega$. Этот объем заполнен конечным числом квантовых фазовых ячеек, которое теперь легко подсчитать, зная объем каждой ячейки. На основании сказанного число ячеек z_i в рассматриваемом объеме $d\Omega$ Γ -пространства есть

$$z_i = \frac{\Delta\Omega}{h^F}. \quad (8.11)$$

Но, очевидно, фазовый объем зависит от E_i , так как обобщенные координаты и импульсы фазового пространства связаны с энергией. Поэтому в общем виде при почти классическом приближении всегда можно считать:

$$\Omega = \Phi(E) \quad (8.12)$$

и, значит,

$$\Delta\Omega = \frac{\partial\Phi(E)}{\partial E} \Delta E. \quad (8.13)$$

Таким образом, число ячеек или, что то же, число состояний с энергией от E_i до $E_i + \Delta E_i$ равно

$$z_i = \frac{1}{h^F} \cdot \frac{\partial\Phi(E)}{\partial E} \Delta E_i. \quad (8.14)$$

Это общее соотношение дает возможность переходить от распределения систем по состояниям к распределению по энергии. Очевидно, величина

$$Q = \frac{1}{h^F} \cdot \frac{\partial\Phi(E)}{\partial E} \quad (8.15)$$

представляет собой плотность распределения систем по энергиям.

Рассмотрим для примера частицы с тремя степенями свободы, находящиеся в реальном объеме V . Для этой системы фазовый объем, отвечающий энергии от 0 до ε (см. (7.39)) составляет:

$$\gamma = 4\pi V m \sqrt{2m} \cdot \int_0^\varepsilon \sqrt{E} dE. \quad (8.16)$$

В фазовом μ -пространстве размер ячейки в этом случае равен h^3 . Поэтому число ячеек в интервале ΔE_i равно по предыдущему

$$z_i = \frac{4\pi V m \sqrt{2m E_i}}{h^3} \Delta E_i. \quad (8.17)$$

Отсюда видно, что число ячеек даже при малых интервалах ΔE_i очень велико. Для 1 моля газа при нормальных условиях имеем $V = 2,24 \cdot 10^4 \text{ см}^3$, причем масса молекулы порядка 10^{-24} г и энергия в среднем равна $E \cong 10^{-14} \text{ эрг}$. Если даже взять ΔE равным 10 % от средней энергии молекулы, то из (8.17) следует, что $z_i \cong 10^{26}$. Эта величина очень значительна; она примерно в 10^3 раз превосходит число молекул в моле, так что действительно большинство ячеек оказывается пустым. Дробление фазового пространства получается достаточно мелким. Это во многих случаях дает возможность для квантованных систем, состоящих из большого числа микрочастиц, рассматривать квазиклассическое приближение, о котором было сказано выше.

Рассматривая квантованную систему в термостате, как и ранее, будем принимать равновероятность всех возможных состояний. Соответственно к ансамблю квантованных систем можно применять с достаточным приближением основные формулы Гиббса, вводя каноническое распределение систем в фазовом Γ -пространстве. Однако при этом следует учесть, что благодаря почти дискретным уровням энергии все дифференциалы являются бесконечно малыми в физическом смысле, т.е. это величины, которые можно выбрать достаточно малыми, но они не являются бесконечно малыми с математической точки зрения. Поэтому вероятность состояния с энергией E_i равна

$$\Delta\omega_i = \exp\left(\frac{\psi - E_i}{\theta}\right) \cdot \Delta\Omega. \quad (8.18)$$

Во всех случаях непрерывное распределение заменяется прерывистым и интегрирование должно быть заменено суммированием. Поэтому вероятность состояния может быть представлена соотношением

$$\Delta\omega_i = \frac{\exp\left(-\frac{E_i}{\theta}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{\theta}\right)}. \quad (8.19)$$

Взамен интеграла состояний для квантованных систем будем применять статистическую сумму состояний

$$Z = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{\theta}\right). \quad (8.20)$$

Среднее значение энергии квантованной системы равно

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_i E_i \exp\left(-\frac{E_i}{\theta}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{\theta}\right)}. \quad (8.21)$$

Заметим, что во всех формулах элементы фазового объема являются конечными и суммирование всюду ведется просто по всем таким элементам, которые представляют собой конечное множество в конечном объеме (счетное в бесконечном объеме).

Необходимо помнить еще, что для квантованных систем наблюдается вырождение отдельных уровней, что должно учитываться в статистических расчетах. В формулах (8.19), (8.21) подразумевалось, что вырождение учтено, т.е. в суммах разные состояния, отвечающие одной и той же энергии, дают соответствующие одинаковые слагаемые. Однако нетрудно преобразовать написанные соотношения, вводя кратность вырождения. Так, если уровням энергии $E_1, E_2, \dots, E_i, \dots$ соответствуют статистические веса $g_1, g_2, \dots, g_i, \dots$, то формулы принимают следующий вид:

1) вероятность i -го состояния:

$$\Delta \omega_i = \frac{g_i \exp\left(-\frac{E_i}{\theta}\right)}{\sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{\theta}\right)}; \quad (8.22)$$

2) статистическая сумма состояний:

$$Z = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{\theta}\right); \quad (8.23)$$

3) средняя энергия:

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_i g_i E_i \exp\left(-\frac{E_i}{\theta}\right)}{\sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{\theta}\right)}. \quad (8.24)$$

8.5. Функции распределения для квантованных систем.

Два вида квантовой статистики

Полный переход к статистике квантованных систем можно совершить, заменяя прежде всего задачу распределения систем по фазовым ячейкам в прежнем смысле задачей распределения систем по различным квантовым состояниям. При этом вместо положения Больцмана о равновероятности фазовых ячеек предполагается равновероятность квантовых состояний. Кроме того, необходимо учесть два следствия, вытекающие из свойств микрочастиц, рассмотренных выше:

1) принцип неразличимости тождественных частиц;

2) два вида волновых функций, описывающих поведение частиц Бозе или частиц

Ферми.

В статистике Максвелла – Больцмана для частиц одинаковой природы допускается возможность их различения, и это находит свое отражение в вычислении вероятностей микро- и макросостояний. Таким путем было получено известное выражение для статистического веса, из которого была получена функция распределения Гиббса. Теперь следует заново повторить эти выводы с учетом указанных двух положений о свойствах микрочастиц. Допуская, что частицы принципиально неразличимы, и рассматривая два рода частиц соответственно симметричным и антисимметричным волновым функциям, следует заново вычислить вероятности состояний, а отсюда соответствующие функции

распределения. Эта статистическая проблема сводится к подсчету состояний и, в сущности, расчеты являются задачами комбинаторики, известными в алгебре.

Далее будем пользоваться μ -пространством, рассматривая одну частицу как простейшую систему. Приведем сначала простой пример, ясно указывающий на три возможности, которые возникают в физической статистике при подсчете состояний, которые можно представить как размещение частиц по клеткам (ячейкам). Возьмем две частицы одинаковой природы и посмотрим, как можно разместить их в двух клетках. Сначала условимся, что обе частицы различимы, и потому обозначим их через a и b . Тогда, очевидно, возможны 4 случая размещения:

I	$a b$	–
II	–	$a b$
III	a	b
IV	b	a

Соответственно имеется 4 разных состояния: первое, когда обе частицы лежат в первой клетке, второе, когда обе частицы находятся во второй клетке, третье, когда частица a лежит в первой клетке, а b – во второй, и, наконец, четвертое, когда частица a находится во второй, а b – в первой клетке. Порядок расположения частиц в каждой клетке не имеет значения. Этот способ подсчета состояний применяется в классической статистике. Пусть теперь обе частицы неразличимы, и обозначим их одним индексом, например, через a . Тогда, как было раньше сказано, обмен их друг с другом в III и IV случаях «не соответствует никакому физическому явлению», т.е. состояния III и IV неотличимы, представляя собой одно состояние, а не два. Если не налагается никаких других ограничений на распределение и допускается, что вообще число частиц в каждой клетке произвольно, то указанный подсчет соответствует частицам Бозе, которые неразличимы и состояние которых описывается симметричными волновыми функциями. Следовательно, для частиц Бозе имеется не 4, а только три состояния:

I	$a a$	–
II	–	$a a$
III	a	a

Пусть теперь неразличимые частицы подчиняются запрету Паули. Они называются частицами Ферми и состояния описываются антисимметричными волновыми функциями. Для частиц Ферми по принципу Паули в каждом квантовом состоянии не может быть больше одной частицы (если учитывать разные спины). Тогда очевидно, что в предыдущей схеме состояния I и II отпадают и остается только одно допустимое состояние, дозволяемое принципом неразличимости и принципом Паули, а именно:

III	a	a
-----	-----	-----

Этот весьма простой пример показывает, что в зависимости от свойств частиц понятие микросостояния системы существенно изменяется, и отсюда следует, что вероятность состояния также будет различной. Поэтому введение принципа неразличимости частиц и учет свойств волновых функций заставляет говорить о двух квантовых статистиках:

1) статистике Бозе – Эйнштейна (для частиц с симметричными волновыми функциями);

2) статистике Ферми – Дирака (для частиц с антисимметричными функциями).

При выводе основных формул обеих статистик следует несколько видоизменить обычную статистическую схему. В методе ячеек ячейки будут рассматриваться как квантовые состояния частиц. Теперь выражение «частица находится в данной фазовой ячейке» будет означать, что частица находится в данном квантовом состоянии, которое характеризуется набором квантовых чисел. Неограниченную область фазового пространства разделим для удобства на отдельные участки так, чтобы каждый участок содержал достаточно большое число фазовых ячеек, и станем распределять частицы по ячейкам участка. Так, в какой-то i -й области фазового пространства выделим z_i ячеек и станем распределять N_i частиц по этим ячейкам, учитывая свойства частиц. Затем рассмотрим распределение всех частиц системы по всем областям и всем ячейкам. В сущности, будут два разнородных объекта изучения: ячейки и частицы, а также комбинации одного элемента с другим. Допустим, что система состоит из N частиц, так что при всяких комбинациях это число постоянно:

$$N = \sum_i N_i = \text{const}. \quad (8.25)$$

Вначале рассмотрим систему в изолирующей оболочке, т.е. энергия системы E есть величина постоянная, и это количество энергии соответственно распределено между N частицами и равно

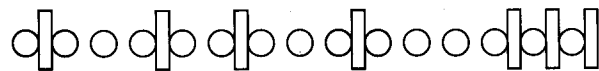
$$E = \sum_i E_i N_i. \quad (8.26)$$

Затем проведем расчет вероятностей состояния для двух статистик.

8.5.1. Статистика Бозе – Эйнштейна. В этой статистике поведение микрочастиц описывается симметричными волновыми функциями и частицы не подчиняются запрету Паули. Выделив область с z_i ячейками, найдем число перестановок N_i частиц по этим ячейкам, совместимое со свойствами частиц Бозе. Задача сводится к распределению неразличимых N_i элементов среди ячеек, причем в каждой ячейке число частиц ничем не ограничено. Соответствующая формула может быть найдена в комбинаторике, если сформулировать задачу как проблему нахождения числа способов, которыми N_i неразличимых объектов может быть размещено по z_i нумерованным ячейкам независимо от числа объектов в каждой. Можно показать, что это число способов равно

$$\omega_i = \frac{(N_i + z_i - 1)!}{N_i! (z_i - 1)!}. \quad (8.27)$$

Дадим простейший вывод этой формулы. Обозначим все частицы кружками, а перегородки между ячейками изобразим вытянутыми вертикально прямоугольниками. Тогда какое-то распределение кружков и штрихов будет выглядеть так:



Очевидно, этот ряд должен начинаться с какой-то ячейки, например с первой; число перестановок среди остальных равно $(z_i - 1)!$ Всего взаимно размещаемых элементов $N_i + z_i - 1$. Полное число перестановок среди этих элементов есть $(N_i + z_i - 1)!$ Однако среди них имеются такие, где неразличимые частицы переставляются между

собой, таких перестановок всего $N_i!$ Кроме того, в общем числе перестановок есть такие, когда переставляются ячейки между собой. Таких перестановок имеется $(z_i - 1)!$ Перестановки частиц и ячеек между собой не соответствуют новым состояниям. Поэтому общее число всех перестановок $(N_i + z_i - 1)!$ следует разделить на $N_i!$ и $(z_i - 1)!$, в результате чего получается формула (8.27). Величина ω_i означает число перестановок в области i . Полное число перестановок по всему фазовому пространству представляет собой статистический вес W_T . Он может быть найден перемножением всех ω_i по всем областям фазового пространства. Все ω_i необходимо именно перемножить, а не сложить, так как сочетание каждой из ω_i перестановок с ω_j перестановками дает $\omega_i \omega_j$ значений и так будет для всех областей пространства. Тогда

$$W_T = \prod_i \omega_i = \prod_i \frac{(N_i + z_i - 1)!}{N_i! (z_i - 1)!}, \quad (8.28)$$

где \prod_i – символ произведения по всем i . Логарифм этой величины пропорционален энтропии системы (см. главу 7). Поэтому находим:

$$\ln W_T = \sum_i [\ln(N_i + z_i - 1)! - \ln N_i! - \ln(z_i - 1)!]. \quad (8.29)$$

Допустим, что в каждой области имеется большое число ячеек и распределено большое число частиц. Тогда после замены факториалов выражениями по формуле Стирлинга

$$x! = \left(\frac{x}{e}\right)^x$$

и после пренебрежения единицами ($z_i \gg 1$) получим после сокращения:

$$\ln W_T = \sum_i [(N_i + z_i) \cdot \ln(N_i + z_i) - N_i \ln N_i - z_i \ln z_i]. \quad (8.30)$$

В статистической термодинамике изучается распределение при термодинамическом равновесии системы, т.е. необходимо найти распределение всех N_i по всем ячейкам, которое отвечало бы условию равновесия. Это распределение осуществляется наибольшим числом способов, и ему отвечает максимальное значение энтропии системы. Следовательно, необходимо найти условие, когда $\ln W_T$ максимально. Для этого находим вариацию $\ln W_T$, считая N_i переменным, и приравниваем ее нулю:

$$\delta \ln W_T = \sum_i [\ln(N_i + z_i) \cdot \delta N_i + \delta N_i - \ln N_i \delta N_i - \delta N_i] \quad (8.31)$$

или

$$\delta \ln W_T = \sum_i \left(\ln \frac{N_i + z_i}{N_i} \cdot \delta N_i \right) = 0. \quad (8.31 a)$$

При варьировании по N_i должны соблюдаться условия (8.25) и (8.26), которые дают:

$$\delta N = \sum_i \delta N_i = 0, \quad (8.32)$$

$$\delta E = \sum_i E_i \delta N_i. \quad (8.33)$$

Этими тремя соотношениями (8.31) – (8.33) исчерпываются все возможные вариации N_i . Пользуясь методом неопределенных множителей Лагранжа и умножая уравнение (8.32) на неопределенный множитель $\alpha = \ln B$, а уравнение (8.33) на неопределенный множитель $\beta = -1/\theta$, где θ имеет размерность энергии, а B – безразмерная константа, сложим равенства (8.31) – (8.33):

$$\sum_i \left(\ln \frac{N_i + z_i}{N_i} + \ln B - \frac{E_i}{\theta} \right) \delta N_i = 0. \quad (8.34)$$

Отсюда, так как $\delta N_i \neq 0$, то

$$\ln \frac{N_i + z_i}{N_i} + \ln B - \frac{E_i}{\theta} = 0. \quad (8.35)$$

Из этой формулы равновесное число частиц N_i в z_i ячейках составляет:

$$N_i = \frac{z_i}{\frac{1}{B} e^{\frac{E_i}{\theta}} - 1}. \quad (8.36)$$

Разделив N_i на z_i , находим среднее число частиц, приходящихся на одну i -ю ячейку, т.е. среднее заполнение ячеек, которое можно рассматривать как функцию распределения. Из (8.36) следует, что в данном случае

$$f = \frac{N_i}{z_i} = \frac{1}{\frac{1}{B} e^{\frac{E_i}{\theta}} - 1}. \quad (8.37)$$

Формулы (8.36) и (8.37) являются основными положениями статистики Бозе – Эйнштейна. Полная энергия системы теперь может быть представлена соотношением

$$E = \frac{E_i z_i}{\frac{1}{B} e^{\frac{E_i}{\theta}} - 1}. \quad (8.38)$$

Эта формула содержит две неопределенные константы B и θ . Первая из них может быть найдена из условия (8.25)

$$N = \sum_i N = \sum_i \frac{z_i}{\frac{1}{B} e^{\frac{E_i}{\theta}} - 1}. \quad (8.39)$$

Для нахождения θ поместим исследуемую систему в термостат. Из термодинамики известно, что

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}. \quad (8.40)$$

Так как

$$S = k_B \ln W_T, \quad (8.41)$$

то легко получить выражение для энтропии, если в формулу (8.30) подставить N_i из соотношений (8.35) и (8.36), что дает

$$\begin{aligned} \ln W_T &= \sum_i \left[\ln(N_i + z_i) \cdot \ln(N_i + z_i) - N_i \ln N_i - z_i \ln z_i \right] = \sum_i \left(N_i \ln \frac{N_i + z_i}{N_i} + z_i \ln \frac{N_i + z_i}{N_i} \right) = \\ &= \sum_i \left[N_i \left(\frac{E_i}{\theta} - \ln B \right) + z_i \ln \frac{\frac{1}{B} \exp\left(\frac{E_i}{\theta}\right)}{\frac{1}{B} \exp\left(\frac{E_i}{\theta}\right) - 1} \right] = \sum_i \left[N_i \left(\frac{E_i}{\theta} - \ln B \right) - z_i \ln \left(1 - B \exp\left(-\frac{E_i}{\theta}\right) \right) \right]. \end{aligned} \quad (8.42)$$

Принимая во внимание (8.25) и (8.26), из (8.42) получаем:

$$\ln W_T = \frac{E}{\theta} - N \ln B - \sum_i \left[z_i \ln \left(1 - B \exp\left(-\frac{E_i}{\theta}\right) \right) \right]. \quad (8.43)$$

Следовательно

$$S = k_B \ln W_T = \frac{E k_B}{\theta} - N k_B \ln B - k_B \sum_i \left[z_i \ln \left(1 - B \exp\left(-\frac{E_i}{\theta}\right) \right) \right]. \quad (8.44)$$

После дифференцирования выражения (8.44) и с учетом формулы для $\frac{\partial S}{\partial T}$ получаем:

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T} = \frac{k_B}{\theta}, \quad \text{откуда} \quad \theta = k_B T. \quad (8.45)$$

Последнее соотношение устанавливает, что θ в статистике Бозе–Эйнштейна имеет то же значение, что в классической статистике.

8.5.2. Статистика Ферми — Дирака. Эта теория относится к частицам, поведение которых описывается антисимметричными волновыми функциями и которые подчиняются запрету Паули. Последнее означает, что когда квантовое состояние частицы определяется четырьмя квантовыми числами, то в одной ячейке может быть только одна частица или клетка может быть пустой. Выведем формулу распределения для этого случая. Для системы из частиц Ферми рассмотрим i -ю область фазового пространства с z_i ячейками и будем распределять в них N_i частиц, причем, очевидно, в данном случае должно быть $z_i \geq N_i$, иначе будет нарушаться запрет Паули. Задача, таким образом, сводится к нахождению числа способов, которыми можно распределить N_i неразличимых

объектов в z_i клетках, помещая в каждую клетку только по одному элементу или оставляя клетку пустой. Среди задач комбинаторики рассмотрим сначала задачу нахождения числа способов, которыми N_i различных объектов может быть размещено по z_i пронумерованным ячейкам так, чтобы ни в одной из последних не было более одного объекта, причем $z_i \geq N_i$. Это число способов, очевидно, равно

$$\frac{z_i!}{(z_i - N_i)!} \quad (8.46)$$

В самом деле, для первого объекта имеется z_i возможностей размещения, тогда как для второго объекта после размещения первого имеется $(z_i - 1)$ возможностей, для третьего — $(z_i - 2)$ и т.д. Для последнего объекта остается лишь $(z_i - N_i + 1)$ возможностей. Таким образом, число размещений для всех N_i объектов равно

$$z_i(z_i - 1)(z_i - 2)(z_i - 3) \dots (z_i - N_i + 1) \quad (8.47)$$

или, иначе,

$$\frac{z_i(z_i - 1)(z_i - 2)(z_i - 3) \dots (z_i - N_i + 1) \dots 1}{(z_i - N_i)!} = \frac{z_i!}{(z_i - N_i)!} \quad (8.48)$$

Если принять, что все N_i объектов неразличимы между собой, то $N_i!$ различных перестановок N_i объектов в ячейках следует считать за одно размещение. Поэтому полученное число способов надо еще разделить на $N_i!$. Следовательно, число перестановок в i -й области фазового пространства для частиц Ферми равно

$$\omega_i = \frac{z_i!}{(z_i - N_i)! N_i!} \quad (8.49)$$

Полное число перестановок для всего фазового пространства, или термодинамическую вероятность, найдем перемножением всех выражений (8.49), и тогда

$$W_T = \prod_i \omega_i = \prod_i \frac{z_i!}{N_i!(z_i - 1)!} \quad (8.50)$$

Сравнивая (8.50) и (8.28), находим, что они существенно различны, и это указывает на отличие обеих статистик.

Далее, поступая, как в случае статистике Бозе – Эйнштейна, приходим к окончательной формуле

$$N_i = \frac{z_i}{\frac{1}{B} e^{\frac{E_i}{\theta}} + 1} \quad (8.51)$$

Видно, что в данном случае функция распределения частиц, или среднее число заполнения на одну ячейку, т.е. на одно состояние, есть

$$f = \frac{N}{z_i} = \frac{1}{\frac{1}{B} e^{\frac{E_i}{\theta}} + 1} \quad (8.52)$$

Положительный знак в знаменателе отличает эту функцию от той, которая выводилась в статистике Бозе – Эйнштейна (формула 8.37). Соотношения (8.51) и (8.52) являются основными формулами статистики Ферми – Дирака. Они также имеют две постоянные B и θ и находятся, как и в статистике Бозе – Эйнштейна. Так постоянная B вычисляется из условия

$$N = \sum_i N = \sum_i \frac{z_i}{\frac{1}{B} e^{\frac{E_i}{\theta}} + 1}, \quad (8.53)$$

а вторая постоянная равна

$$\theta = k_B T.$$

Возвратимся к классической статистике, чтобы сравнить ее с обеими квантовыми статистиками. Можно показать, что полученная в главе 7 методом ячеек Больцмана формула для среднего числа заполнения на одну ячейку в наиболее общем виде записывается так:

$$f = \frac{N_i}{z_i} = \frac{1}{\frac{1}{B} e^{\frac{E_i}{\theta}}} \quad (8.54)$$

Введенные функции распределения f для двух квантовых статистик и классической статистики дают среднее распределение числа частиц (систем) по ячейкам, означаящим вообще квантовые состояния. Сравним теперь три полученных результата, т.е. формулы (8.37) (8.52) и (8.54), вводя символические обозначения:

$$f_{BE} = \left(\frac{1}{B} e^{\frac{E_i}{\theta}} - 1 \right)^{-1} \quad (\text{статистика Бозе – Эйнштейна}); \quad (8.55 \text{ а})$$

$$f_{FD} = \left(\frac{1}{B} e^{\frac{E_i}{\theta}} + 1 \right)^{-1} \quad (\text{статистика Ферми – Дирака}); \quad (8.55 \text{ б})$$

$$f_{MB} = \left(\frac{1}{B} e^{\frac{E_i}{\theta}} \right)^{-1} \quad (\text{статистика Максвелла – Больцмана}). \quad (8.55 \text{ в})$$

Из общих формул (8.55 а) и (8.55 б) для обеих квантовых статистик вытекают следствия в применении к конкретным квантованным системам, хорошо оправдывающиеся на опыте. Указанное отличие функций распределения носит принципиальный характер и заключает в себе глубокий физический смысл, что обусловлено исключительно различием в природе микрообъектов и не зависит от внешних условий.

Сравнение функций распределения ясно указывает, что классическая статистика, строго говоря, не имеет места в природе. Все микрообъекты являются обязательно квантованными системами, и для них оправдывается либо формула (8.55 а) либо формула

(8.55 б). Однако если постоянная B очень мала, то $1/B$ весьма велико, и тогда в (8.55 а) и в (8.55 б) можно пренебречь единицей. В таком случае приходим к классической статистике, которая является предельной квантовой статистикой. В самом общем случае при условии

$$\frac{1}{B} e^{\frac{E_i}{k_B T}} \gg 1 \quad (8.56)$$

вновь получается классическая статистика, в которой квантовые свойства системы становятся незаметными. Эти сопоставления приводят также к выводу о допустимости указанного ранее квазиклассического приближения.

Сравнение формулы (8.44) с аналогичной формулой для статистики Ферми–Дирака позволяет написать общее выражение для энтропии квантовых систем:

$$S = k_B \ln W_T = \frac{E}{T} - N k_B \ln B \mp k_B \sum_i \left[z_i \ln \left(1 \mp B \exp \left(-\frac{E_i}{k_B T} \right) \right) \right]. \quad (8.57)$$

Знак минус в этой и последующих формулах соответствует статистике Бозе – Эйнштейна, знак плюс применяется в статистике Ферми – Дирака.

С помощью этого выражения нетрудно найти свободную энергию и сумму состояний для обеих квантовых статистик.

Так как свободная энергия ψ равна

$$\psi = E - TS,$$

то согласно (8.57) находим:

$$\psi = N k_B \ln B \pm k_B T \sum_i \left[z_i \ln \left(1 \mp B \exp \left(-\frac{E_i}{k_B T} \right) \right) \right]. \quad (8.58)$$

Далее, учитывая, что сумма состояний есть $Z = \exp \left(-\frac{\psi}{k_B T} \right)$, получаем:

$$\ln Z = \frac{\psi}{k_B T} = -N \ln B \mp \sum_i \left[z_i \ln \left(1 \mp B \exp \left(-\frac{E_i}{k_B T} \right) \right) \right]. \quad (8.59)$$

Для полной энергии системы справедлива формула

$$E = \sum_i \frac{E_i z_i}{\frac{1}{B} \exp \left(\frac{E_i}{k_B T} \mp 1 \right)}. \quad (8.60)$$

Соотношения (8.58) – (8.60) дают возможность получить все термодинамические формулы для квантовых систем, подчиняющихся любой из статистик. Существенно, однако, что постоянная B остается неопределенной; ее значение может быть найдено в различных частных задачах. Для удобства введем обозначение $B = \exp(-\alpha)$. Тогда формулы для энтропии, свободной энергии и суммы состояний принимают вид:

энтропия

$$S = k_B \ln W_T = \frac{E}{T} + N k_B \alpha \mp k_B \sum_i \left[z_i \ln \left(1 \mp \exp \left(-\frac{\alpha E_i}{k_B T} \right) \right) \right]; \quad (8.61)$$

свободная энергия

$$\psi = -N k_B T \alpha \pm k_B T \sum_i \left[z_i \ln \left(1 \mp \exp \left(-\frac{\alpha E_i}{k_B T} \right) \right) \right]; \quad (8.62)$$

сумма состояний

$$\ln Z = \frac{\psi}{k_B T} = N \alpha \mp \sum_i \left[z_i \ln \left(1 \mp \exp \left(-\frac{\alpha E_i}{k_B T} \right) \right) \right]. \quad (8.63)$$

8.6. Квантовая статистика идеального одноатомного газа. Вырождение газов

Рассмотрение идеального газа в квантовой статистике имеет особое значение. Во-первых, принципиально всякий газ в зависимости от природы составляющих его частиц (атомов) должен следовать или статистике Ферми, или статистике Бозе, и поэтому важно с помощью этих схем описать известные основные свойства газов. Необходимо проследить, какие отличия вносит применение квантовой статистики, и убедиться, насколько полученные результаты соответствуют опытными данным. Во-вторых, по современному представлению идеальный одноатомный газ есть понятие значительно более широкое, чем то, которым мы до сих пор пользовались. Под определение идеального одноатомного газа подходят не только газы в обычном смысле, т.е. состоящие из атомов вещества, но также электронный газ, образуемый электронами, а также световой газ, состоящий из квантов света – фотонов. Следовательно, статистика одноатомного газа должна рассматриваться как весьма общая проблема, имеющая широкое применение в разных областях. Отличие между газом из частиц вещества и фотонным газом сразу должно быть отмечено. При малой плотности газа допустимо пренебрегать взаимодействием частиц, так что газ из частиц вещества можно отнести к идеальному газу. Что касается фотонов, то из квантовой механики следует, что они вообще очень слабо взаимодействуют друг с другом, так что это условие соблюдено. В газе из обычных частиц число их постоянно в простейших условиях (за исключением, например, случаев взаимодействия электронов с позитронами, когда возможны рождение и аннигиляция частиц и т.п.), напротив, в фотонном газе число фотонов может изменяться (поглощение стенками и т.д.).

Пусть в сосуде объемом V содержится N частиц идеального одноатомного газа, обладающих тремя степенями свободы. Число состояний газа, равное числу ячеек с энергией от E_i до $E_i + \Delta E_i$, согласно формуле (8.17) составляет:

$$z_i = \frac{4\pi V m \sqrt{2m E_i}}{h^3} \Delta E_i.$$

Поэтому число частиц с энергией от E_i до $E_i + \Delta E_i$ есть по предыдущему

$$N_i = \frac{4\pi V m \sqrt{2mE_i}}{h^3} \frac{\Delta E_i}{B \exp\left(\frac{E_i}{k_B T} \mp 1\right)}. \quad (8.64)$$

Общее число частиц газа легко найти отсюда суммированием по всем значениям энергии:

$$N = \sum_i N_i = \frac{2\pi V (m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \sum_i \frac{E_i^{\frac{1}{2}} \Delta E_i}{B \exp\left(\frac{E_i}{k_B T} \mp 1\right)}. \quad (8.65)$$

Для невозбужденных состояний частиц газа энергетические уровни распределены практически непрерывно и, как показано выше, z_i весьма велико; поэтому с достаточной степенью точности суммирование в предыдущей формуле можно заменить интегрированием по всем значениям энергии, и тогда

$$N = \frac{2\pi V (m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{E^{\frac{1}{2}} dE}{B \exp\left(\frac{E}{k_B T} \mp 1\right)}. \quad (8.65 a)$$

Полная (средняя) энергия системы может быть представлена суммой

$$\langle E \rangle = \sum_i N_i E_i$$

или

$$\langle E \rangle = \frac{2\pi V (m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{E^{\frac{3}{2}} dE}{B \exp\left(\frac{E}{k_B T} \mp 1\right)}. \quad (8.66)$$

Энтропия газа вычисляется по уравнению (8.57), где суммирование заменяется интегрированием, что дает:

$$S = \frac{\langle E \rangle}{T} - N k_B \ln B \mp k_B \frac{2\pi V (m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int_0^{\infty} E^{\frac{1}{2}} \ln \left(1 \mp B \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \right) dE. \quad (8.67)$$

Наконец, легко получить выражение для свободной энергии и интеграла состояний. Так как

$$\psi = E - TS,$$

то, подставляя сюда S из формулы (8.67) и заменяя N значением из (8.65 a), имеем:

$$\psi = k_B T \frac{2\pi V (m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int_0^{\infty} E^{\frac{1}{2}} \left[\frac{1}{B \exp\left(\frac{E_i}{k_B T} \mp 1\right)} \ln B \mp \ln \left(1 \mp B \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \right) \right] dE \quad (8.68)$$

и также:

$$\ln Z = \frac{\psi}{k_B T},$$

как и ранее.

Полученные основные формулы для газа независимо от того, состоит ли он из частиц Бозе или частиц Ферми, существенно отличаются от соотношений, которые выводились в классической статистике. Вполне очевидно, что имеют место отступления от свойств «классического» идеального газа, обусловленные исключительно особенностями микрочастиц. Поэтому такие газы принято называть вырожденными газами, причем степень отклонения от свойств классической системы, или степень вырождения всецело зависит от константы B , входящей в основные формулы и называемой показателем или фактором вырождения. Обычно различают слабое и сильное вырождение, смотря по величине B , которая может меняться в широких пределах в зависимости от различных условий.

Рассмотрим сначала общие свойства вырожденных газов, не устанавливая детальнее природу составляющих частиц. Особенности газов из частиц Ферми или частиц Бозе будут изучены далее, после общего анализа.

Прежде всего покажем, что формулы классической статистики Максвелла–Больцмана получаются как предельные соотношения, когда степень вырождения газа очень мала, т.е. классические газы представляют собой системы с очень слабой степенью вырождения. Обозначим для удобства, как и ранее, $B = \exp(-\alpha)$, и рассмотрим случай, когда α представляет собой большую положительную величину, так что B мало по сравнению с единицей. Такой газ называется слабо вырожденным. Вводя α в выше приведенные формулы для числа частиц с энергией от E_i до $E_i + \Delta E_i$, получим выражение

$$N_i = \frac{2\pi V (m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{E_i^{\frac{1}{2}} \Delta E_i}{B \exp\left(\alpha + \frac{E_i}{k_B T} \mp 1\right)}. \quad (8.69)$$

Соответственно изменяются и остальные формулы (8.65 a) – (8.68). В соотношении (8.69) для всех значений E_i , начиная с самых малых, всегда

$$\exp\left(\alpha + \frac{E_i}{k_B T}\right) \gg 1,$$

так как α положительное и большое. Поэтому единицей в знаменателе (8.69) можно пренебречь и теперь с достаточной точностью можно принять:

$$N_i = \frac{2\pi V (m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} E_i^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\alpha - \frac{E_i}{k_B T}\right) \Delta E_i. \quad (8.70)$$

Теперь выражение для полного числа частиц газа имеет вид

$$N = \frac{2\pi V (m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \exp(-\alpha) \int_0^{\infty} E^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE, \quad (8.71)$$

который позволяет определить α . В это выражение входит определенный интеграл, который преобразуется в интеграл Пуассона I_2 ; поэтому

$$N = \frac{(2\pi mk_B T)^{3/2}}{h^3} \exp(-\alpha) V,$$

откуда

$$\alpha = \ln \frac{N}{V} \cdot \frac{(2\pi mk_B T)^{3/2}}{h^3}. \quad (8.72)$$

Пользуясь этим значением α , можно с помощью общих формул (8.66) – (8.68) найти полную энергию газа E , распределение частиц по энергиям, энтропию и свободную энергию и убедиться, что при этом получаются формулы классической статистики Максвелла–Больцмана. Соответствующие вычисления несложные. В качестве примера покажем, что при слабом вырождении газа, когда α выражается соотношением (8.72), получается классический закон распределения энергии по степеням свободы. В самом деле, выражение (8.66) для полной энергии при большом α после пренебрежения единицей принимает вид

$$\langle E \rangle = \frac{2\pi V (m)^{3/2}}{h^3} \exp(-\alpha) \int_0^\infty E^{3/2} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE. \quad (8.73)$$

В формулу (8.73) входит определенный интеграл, величина которого может быть найдена с помощью преобразования его в интеграл Пуассона:

$$I = \int_0^\infty x^2 \exp\left(-\frac{x}{\beta}\right) dx = \frac{3}{4} \sqrt{\pi} \beta^3,$$

что дает

$$\langle E \rangle = \frac{2\pi V (2m)^{3/2} \exp(-\alpha) \cdot 3(k_B T)^{5/2}}{4\sqrt{\pi} \cdot h^3}. \quad (8.74)$$

Подставляя сюда α из формулы (8.72), находим:

$$\langle E \rangle = \frac{2\pi V (2m)^{3/2} \cdot 3(k_B T)^{5/2} h^3 N}{4\sqrt{\pi} \cdot h^3 (2\pi m k_B T)^{3/2} \cdot V} = \frac{3}{2} N k_B T. \quad (8.75)$$

Отсюда для одной молекулы получаем:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} k_B T,$$

а на одну степень свободы, в согласии с классической статистикой, приходится энергия $k_B T/2$. Нетрудно также вывести известное уравнение состояния идеального газа, если по

выражению (8.67) для энтропии найти давление и использовать формулу (8.72). Заметим, кстати, что в классическое соотношение для энтропии 1 моля идеального газа входит константа энтропии, остающаяся неопределенной величиной, причем классическая статистика не дает способов ее определения. Напротив, принимая во внимание слабое вырождение газа, можно с помощью значения α из (8.72) вычислить эту константу.

Таким образом, классическая статистика соответствует слабому вырождению газа из микрочастиц, т.е. слабо вырожденные газы следуют классическим законам; отсюда выясняется роль этих законов как предельных квантовых закономерностей. Следовательно, классическая статистика не имеет самодовлеющего значения и является частным предельным случаем квантовой статистики.

В каких случаях имеет место слабое вырождение квантованного газа и когда он вполне подобен «классическому идеальному газу», видно из приближенной формулы (8.72). Величина α имеет достаточно большое значение, при котором $\exp(\alpha) \gg 1$, когда газ из частиц данной массы находится при высокой температуре T и плотность его невелика. В самом деле, из (8.72) видно, что α возрастает с повышением температуры и, кроме того, увеличивается по мере увеличения отношения V/N , обратно пропорционального плотности газа. Для газов с большой массой частиц (например, для газов с большим атомным весом) α выше, чем для газов с небольшим атомным весом. С помощью (8.72) можно показать, что даже для водорода при $T = 300 \text{ K}$ и при атмосферном давлении величина $\exp(\alpha)$ равна $\sim 6 \cdot 10^4$, т.е. в этих условиях соблюдается $\exp(\alpha) \gg 1$, причем снижение температуры до $T = 30 \text{ K}$ не изменяет этого неравенства. Вообще в обычных условиях атомарные и молекулярные газы являются слабо вырожденными системами, поэтому и оправдываются с большой точностью законы классической статистики. Только при низких температурах вблизи 0 K для сильно сжатых газов значение α по (8.72) получается достаточно малым и вырождение начинает играть заметную роль в свойствах газа.

При достаточно сильном вырождении пренебрежение единицей в основных статистических формулах становится недопустимым и описание поведения вырожденного газа сводится к исследованию общих соотношений (8.65) – (8.68). В этом случае можно найти второе приближение для величины α . Расчеты получаются достаточно сложными, так как интегралы, входящие в указанные формулы, приходится представлять в виде сходящихся рядов. Полученные результаты показывают, что для вырожденных газов не получается той простой зависимости энергии от температуры, как это имело место в классической статистике. Средняя энергия одной частицы оказывается зависимой от степени вырождения газа V , которая сама является функцией температуры и свойств газа. Поэтому и энергия на одну степень свободы не равна $k_B T/2$, как ранее, а выражается сложной функцией температуры, плотности газа и атомной массы.

В общем анализе свойств вырожденных газов пока не учитывалась природа микрочастиц. Сходство основных статистических формул для газов из частиц Бозе и из частиц Ферми допускает до известной черты совместное рассмотрение. Однако это не значит, что между свойствами газов той или иной природы нет вообще никакого различия. Напротив, можно показать, что особенность природы микрочастиц при достаточно сильных вырождениях заметно сказывается на поведении газа в разных условиях. Рассмотрим отдельно свойства газов Бозе и газов Ферми.

8.6.1. Газы из частиц Бозе. Соответственно исходным положениям статистики Бозе – Эйнштейна для газов из частиц Бозе следует взять знак минус перед единицей во всех выведенных формулах. Наличие знака минус перед единицей весьма существенно отражается на поведении вырожденного газа. В самом деле, отсюда следует, что для частиц Бозе величина α всегда положительна, так как число частиц и полная энергия газа

могут быть по смыслу только положительными величинами. Число частиц Бозе с энергией от E_i до $E_i + \Delta E_i$ по формуле (8.69) равно

$$N_i = \frac{2\pi V g(m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{E_i^{\frac{1}{2}} \Delta E_i}{\exp\left(\alpha + \frac{E_i}{k_B T} - 1\right)}, \quad (8.76)$$

где g – кратность вырождения квантовых уровней. При $\alpha > 0$ эта величина всегда положительна; между тем, если взять $\alpha < 0$, то при малых E_i были бы возможны значения N_i , которые являлись бы отрицательными, что лишено физического смысла. Отсюда видно, что α меняется в пределах от 0 до $+\infty$. Соответственно имеем:

слабое вырождение: $\alpha \rightarrow \infty$ ($B \cong 0$);

сильное вырождение: $\alpha \rightarrow 0$ ($B \cong 1$).

Очень слабо вырожденные газы Бозе следуют с достаточной точностью классическим законам идеальных газов. В широком интервале температур и при не очень значительных плотностях вырождение в соответствии с формулой (8.72) для всех газов Бозе ничтожно мало. В области 5–10 К небольшие отступления от поведения классического идеального газа, предсказываемые теорией вырождения, как правило, затухают отступлениями от идеальности за счет поправок Ван-дер-Ваальса.

Средняя энергия частицы для случая достаточно сильного вырождения газа Бозе может быть найдена из соотношения

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} k_B T \left[1 - 0,1768 \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{N}{V} - 0,0033 \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^3 \cdot \left(\frac{N}{V} \right)^2 - \dots \right], \quad (8.77)$$

откуда видно, что отступления от классического соотношения $\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} k_B T$ тем больше, чем больше плотность газа, меньше масса его атома и ниже температура.

Примером вырожденного газа Бозе является жидкий гелий II при низких температурах. Свойства гелия наиболее благоприятны для изучения явления вырождения, хотя, казалось бы, водород, как более легкий, должен в большей степени обнаруживать вырождение. Однако при низких температурах водород состоит из молекул H_2 , тогда как гелий – из атомов He, т.е. к нему применимы выводы для простейшего одноатомного газа. Изотоп гелия He^4 , состоящий из четырех нуклонов и двух электронов, следует статистике Бозе. Его температура кипения весьма низка и составляет 4,2° К, тогда как водород кипит при 20,3 К. Расчеты с применением статистики Бозе показывают, что при температуре около 3 К идеальный газ из атомов гелия с плотностью, близкой к плотности жидкого гелия, должен быть почти полностью вырожденным ($\alpha \cong 0$). Работы Кеезома, Капицы, Ландау и других исследователей показали, что при температуре 2,2 К гелий испытывает фазовое превращение и переходит в жидкий гелий II, свойства которого являются аномальными. В твердое состояние гелий переходит только при давлениях свыше 25 атм. Многие свойства жидкого гелия II, например его сверхтекучесть, совпадают с предсказываемыми теорией вырождения газов из частиц Бозе. Хотя величины отступлений от идеальности в поведении жидкого гелия, найденные из теории вырождения газов, одного порядка с отступлениями, обусловленными поправками Ван-

дер-Ваальса, все же большинство исследователей считает, что наблюдаемые отступления вызываются как действием молекулярных сил, так и вырождением. Поэтому изучение свойств жидкого гелия II представляет большой интерес с точки зрения проверки некоторых положений квантовой статистики.

Кроме жидкого гелия, в земных условиях не встречается газ Бозе с сильным вырождением; поэтому статистика Бозе для газов из частиц вещества имеет малое значение и ценна только для описания свойств фотонного газа.

8.6.2. Газы из частиц Ферми. К этим газам применяется статистика Ферми – Дирака, что соответствует знаку плюс перед единицей в выше полученных формулах. Это обстоятельство значительно сказывается на поведении газов Ферми, особенно при больших вырождениях.

Число частиц Ферми с энергией от E_i до $E_i + \Delta E_i$ по формуле (8.69) равно

$$N_i = \frac{2\pi V g(m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{E_i^{\frac{1}{2}} \Delta E_i}{\exp\left(\alpha + \frac{E_i}{k_B T} + 1\right)}. \quad (8.78)$$

Отсюда следует, что при всех значениях α от $-\infty$ до $+\infty$ величина N_i остается положительной, т.е. любые значения α приведут к описанию, имеющему физический смысл. Поэтому α может быть как положительным, так и отрицательным числом. Соответственно для вырожденных газов Ферми имеем:

слабое вырождение: $\alpha \rightarrow \infty$ ($B \cong 0$);

среднее вырождение: $\alpha \cong 0$ ($B \cong 1$);

сильное вырождение: $\alpha \rightarrow -\infty$ ($B \rightarrow \infty$).

Слабо вырожденные газы Ферми с достаточной точностью следуют классической статистике, как это видно из общего анализа, причем и в данном случае вырождение становится заметным лишь при очень низких температурах, при большой плотности газа и малом атомном весе.

Необходимо обратить внимание на то, что частицы газа Ферми подчиняются запрету Паули, т.е. в каждой ячейке может находиться не более одной такой частицы (если не учитывать спинов). Это обстоятельство приводит к отличию в характере заполнения отдельных ячеек частицами Ферми и частицами Бозе. Среднее число заполнения ячейки в статистике Ферми – Дирака выражается, как известно, функцией распределения вида

$$f = \frac{1}{\exp\left(\alpha + \frac{E_i}{k_B T} + 1\right)}.$$

При сильном вырождении, когда α отрицательно и велико по абсолютному значению, это выражение показывает, что для малых E_i величина f близка к единице,

тогда как для высоких энергетических уровней при $\exp\left(\frac{E_i}{k_B T}\right) \cong \exp(\alpha)$ имеем $f \cong \frac{1}{2}$.

Следовательно, при сильном вырождении все уровни с небольшой энергией равномерно и до предела заполнены, а уровни с большими энергиями заполнены в среднем наполовину. С изменением температуры характер заполнения существенно изменяется, как показано

на рис. 8.2. Наиболее заметны различия при очень низких температурах, когда $T \approx 0$. В этих условиях при конечных α для газов Ферми функция распределения обращается в единицу, т.е. все ячейки до некоторого предела, соответствующего числу частиц, являются заполненными, тогда как остальные пусты. Распределение носит в данном случае ступенчатый характер и является особенно простым, так как в каждой ячейке находится по одной частице (рис. 8.2). Поэтому рассмотрение газа Ферми при абсолютном нуле дает возможность подробно изучить свойства системы. Частицы Бозе вблизи абсолютного нуля иначе распределены по ячейкам, а именно: большое число их концентрируется на низких уровнях энергии, так как здесь запрет Паули недействителен; эта же особенность получается из анализа функции распределения в статистике Бозе-Эйнштейна.

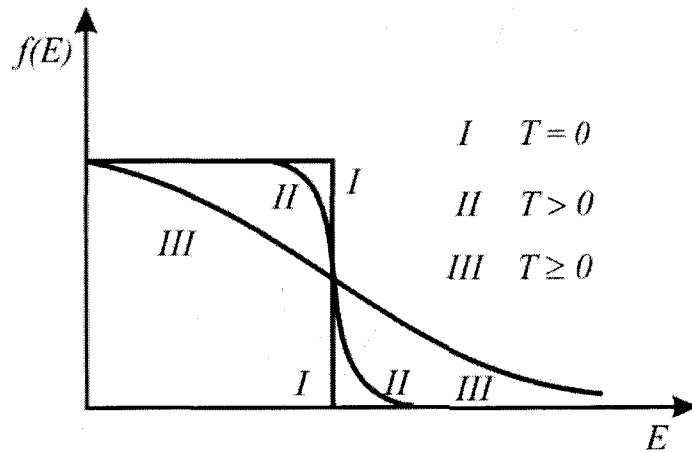


Рис. 8.2. Зависимость степени заполнения квантовых состояний в статистике Ферми - Дирака от температуры.

Расчеты показывают, что газы Ферми из атомов (и молекул) являются практически невырожденными в широком интервале температур и плотностей. Следовательно, и в данном случае к таким газам можно применять классическую статистику.

Картина существенно изменяется, если газ Ферми состоит из электронов. Для этих частиц возможно весьма сильное вырождение, например для электронов в металлах, как будет показано далее. Поэтому главной областью применения статистики Ферми является теория электронного газа в металлах.

8.7. Сравнение функций распределения трех типов статистик

В заключение раздела полезно сравнить функции распределения для обеих статистик с распределением классической статистики Максвелла - Больцмана (см. рис. 8.3). Функция f , дающая среднее заполнение по состояниям, имеет вид

$$f = \frac{1}{\frac{1}{B} \exp\left(\frac{E_i}{k_B T} \mp 1\right)}$$

Когда газ является сильно вырожденным, то в статистике Бозе - Эйнштейна

$$f_{BE} = \frac{1}{\frac{1}{B} \exp\left(\frac{E_i}{k_B T} - 1\right)}$$

средние числа заполнения нижних уровней энергии велики и превышают числа заполнения в классической статистике. Это видно из того, что при большом B и малом $\exp\left(\frac{E_i}{k_B T}\right)$ величина $\frac{1}{B} \exp\left(\frac{E_i}{k_B T}\right)$ мала и близка к 1, тогда как в классической статистике

$$f_{MB} = \frac{1}{\frac{1}{B} \exp\left(\frac{E_i}{k_B T}\right)},$$

а $B=1$, т.е. f_{MB} невелико. Для высоких уровней энергии обе функции лишь немного отличаются друг от друга. Следовательно, при сильном вырождении газ Бозе как бы конденсируется около низших уровней энергии. Это явление иногда называют Бозе-конденсацией.

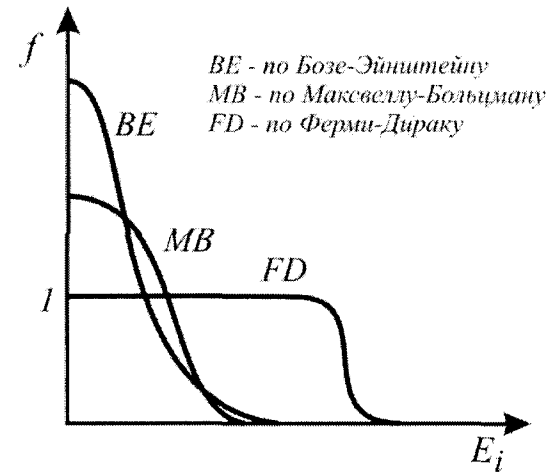


Рис. 8.3. Зависимость функций распределения квантовых статистик Бозе-Эйнштейна (BE), Ферми-Дирака (FD) и классической статистики Максвелла-Больцмана (MB).

В статистике Ферми - Дирака

$$f_{FD} = \frac{1}{\frac{1}{B} \exp\left(\frac{E_i}{k_B T} + 1\right)}$$

при сильном вырождении (большое B) член $\frac{1}{B} \exp\left(\frac{E_i}{k_B T}\right)$ сравнительно мал в области малых и больших энергий, т.е. f_{FD} практически постоянно и близко к 1, причем мало зависит от энергии. Лишь для весьма высоких уровней, когда $\exp\left(\frac{E_i}{k_B T}\right) \gg B$, можно пренебречь единицей, и получается распределение, близкое к классическому. Эти особенности функций распределения показаны на рис. 8.2, из которого видно, что в

статистике Ферми распределение в широком интервале не зависит от энергии. Только самый конец кривой напоминает максвелловскую колоколообразную кривую. Область постоянства величины f зависит от степени вырождения; ясно, что чем больше вырождение, тем дальше уходит вправо конец кривой. Функции Бозе – Эйнштейна и Максвелла – Больцмана ближе соответствуют друг другу, хотя, как видно, кривая для первой статистики лежит выше классической в области малых энергий.

ГЛАВА 9

ТЕОРИЯ АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА

9.1. Общие положения теории абсолютных скоростей реакций

Строгая теория химических реакций должна исходить из квантовомеханических представлений. Однако на настоящей стадии развития квантовой химии проблема разработки более или менее строгой квантовомеханической теории химических реакций, пригодной для рассмотрения взаимодействий больших молекулярных систем, встречается с определенными вычислительными затруднениями. Хотя современная квантовая теория химических реакций ввела в науку много новых положений и понятий, принципиальных и общих для любой реакции, она пока имеет ограниченную возможность применения.

Современная квантовая теория химических реакций, получившая название теории активированного комплекса или теории переходного состояния, впервые разработана Г. Эйрингом одновременно с М. Эвансом и М. Поляни. Сущность этой теории заключается в том, что в процессе любой химической реакции, координаты атомов молекул непрерывно изменяются от первоначальной конфигурации до конечной конфигурации продуктов реакции. Для всех химических реакций существует некоторая промежуточная критическая конфигурация, через которую обязательно проходит система в конечное состояние и, наоборот, из конечного в начальное. Эта критическая конфигурация, которая называется «активированным комплексом» или «переходным состоянием», находится на вершине потенциального барьера (на седловине поверхности потенциальной энергии), через которую проходит энергетически наиболее выгодный путь изменения координат конфигурации атомов реагирующих молекул из начального состояния в конечное. Энергия активированного комплекса по отношению к уровням энергии начальных и конечных конфигураций атомов определяет энергию активации прямого и обратного процессов соответственно. Химическая реакция может осуществиться только в том случае, если система достигает указанного критического состояния, т.е. если она проходит через активированный комплекс.

Теория активированного комплекса использует два метода. Первый, квантовомеханический, метод применяется для вычисления поверхности потенциальной энергии (ППЭ), представляющую собой геометрическую гиперповерхность в многомерном пространстве, отображающую функциональную зависимость энергии системы от относительных координат атомов реагирующих молекул. Во втором, статистическом, методе используется ППЭ, полученная при квантовомеханических расчетах. Таким образом, теория химических реакций, хотя и пользуется методами статистической физики, но по существу она является квантовой теорией химических реакций.

Квантовохимические методы позволяют вычислить изменение энергии системы в зависимости от расположения атомов реагирующих молекул относительно друг друга. Получение такой зависимости дает возможность построить при необходимости всю ППЭ, определить энергетически наиболее выгодный путь системы по ППЭ и найти критическую область на этом пути, на котором могут находиться один или несколько активированных комплексов. Это, в свою очередь, позволяет теоретически определить энергию активации прямого и обратного процессов.

Как отмечалось, расчет скорости химической реакции на основании некоторых положений теории активированного комплекса производится статистическим методом. В то время как квантовомеханические методы в некоторой степени приближенные (хотя их точность непрерывно возрастает в связи с развитием вычислительной техники), статистические методы более строгие и имеют сравнительно более широкие возможности.

Одно из основных допущений при использовании статистического метода состоит в принятии максвелло-больцмановского распределения между реагирующими частицами (в том числе между частицами в исходном и активированном состояниях) и в том, что протекание реакции не нарушает это равновесие. Это предположение одно из слабых мест теории активированного комплекса. Дело в том, что сама химическая реакция представляет собой неравновесный процесс, поэтому этот постулат не может вытекать из термодинамических соображений, кроме того, он не следует из основных положений химической кинетики. Несмотря на это, вычисления показывают, что расхождения между результатами расчетов и экспериментальными данными относительно констант скоростей для большого числа исследованных реакций незначительны.

При расчете констант скоростей реакции статистическим методом принимаются также следующие допущения. Активированный комплекс рассматривается как обыкновенная молекула, обладающая поступательными, вращательными и колебательными степенями свободы, за исключением того, что частота нормального колебания вдоль пути химической реакции имеет мнимое значение; смещение вдоль этого пути ведет к разложению активированного комплекса и образованию конечных продуктов реакции или исходных реагентов. Скорость реакции определяется концентрацией активированных комплексов и скоростью их перехода через вершину потенциального барьера.

В теории активированного комплекса получен общий вид уравнения константы скорости химической реакции, сходный с уравнениями Вант-Гоффа и Аррениуса. Входящий в него предэкспоненциальный множитель представляет собой определенную функцию, которую можно рассчитать для любой реакции, а энергия активации определяется квантовохимическим способом. Таким образом, теория активированного комплекса принципиально дает возможность вычислить абсолютную скорость химической реакции. В связи с этим она также носит название теории абсолютных скоростей реакций.

Теория абсолютных скоростей химических реакций пока применима только для несложных реакций, однако она имеет огромные потенциальные возможности. Следует ожидать, что в недалеком будущем, при появлении более мощных вычислительных комплексов и разработке соответствующих программных модулей, она может быть применена к многочисленным гомогенным и гетерогенным реакциям, а также к адсорбционным процессам.

9.2. Поверхности потенциальной энергии молекул

Приближение Борна–Оппенгеймера (см. подраздел 5.1), позволяющее разделить волновую функцию молекулы на ее электронную и ядерную составляющие, лежит в основе фундаментального понятия о ППЭ молекулы. На этом понятии базируются все современные представления о свойствах отдельных молекул или их совокупностей, которые зависят от пространственного строения системы. Таким образом, представление о ППЭ является центральным в спектроскопии, кинетике, структурной теории и т.п.

Поверхность потенциальной энергии можно определить как непрерывную функцию потенциальной энергии молекулярной системы (т.е. ее полной энергии за вычетом кинетической энергии ядер) от всех независимых пространственных координат этой системы. В главе 6 был рассмотрен частный случай двухатомной молекулы, для которой ППЭ вырождается в кривую потенциальной энергии. В качестве единственной независимой переменной, определяющей электронную энергию двухатомной молекулы, используется расстояние между ядрами. Для многоатомных молекул наиболее удобными оказались так называемые внутренние координаты молекулы: длины связей или другие межъядерные расстояния, валентные, торсионные углы, но в принципе выбор координат определяется спецификой решаемой задачи. Уже для трехатомной молекулы выражению

(6.9) соответствует функция в четырехмерном пространстве, поэтому более точно называть эту функцию не поверхностью, а гиперповерхностью потенциальной энергии, однако для простоты обычно сохраняют термин ППЭ. Хотя ППЭ (6.9) является чисто теоретической конструкцией, многие ее параметры могут быть найдены экспериментально при помощи спектральных и кинетических исследований, при использовании метода молекулярных пучков, изучении термодинамических, объемных свойств вещества и др.

Для двухатомной молекулы (см. рис. 6.5) при больших R состояние системы соответствует разделенным атомам (диссоциации двухатомной молекулы на атомы). На участке от $R = \infty$ до $R = R_0$ потенциальная кривая имеет так называемый аттрактивный характер, т.е. описывает взаимное притяжение атомов. Точке $R = R_0$ соответствует минимум энергии на потенциальной кривой и эта точка отвечает устойчивой геометрической конфигурации молекулы. На участке от $R = R_0$ до $R = 0$ кривая имеет отталкивательный характер. Точка $R = 0$ отвечает состоянию объединенного атома, когда ядра атомов, составляющих молекулу, сливаются в одно ядро. Разность значений энергии при $R = R_0$ и $R = \infty$ дает энергию диссоциации (разрыва) связи (E_0). Истинная энергия диссоциации двухатомной молекулы D_0 меньше E_0 на величину энергии нулевого колебания (см. рис. 9.4).

Не все потенциальные кривые двухатомных систем имеют притягательный характер (см. рис. 6.5, кривая I). Некоторые атомы или ионы во всей области изменения R отталкиваются друг от друга, и в этом случае потенциальная кривая на всем участке изменения R имеет отталкивательный характер (см. рис. 6.5, кривая II). Такой же тип потенциальной кривой может реализоваться и для устойчивой молекулы при переходе в одно из ее возбужденных электронных состояний.

ППЭ трехатомной молекулы, для которой зависимость типа (6.9) можно задать в виде функции трех обобщенных координат $E = E(q_1, q_2, q_3)$, уже нельзя изобразить графически, ее расчет и представление ведутся обычно методом сечений. Для ряда фиксированных значений координаты q_3 (рис. 9.1) в плоскости двух других переменных в виде сетки с заданным шагом вычисляют соответствующие значения потенциальной энергии. Такие вычисления проводят для всех точек сетки разбиения конфигурационного пространства изменения переменных q_1 и q_2 . Если область варьирования каждой координаты q_i ограничить всего 10 точками, то для трех переменных q_1, q_2, q_3 нужно вычислить значения потенциальной энергии системы в 10^3 точках. В общем случае для $3M - 6$ независимых геометрических параметров число точек конфигурационного пространства, в которых необходимо провести вычисление потенциальной энергии, возрастает до 10^{3M-6} , где M – число атомов в молекулярной системе.

Приведенный пример показывает, насколько велики расчетные трудности, возникающие при построении ППЭ. Однако для большинства практических целей нет необходимости знать функцию (6.9) в полном объеме. Достаточно располагать сведениями лишь об определенных участках ППЭ, прежде всего соответствующих минимумам и так называемым седловым точкам. Поиск этих областей связан с нахождением критических (экстремальных) или стационарных точек ППЭ.

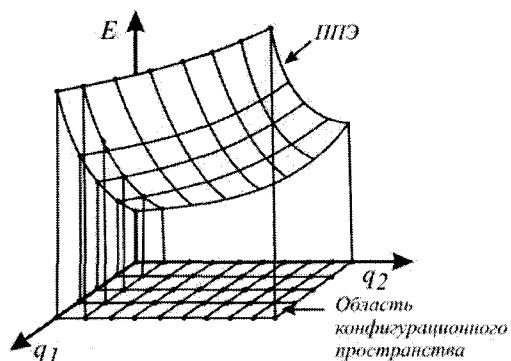


Рис. 9.1. Схематический вид двухмерного сечения ППЭ в координатах q_1 и q_2 при постоянном значении третьей координаты $q_3^{(0)}$.

К стационарным точкам любой функции многих переменных $f(q)$ относятся такие точки конфигурационного пространства, в которых значения всех первых производных функции по каждой независимой переменной q_i обращаются в нуль. В стационарных точках ППЭ

$$\frac{\partial E}{\partial q_1} = \frac{\partial E}{\partial q_2} = \dots = \frac{\partial E}{\partial q_{3M-6}} = 0. \quad (9.1)$$

Соотношения (9.1) означают, что внутренние силы, действующие на атомы данной системы в некоторых областях пространства, полностью скомпенсированы. При этом условии система находится в устойчивом по отношению к смещениям атомов из найденного положения равновесия состоянии, т.е. в минимуме ППЭ, если все значения кривизны в точке экстремума функции (6.9) положительны. Чтобы убедиться в этом, надо исследовать матрицу вторых производных потенциальной энергии (гессиан):

$$|E|_{ij} = \left| \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} \right|. \quad (9.2)$$

Всегда возможно эквивалентное преобразование этой матрицы к такому виду, в котором она будет диагональна. Условием минимума функции (6.9) будут положительные значения всех диагональных элементов f_{ii} (силовых констант) такой матрицы. Только области минимумов ППЭ соответствуют стабильным молекулярным структурам. Самый глубокий (глобальный) минимум характеризует термодинамически наиболее устойчивую форму. Остальным локальным минимумам ППЭ соответствуют изомеры с более высокой энергией или иные образования. Все другие точки ППЭ, не принадлежащие к ее глобальному или локальным минимумам, соответствуют неустойчивым геометрическим конфигурациям молекулярной системы. В отсутствие внешних сил молекулярная система релаксирует из такой точки, т.е. самопроизвольно подстраивается к геометрической конфигурации ближайшего минимума ППЭ. В рамках представления о ППЭ такая релаксация означает движение изображающей точки, подобное скатыванию тяжелого шарика или капли воды со склона некой реальной поверхности в находящуюся на ней яму. Все точки ППЭ, из которых исследуемая молекулярная система «скатывается» в данный минимум, формируют область (бассейн) данного минимума. Таким образом, вся ППЭ делится на области отдельных минимумов.

В терминах ППЭ химическая реакция означает переход молекулярной системы из одного минимума в другой. Путь минимальной энергии для такого перехода или путь

минимальной энергии реакции (ПМЭР) есть движение по дну долины ППЭ, связывающей два ее минимума через точку перевала, называемую седловой точкой. Диагонализированная матрица силовых постоянных (9.2) имеет в этой точке одно-единственное отрицательное значение (отрицательную кривизну). Изображающая точка скатывается вдоль направления отрицательной кривизны в один или другой минимум по ПМЭР. Геометрическую конфигурацию молекулярной системы, соответствующую седловой точке на ПМЭР, называют переходным состоянием или активированным комплексом. Энергия переходного состояния относительно исходного минимума ППЭ определяет энергию активации и, следовательно, скорость химической реакции.

Области ППЭ, для которых среди силовых постоянных системы содержится два (или более) отрицательных значения, не имеют химического значения, и система избегает попадания в эти области ППЭ. Рис. 9.2 иллюстрирует данные выше определения для простейшей ППЭ, описываемой только двумя координатами: q_1 и q_2 .

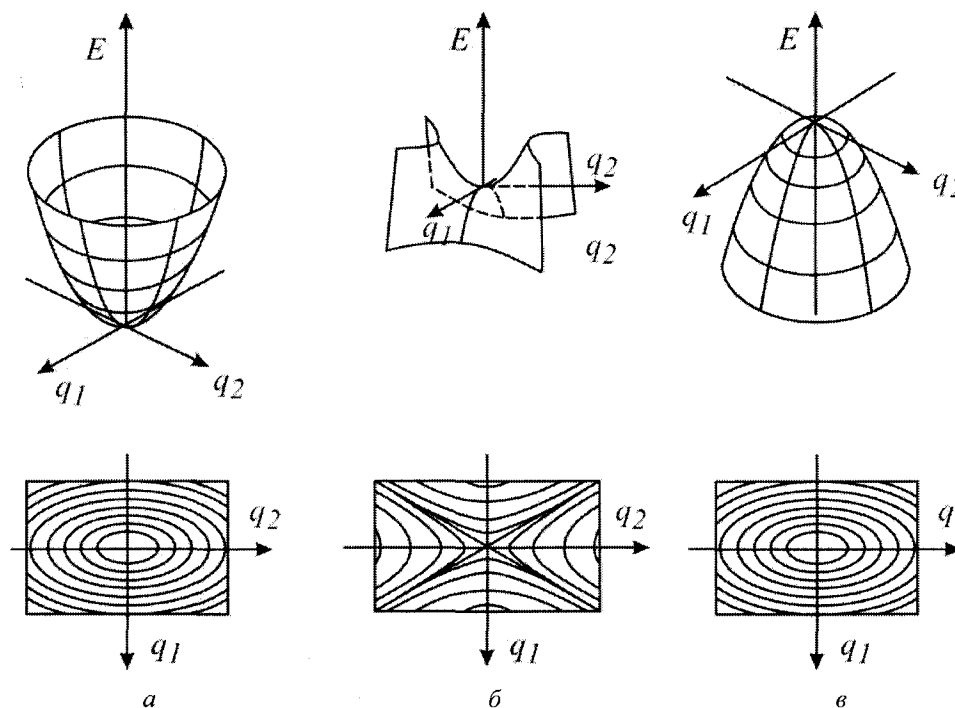


Рис. 9.2. Строение ППЭ в двухмерном случае $E(q_1, q_2)$ в областях минимума (а), седловой точки (б) и максимума (в).

Чтобы получить визуальное представление о строении многомерной ППЭ, прибегают к анализу ее различных сечений (карт) по двум независимым внутренним параметрам. В качестве таковых выбирают параметры, изменение которых наиболее существенно влияет на энергетику молекулярной системы. Набирая различные комбинации таких сечений, можно получить достаточно полную информацию о строении ППЭ. В качестве примера рассмотрим двухмерную поверхность (гиперболический параболоид), для которой в стационарной точке одна кривизна положительна, а другая — отрицательная (рис. 9.2 б). При смещении из стационарной точки в направлении q_2 функция растет, а при смещении в направлении q_1 — убывает.

Предположим, что поверхность потенциальной энергии в виде гиперболического параболоида отвечает модельной реакции $AB + C \rightarrow A + BC$, протекающую таким образом, что на всем пути следования атомы A , B и C находятся на одной линии. Это позволит описать ППЭ, представленную на рис. 9.3, как функцию только двух переменных – расстояний $R(A-B)$ и $R(B-C)$.

На начальном этапе реакции $R(A-B)$ близко к равновесному расстоянию в молекуле AB , а расстояние $R(B-C)$ велико; атомы B и C взаимодействуют слабо. Изменение $R(A-B)$ приводит к большему повышению энергии системы, чем изменение $R(B-C)$. Иными словами, изменению $R(A-B)$ соответствует большая кривизна поверхности, чем изменению $R(B-C)$.

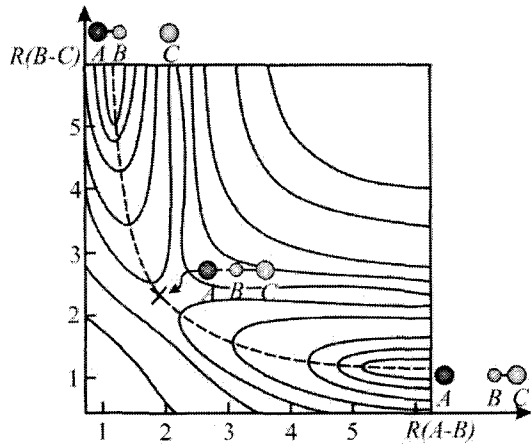


Рис. 9.3. Поверхность потенциальной энергии модельной реакции $AB + C \rightarrow A + BC$, построенная в координатах $R(A-B)$ и $R(B-C)$.

С уменьшением расстояния $R(B-C)$ энергия системы возрастает, пока не будет достигнута точка, отвечающая максимуму энергии (точка переходного состояния), в которой атом B , с одной стороны, еще остается связанным с атомом A (хотя расстояние $R(A-B)$ уже увеличено по сравнению с таковым в изолированной молекуле AB), а с другой стороны, уже частично связан с атомом C . Видно, что смещение из этой точки в направлении, соответствующем одновременному увеличению или уменьшению $R(A-B)$ и $R(B-C)$, приводит к повышению энергии, тогда как при смещении, соответствующем уменьшению одной из длин связей при одновременном увеличении другой, энергия понижается, подобно тому, как это происходит при смещении в одном из направлений для гиперболического параболоида. Как и в случае гиперболического параболоида, имеет место одна положительная и одна отрицательная кривизна поверхности, т.е. матрица Гессе имеет одно положительное и одно отрицательное значение. Дальнейшее сокращение длины связи и увеличение расстояния $R(A-B)$ приводит к продукту реакции $A + BC$.

Если на оси ординат откладывать потенциальную энергию системы, а на оси абсцисс – координаты конфигурационных точек или, как принято называть, координату реакции, то получается кривая, подобная кривой на рис. 9.4.

Таким образом, зависимость потенциальной энергии от координаты реакции представляет собой вертикальное сечение потенциальной поверхности вдоль пути реакции, развернутое в одну плоскость. На рис. 9.4 E_c – так называемая классическая энергия активации. Она представляет собой разность наиболее низких значений потенциальной

энергии активированного и исходного состояний при температуре абсолютного нуля. Слово «классическая» употребляется в том смысле, что здесь не учитывается квантово-механический эффект, обусловленный наличием нулевой энергии. E_0 и E'_0 являются истинными энергиями активации, фактически гипотетическими энергиями активации, так как они отвечают прямому и обратному процессам, происходящим при абсолютном нуле. Как видно из диаграммы потенциальной энергии, истинная энергия активации равна разности между наиболее низкими колебательными уровнями активированного и исходного (или начального) состояний. Как известно (см главу 4), нулевая энергия колебательной системы с одной колебательной степенью свободы равна $h\nu/2$, где ν – основная частота колебаний. В общем случае истинная энергия активации при абсолютном нуле, отнесенная к одному молю вещества, может быть представлена в виде

$$E_0 = E_c - \left[\sum h\nu_i - \sum h\nu_{акт} \right] / 2, \quad (9.3)$$

где $\sum h\nu_i/2$ и $\sum h\nu_{акт}/2$ – нулевые энергии системы в исходном состоянии и активированного комплекса соответственно. Суммирование производится по всем колебательным степеням свободы реагирующей системы. При температуре выше абсолютного нуля необходимо учесть полную энергию колебаний.

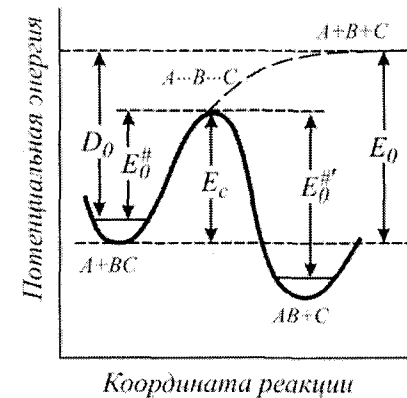


Рис. 9.4. Общий вид сечения ППЭ реагирующей системы.

В случае большого числа внутренних координат зависимость энергии от положения атомов уже не удастся изобразить столь наглядно, как на рис. 9.3, однако это, чаще всего, и не нужно.

Во-первых, при рассмотрении многих реакций существенно описание изменения далеко не всех внутренних координат. Так, представленная на рис. 9.2 в поверхность может рассматриваться как ППЭ, описывающая S_N2 реакцию $\text{Br}^- + \text{H}_3\text{CI} \rightarrow \text{H}_3\text{CBr} + \text{I}^-$, если считать, что для каждой пары значений $R(\text{C}-\text{Br})$ и $R(\text{C}-\text{I})$ оптимизировано расстояние $R(\text{C}-\text{H})$ и угол HCl . В таких случаях говорят о построении сечений ППЭ. Во многих случаях достаточно рассмотрения одной координаты. Например, при рассмотрении внутреннего вращения в молекуле этана существенна лишь зависимость энергии от угла поворота относительно связи $\text{C}-\text{C}$.

Во-вторых, для описания элементарного акта химической реакции наиболее важными характеристиками являются его энергетический эффект (изменение энергии при переходе от одного минимума к другому) и энергия активации (изменение энергии на пути от реагентов к переходному состоянию). Для этого вовсе не обязательно знать весь

пройденный маршрут, тем более нет необходимости в полном описании всей поверхности.

В третьих (и это, возможно, самое важное), форма ППЭ зависит от того, какие координаты выбраны для ее построения. Так, если построить ППЭ реакции $AB + C \rightarrow A + BC$, выбрав в качестве координат расстояния $R(A-B)$ и $R(A-C)$, то получится поверхность другой формы (рис. 9.5). В то же время геометрия и энергия структур, отвечающих стационарным точкам, не зависит от внутренних координат.

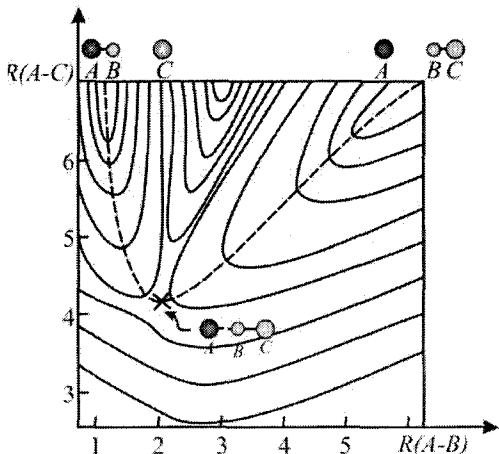


Рис. 9.5. Поверхность потенциальной энергии модельной реакции $AB + C \rightarrow A + BC$, построенная в координатах $R(A-B)$ и $R(A-C)$.

Стационарные точки, соответствующие единственному отрицательному значению матрицы Гессе, являются седловыми точками первого порядка. С ними связывают переходные состояния на пути реакций. Единственному отрицательному значению силовой постоянной соответствует мнимая частота нормального колебания, а соответствующий собственный вектор описывает направление пути реакции в точке перевала.

Поиск минимума на ППЭ в настоящее время – достаточно рутинная процедура. Дополнительным фактором, способствующим успешности поиска, является задание исходного пространственного строения молекулярной системы на основании известных из эксперимента характерных структурных параметров – стандартных значений длин связей, валентных углов и т.п. Поиск седловых точек, описывающих переходные состояния, оказывается более сложной процедурой. Поскольку уравнение Шредингера не имеет стационарных решений в точках потенциала, не отвечающих минимуму на ППЭ, переходные состояния в принципе невозможно наблюдать экспериментальными методами и квантовохимические расчеты являются единственным прямым источником информации об их строении.

Для нахождения строения переходных состояний или активированных состояний могут быть использованы те же процедуры оптимизации, что и для поиска минимумов. Данный подход основан на том обстоятельстве, что градиент в стационарной точке обращается в нуль, и задача поиска стационарных точек сводится к минимизации нормы градиента. Сложность расчета структуры переходного состояния в том, что для обеспечения сходимости процедуры минимизации нормы градиента необходимо задание достаточно правильной исходной конфигурации. При этом выделяют одну из внутренних координат системы q_i (обычно наиболее сильно изменяющуюся в ходе превращения) и варьируют ее, оптимизируя для каждого значения q_i остальные структурные параметры.

Точка, соответствующая максимальной энергии, рассматривается как переходное состояние (см. рис. 9.6).

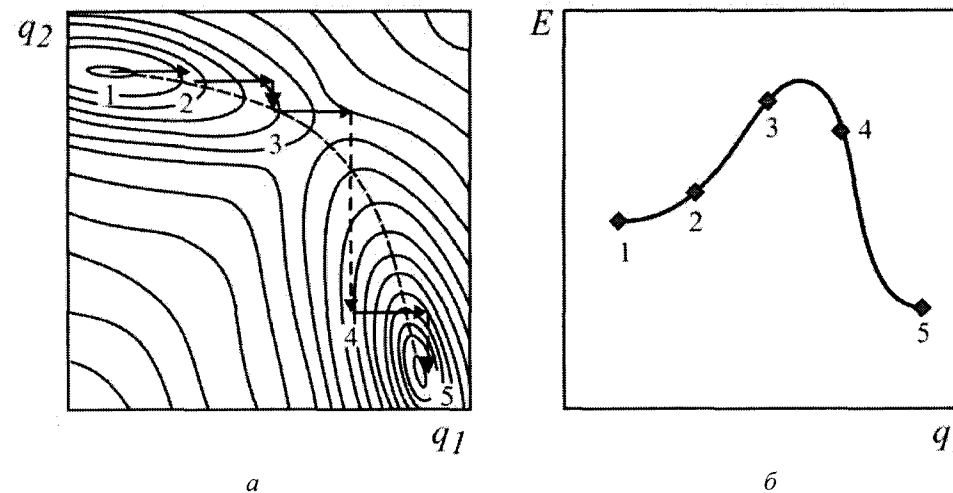


Рис. 9.6. Поиск переходного состояния методом реакционной координаты: маршрут на ППЭ при варьировании q_1 (шаг по горизонтали) с последующей оптимизацией q_2 (смещение по вертикали) (а); изменение энергии на пути от реагентов к продуктам реакции (б).

К сожалению, успех такого подхода во многом зависит от формы рассматриваемой поверхности и удачного выбора реакционной координаты. Примеры, демонстрирующие трудности этого метода, достаточно многочисленны. Так, для поверхности, представленной на рис. 9.7 а, варьирование одной и той же координаты q_i в направлении от A к B и от B к A приводит к двум различным реакционным профилям и к двум различным оценкам структуры и энергии переходного состояния. Этот результат – просто следствие неудачного выбора координатной системы, однако в шестидесятых годах прошлого столетия, когда вычислительная квантовая химия делала первые шаги, явление «химического гистерезиса» всерьез обсуждалось в печати. Отметим, что ни один из двух рассматриваемых маршрутов не проходит через истинное переходное состояние. В случае поверхности, приведенной на рис. 9.7 б, маршрут вдоль пути 1, полученный варьированием внутренней координаты в одном из направлений, оставляет далеко в стороне истинное переходное состояние, а варьирование той же координаты в обратном направлении вообще не позволяет получить непрерывный профиль реакции.

Один из ранних и наиболее надежных подходов известен как метод «линейного внутреннего транзита». В этом методе задается набор координат \mathbf{X} , общий для реагентов и продуктов реакции. При линейном изменении параметра λ от 0 до 1 координаты линейно изменяются от значений \mathbf{X}^R , присущих реагентам, до значений \mathbf{X}^P , соответствующих продуктам реакции:

$$\mathbf{X}(\lambda) = \mathbf{X}^R + \lambda(\mathbf{X}^P - \mathbf{X}^R). \quad (9.4)$$

Процедуры поиска переходных состояний, реализованные в современных доступных программных квантовохимических модулях (GAMESS и GAUSSIAN), используют информацию о кривизне ППЭ на каждом шаге минимизации нормы градиента, следуя вдоль собственного вектора матрицы Гессе, соответствующего

отрицательному собственному значению. Однако и в этом случае необходимы какие-то химически обоснованные предположения о структуре искомого переходного состояния. Для этого пути вычисляется энергия и норма ее градиента σ , которые исследуются на максимум и минимум соответственно. Положение двойного минимума для σ (когда эта величина равна нулю при подходе одновременно со стороны реагентов и со стороны продуктов) используется для оценки стартовой пространственной структуры в последующей процедуре оптимизации. Если не удастся найти двойной минимум из точки, соответствующей максимуму энергии, выполняется спуск по градиентной линии. Полученную точку X^m используют для построения нового пути с квадратичными изменениями внутренних координат:

$$X(\lambda) = (1 - 2\lambda)[(1 - \lambda)X^R - \lambda X^P] + 4\lambda(1 - \lambda)X^m. \quad (9.5)$$

Описанную процедуру повторяют, пока не будет найден двойной минимум для σ .

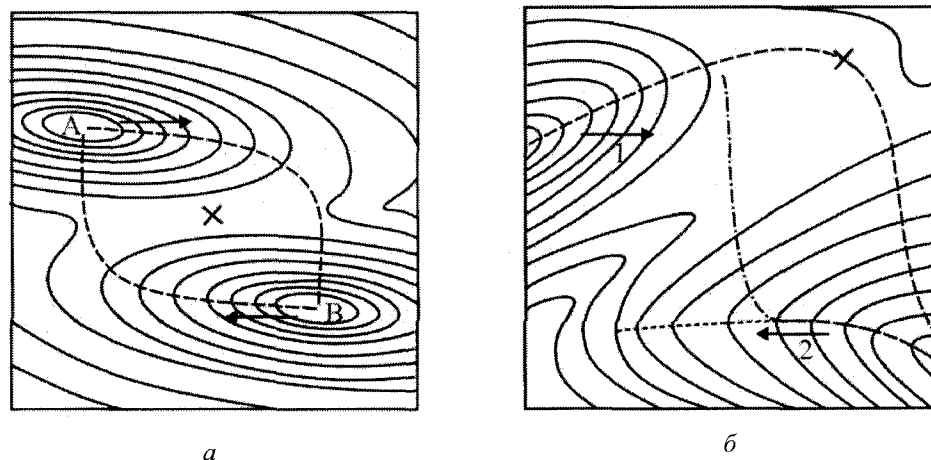


Рис. 9.7. Примеры неудачного выбора реакционной координаты: пути в прямом и в обратном направлении не совпадают (а); маршрут 1 обходит истинное переходное состояние, а маршрут 2 вообще не приводит к переходному состоянию (б).

Для двумерной поверхности данный подход может быть легко проиллюстрирован (рис. 9.8). Линейному изменению координат (9.4) соответствует маршрут по прямой AB . Точкой с наивысшей энергией на этом пути будет точка C . Спуск из этой точки по линии градиента привел бы непосредственно в седловую точку, однако на данном этапе можно обойтись и без вычисления производных, просто выполнив спуск в направлении, перпендикулярном AB до точки C' . Максимуму на линии пути AC' соответствует точка D , спуск из нее в направлении, ортогональном AC' , позволяет приблизиться к переходному состоянию.

Когда с использованием той или иной процедуры переходное состояние на ППЭ локализовано, необходимо, во-первых, убедиться, что найденная стационарная точка действительно является переходным состоянием. В соответствии с теоремой Маррелла-Лейдлера гессиан в этой точке должен иметь одно и только одно отрицательное собственное значение. Во-вторых, удостовериться в том, что найденное переходное состояние действительно связывает два рассматриваемых минимума на ППЭ. Подобная проверка тесно связана с понятием пути реакции. Эйринг и Поляни определили его как линию минимальной энергии, связывающую реагенты и продукты и проходящую через

седловую точку переходного состояния. На рис. 9.3 линия минимальной энергии изображена пунктирной линией. Определяемый таким образом путь реакции, однако, оказывается неинвариантным по отношению к преобразованию системы координат: лишь стационарные точки сохраняют инвариантность при неортогональных преобразованиях. Введение понятия внутренней координаты реакции позволяет определить путь реакции как линию наискорейшего спуска в пространстве масс-взвешенных координат. Этот спуск начинается из переходного состояния в направлении, определяемом переходным вектором, и заканчивается в долине продуктов.

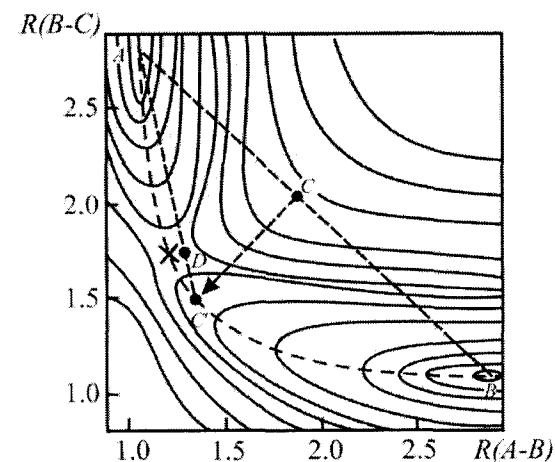


Рис. 9.8. Поиск переходного состояния методом линейного транзита.

9.3. Выражение константы химического равновесия через сумму состояний

В главе 7 было выведено простое выражение (7.177) для свободной энергии системы ψ (свободной энергии Гельмгольца), выраженное через сумму состояний $\psi = -\theta \cdot \ln Z$, где Z – сумма состояний. Используя известные соотношения термодинамики и переходя к свободной энергии Гиббса G , для одного моля идеального газа получим:

$$G = \psi + RT = -RT \ln \frac{Z}{N}, \quad (9.6)$$

где T – абсолютная температура, R – газовая постоянная. С другой стороны, в курсе химической термодинамики показано, что изменение свободной энергии Гиббса в результате химической реакции при постоянном давлении и постоянной температуре связаны с константой равновесия K следующим соотношением:

$$-\Delta G = RT \ln K. \quad (9.7)$$

Как видно, формулы (9.6) и (9.7) дают простую зависимость между константой равновесия и суммой состояний реагирующих веществ. В соотношении (9.6) сумма состояний Z имеет вид

$$Z = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right). \quad (9.8)$$

где ε_i – энергия i -го уровня отдельной молекулы. Эта энергия отсчитывается от нулевого уровня, т.е. от уровня, при котором все колебательные и вращательные числа равны нулю.

При вычислении изменения свободной энергии Гиббса химической реакции отсчет энергии всех реагирующих веществ необходимо проводить от одного общего, условно выбранного нулевого уровня. При этом выражение (9.8) с новым условным нулевым уровнем примет другой вид. В самом деле, пусть уровень нулевой энергии смещен на ε_0 ; теперь энергетический уровень будет определяться не величиной ε_i , а величиной $\varepsilon_0 + \varepsilon_i$ (см. рис. 9.9). Тогда согласно (9.8) новая сумма состояний Z_{ε_0} будет равна

$$Z_{\varepsilon_0} = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_i}{k_B T}\right) = \exp\left[-\varepsilon_0 / k_B T\right] \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right) \quad (9.9)$$

или

$$Z_{\varepsilon_0} = Z \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}\right). \quad (9.10)$$

Последнее уравнение можно переписать в виде

$$Z_{\varepsilon_0} = Z \exp\left(-\frac{E_0(m)}{k_B T}\right), \quad (9.11)$$

где $E_0(m) = N_0 \varepsilon_0$ – энергия одного моля (N_0 – число Авогадро).

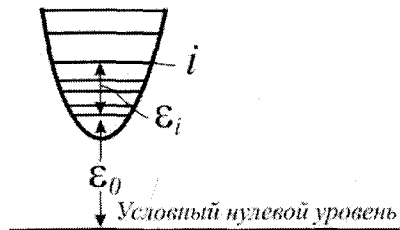


Рис. 9.9. Смещение нулевого уровня молекулы на ε_0 .

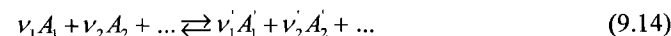
По формуле (9.6) свободная энергия Гиббса одного моля вещества, отнесенная к нулевому уровню, равна

$$G = -RT \ln \frac{Z_{\varepsilon_0(m)}}{N} \quad (9.12)$$

и, следовательно, по (9.11)

$$G = -RT \ln \frac{Z}{N} + E_0(m). \quad (9.13)$$

Теперь рассмотрим химическую реакцию в общем виде



Свободная энергия Гиббса i -го вещества, согласно (9.13), может быть записана в виде

$$G_A = -RT \nu_i \ln \frac{Z_A}{N} + E_{0,A}(m). \quad (9.15)$$

Тогда изменение свободной энергии Гиббса общей системы в результате химической реакции будет равно

$$-\Delta G = \sum RT \nu_i' \ln \frac{Z_{A_i'}}{N} - \sum RT \nu_i \ln \frac{Z_{A_i}}{N} - \Delta E_0 \quad (9.16)$$

или

$$-\Delta G = RT \ln \frac{\left(\frac{Z}{N}\right)_{A_1}^{\nu_1'} \cdot \left(\frac{Z}{N}\right)_{A_2}^{\nu_2'} \dots}{\left(\frac{Z}{N}\right)_{A_1}^{\nu_1} \cdot \left(\frac{Z}{N}\right)_{A_2}^{\nu_2} \dots} - \Delta E_0, \quad (9.17)$$

где

$$\Delta E_0 = \sum E_{0,A_i'}(m) - \sum E_{0,A_i}(m) = \sum (E_{0,A_i'}(m) - E_{0,A_i}(m)). \quad (9.18)$$

Сопоставление выражений (9.7) и (9.17) дает:

$$K = \frac{\left(\frac{Z}{N}\right)_{A_1}^{\nu_1'} \cdot \left(\frac{Z}{N}\right)_{A_2}^{\nu_2'} \dots}{\left(\frac{Z}{N}\right)_{A_1}^{\nu_1} \cdot \left(\frac{Z}{N}\right)_{A_2}^{\nu_2} \dots} \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right). \quad (9.19)$$

В этом уравнении ΔE_0 – изменение энергии в результате химической реакции (см. рис. 9.10), вычисленное для температуры абсолютного нуля, т.е. для низших колебательных и вращательных состояний.

Величину ΔE_0 можно определить из известного в физической химии уравнения Кирхгоффа (а также другими методами). Так как при абсолютном нуле изменение энтальпии равно изменению энергии, т.е. $\Delta H_0 = \Delta E_0$, то уравнение Кирхгоффа можно переписать в виде

$$\Delta H_T = \Delta E_0 + \int_0^T \sum \nu C_p dT, \quad (9.20)$$

где $\sum \Delta C_p$ – разность суммарных теплоемкостей исходных и конечных веществ; ее можно вычислить как функцию от температуры в виде степенного ряда, а ΔH_T вычисляется для данной температуры.

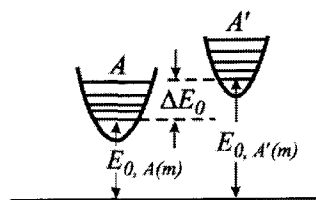


Рис. 9.10. Изменение энергии системы в результате химической реакции, отсчитанное от условного нулевого уровня.

Свободная энергия Гиббса обычно определяется в стандартных условиях. Как известно, для газов в качестве стандартного состояния принимается состояние идеального газа при давлении в 1 атм. Выбор стандартного состояния не влияет на те суммы состояний, которые зависят от внутренних степеней свободы, так как последние не зависят от объема и давления. Необходимо учесть только те составляющие, которые связаны с поступательными степенями свободы:

$$Z_{\text{пост}} = \frac{(2\pi mk_B T)^{3/2}}{h^3} RT / p. \quad (9.21)$$

Для стандартного состояния ($p = 1$) последнее выражение сводится к

$$Z_{\text{пост}} = \frac{(2\pi mk_B T)^{3/2}}{h^3} RT. \quad (9.22)$$

При указанном стандартном состоянии $V = RT / p = 1$ и, следовательно,

$$Z_{\text{пост}} = \frac{(2\pi mk_B T)^{3/2}}{h^3}. \quad (9.23)$$

В частном случае, когда в реакции (9.14)

$$\nu_1 = \nu_2 = \dots = \nu'_1 = \nu'_2 = \dots = 1 \quad (9.24)$$

(общее число молекул в системе не изменяется) уравнение (9.19) принимает следующий вид:

$$K = \frac{(Z)_{A_1} \cdot (Z)_{A_2} \dots}{(Z)_{A_1} \cdot (Z)_{A_2} \dots} \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right). \quad (9.25)$$

В качестве примера можно привести общий случай реакции обмена



тогда

$$K = \frac{(Z)_{AC} \cdot (Z)_{BD} \dots}{(Z)_{AB} \cdot (Z)_{CD} \dots} \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right). \quad (9.27)$$

Для изучения равновесия некоторых типов важных реакций, например реакций изотопного обмена при невысоких температурах, можно применить уравнение (9.27) с

большими упрощениями. Так, сумму состояний можно представить в виде произведения поступательной, колебательной и вращательной составляющих:

$$Z = Z_{\text{пост}} \cdot Z_{\text{кол}} \cdot Z_{\text{вр}}, \quad (9.28)$$

где

$$Z_{\text{пост}} = \frac{(2\pi mk_B T)^{3/2}}{h^3} V = aM^{3/2}, \quad (9.29)$$

$$Z_{\text{кол}} = \frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2} = b \frac{I}{\sigma},$$

$$Z_{\text{вр}} = 1.$$

Величины a и b при данной температуре и данном объеме являются постоянными, M – молекулярный вес, I – момент инерции, а σ – порядок симметрии частицы. Подставляя соответствующие значения статистических сумм из (9.28) и (9.29) в (9.27), получим:

$$K = \left(\frac{m_{AC} m_{BD}}{m_{AB} m_{CD}} \right)^{3/2} \frac{I_{AC} I_{BD} \sigma_{AC} \sigma_{BD}}{I_{AB} I_{CD} \sigma_{AB} \sigma_{CD}} \exp(-\Delta E_0 / k_B T). \quad (9.30)$$

Таким образом, величины констант равновесия указанных типов реакций можно легко найти, если известны M_i , I_i и σ_i соответствующих реагирующих компонентов и ΔE_0 данной реакции.

9.4. Вывод уравнения константы скорости реакции статистическим методом

Получение уравнения для константы скорости химической реакции основывается на положениях подраздела 9.1. Основные выводы, следующие из них, применимы принципиально для всех химических реакций и могут быть обобщены таким образом:

1. В любом химическом процессе реагирующие вещества должны проходить через активированное переходное состояние, т.е. для протекания реакции частицы должны образовать активированный комплекс.
2. Активированный комплекс, подобно нормальной молекуле, обладает поступательными, колебательными и вращательными степенями свободы за исключением того, что частота нормального колебания вдоль координаты реакции имеет мнимое значение. Таким образом, активированный комплекс устойчив при всех смещениях атомов за исключением смещения в одном направлении, которое на ППЭ соответствует пути реакции и ведет к его разложению.
3. Скорость реакции определяется скоростью перехода активированных комплексов через вершину барьера от начального состояния их образования до конечного состояния их разложения.
4. Исходные вещества всегда находятся в равновесии с активированным комплексом. Это значит, что в течение химической реакции концентрация активированных комплексов практически не изменяется.

Процесс возникновения и разрушения активированного комплекса, представляющий собой колебания атомов активированного комплекса с мнимой частотой в направлении координаты химической реакции, можно изобразить (моделировать)

посредством поступательного движения материальной точки на вершине потенциального барьера по направлению пути химической реакции.

Сущность такого моделирования заключается в том, что относительные движения составляющих частиц реагирующей системы можно уподобить скольжению материальной точки без трения по поверхности под действием сил тяжести (или других сил), т.е. по ППЭ, соответствующей данной реакции. Кинетическая энергия материальной точки, удовлетворяющая этим условиям, согласно классической механике, может быть представлена в виде

$$E_{кин} = \frac{1}{2} \mu \left[\left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dy}{dt} \right)^2 \right], \quad (9.31)$$

где μ – масса материальной точки, а x и y – прямоугольные координаты, соответствующие действительным координатам на ППЭ. Таким образом, задача заключается в построении ППЭ данной химической реакции, так чтобы движение моделирующей материальной точки, или, как говорят, «изображающей точки», на этой поверхности отвечало формуле (9.31). Удобным примером для иллюстрации такого моделирования может служить рассмотренная выше модельная реакция $AB + C \rightarrow A + BC$ трех атомов с массами m_A , m_B и m_C , расположенными на одной прямой. Для краткости расстояния $R(A-B)$ и $R(B-C)$ обозначим через r_1 и r_2 . Тогда внутреннюю кинетическую энергию этой системы относительно ее центра тяжести можно представить в виде

$$E_{кин} = \frac{1}{2} \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \left(\frac{dr_1}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} \frac{(m_A + m_B) m_C}{m_A + m_B + m_C} \left(\frac{dr_2}{dt} + \frac{m_A}{m_A + m_B} \frac{dr_1}{dt} \right)^2, \quad (9.32)$$

где первый член выражает энергию атомов A и B относительно друг друга, а второй – энергию двух атомов A и B относительно атома C . Простое преобразование выражения (9.32) приводит его к виду

$$E_{кин} = \frac{1}{2M} \left[m_A (m_B + m_C) \left(\frac{dr_1}{dt} \right)^2 + 2m_A m_C \frac{dr_1}{dt} \frac{dr_2}{dt} + m_C (m_A + m_B) \left(\frac{dr_2}{dt} \right)^2 \right], \quad (9.33)$$

где

$$M = m_A + m_B + m_C. \quad (9.34)$$

Как видно, задача сводится к тому, чтобы выражение для кинетической энергии (9.33) привести к диагональному виду (9.31), т.е. к сумме двух квадратных членов с одинаковыми коэффициентами. Оказывается, что это можно сделать посредством перехода к так называемым косоугольным координатам с последующим построением в этих координатах ППЭ. Действительно, пусть угол между осями косоугольной системы координат будет α (рис. 9.11), а расстояния r_1 и r_2 откладываются вдоль этих осей. Тогда, как видно из рис. 9.11, справедливы равенства

$$r_1 = x - y \cdot \operatorname{tg}(90 - \alpha); \quad r_2 = c \cdot y \cdot \operatorname{sec}(90 - \alpha), \quad (9.35)$$

где c – постоянный множитель, представляющий собой меру изменения масштаба при переходе к r_2 . Дифференцируя выражения (9.35) по времени и подставляя соответствующие значения dr/dt в равенство (9.33), получим выражение (9.31) при условиях

$$\sin(90 - \alpha) = \frac{cm_C}{m_B + m_C}; \quad c = \sqrt{\frac{m_A(m_B + m_C)}{m_C(m_A + m_B)}} \quad (9.36)$$

и, следовательно,

$$\sin(90 - \alpha) = \sqrt{\frac{m_A m_B}{(m_A + m_B)(m_B + m_C)}}. \quad (9.37)$$

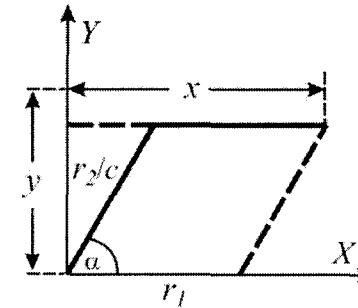


Рис. 9.11. Переход от прямоугольной системы координат к косоугольной.

Условия (9.35) и (9.36) определяют переводной множитель c для перехода от прямоугольных координат к r_2 и угол α между осями косоугольной системы. В том случае, когда $m_A = m_B = m_C$, как, например, в реакции между молекулярным водородом и меченым атомом водорода (пара-орто превращение водорода),



угол α равен 60° , $c=1$ и $\mu = 2m_H/3$.

Выше описанный метод моделирования движения материальной точки по ППЭ позволяет наглядно проиллюстрировать условия взаимного превращения поступательной и колебательной энергии и показать роль этих видов энергии в активации реагирующей системы. Предположим, что материальная точка, представляющая исходную систему $A + BC$, двигается вдоль долины, параллельно оси абсцисс справа налево (рис. 9.12). Так как точка не имеет поперечного движения, то это означает, что в начале молекула BC обладает колебательной энергией и система имеет только кинетическую энергию поступательного движения частицы A по отношению к молекуле BC . Если ложбина, вдоль которой пролегает путь реакции, несколько искривлена, то, как видно из рис. 9.12, частица отразится и начнет двигаться зигзагообразно в обратном направлении. В действительности это означает, что в системе в результате тесного сближения (столкновения) атома A с молекулой BC поступательная энергия атома A превращается в колебательную энергию молекулы BC . Таким образом, в конечном счете, материальная точка не достигает вершины ППЭ, а возвращается обратно, несмотря на то, что ее общая энергия может превосходить высоту потенциального барьера. Если бы с самого начала молекула BC имела некоторую колебательную энергию, то путь моделирующей материальной точки имел бы вид колебательного движения; на обратном пути

колебательная энергия частично или полностью превращалась бы в энергию поступательного движения. Из этого следует, что если энергия системы недостаточно большая (однако больше, чем энергетическая высота потенциального барьера), то благодаря особой форме ППЭ вблизи активированного состояния может быть такое распределение энергии в системе $A+BC$, что поступательная энергия атома A полностью или частично может превращаться в колебательную энергию молекулы BC . Вследствие этого активированный комплекс не образуется и химическая реакция не происходит. Если материальная точка, движущаяся параллельно оси абсцисс, имеет достаточную величину энергии для преодоления энергетического барьера, то при значительной кривизне пути реакции по другую сторону энергетического барьера имеется вероятность возвращения реагирующей системы обратно, даже после ее прохождения через энергетический барьер.

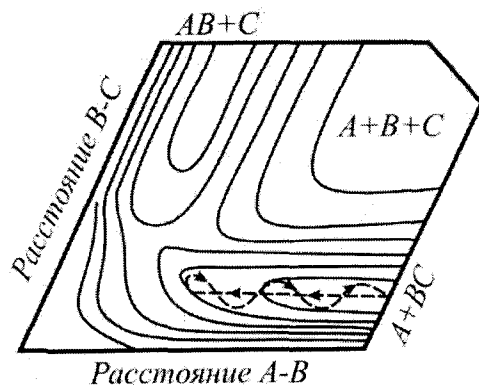


Рис. 9.12. Взаимное превращение поступательной и колебательной энергий.

При правильном построении ППЭ движение скользящей по ней материальной точки дает адекватное представление о внутреннем движении реагирующей системы. При помощи этой модели можно определить оптимальное соотношение между поступательной и колебательной энергией в начальном состоянии для того, чтобы могла произойти реакция.

Другим результатом моделирования является качественное определение оптимального условия соединения двух атомов. При этом оказывается, что существенное значение имеет удаление энергии при помощи третьей частицы. Пусть имеется реакция



которой отвечает ППЭ, изображенная на рис. 9.12. Исходное состояние представляет собой плато в верхнем правом углу рисунка, а конечное состояние задается долиной, приблизительно параллельной оси ординат. Легко видеть, что при скольжении материальной точки параллельно осям $A-B$ и $B-C$ с большой вероятностью она может возвращаться обратно. Это означает, что при сближении атомов A и B или B и C реакция не произойдет без третьей частицы, роль которой заключается в удалении колебательной энергии двухатомной системы. Материальная точка из исходного состояния может попасть на плато, соответствующее системе $AB+C$, в том случае, если она будет двигаться под определенным углом, т.е. реакция произойдет при наличии определенного соотношения между поступательной и колебательной энергиями.

Аналогично, колебание атомов активированного комплекса с мнимой частотой можно рассматривать как скольжение материальной точки с эффективной массой μ по

координате химической реакции. Остальные степени свободы молекулы активированного комплекса остаются такими же, как у нормальной молекулы. Если вершина энергетического барьера, где находится активированный комплекс, сравнительно плоская, то поступательное движение изображающей точки на вершине и по пути реакции можно статистически рассматривать, как одномерное поступательное движение. Так как необратимый переход (т.е. переход без отражения) изображающей точки через вершину барьера в действительности означает разложение активированного комплекса и образование продуктов реакции, то истинная скорость реакции должна определяться средней скоростью необратимого перехода изображающих точек через вершину барьера. Задача вычисления скорости реакции сводится к определению средней скорости движения изображающей точки через вершину барьера, которую можно найти в рамках статистической физики. Уравнение статистики Максвелла-Больцмана, определяющее распределение молекул по разным возможным энергетическим уровням, которое является следствием соответствующего распределения (8.55 в), удобно подать в виде

$$N_i = g_i \exp(-\alpha) \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right). \quad (9.40)$$

Последняя формула применима для статистически равновесной системы с постоянной общей энергией. По распределению (9.40) частицы должны иметь импульсы и координаты, лежащие в определенном интервале значений. Как показано в главах 7 и 8 этой формулой можно воспользоваться для вычисления средней величины любой функции этих переменных, в том числе средней скорости и средней энергии частицы. Дифференциальная форма уравнения (9.40) имеет вид

$$\frac{dN}{N} = C \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) dq_1 dq_2 \dots dp_1 dp_2 \dots \quad (9.41)$$

Уравнение (9.41) отличается от уравнения (9.40) тем, что N_i заменено на dN и $\exp(-\alpha)$ выражена через новую величину C , а именно

$$g_i \exp(-\alpha) = N \cdot C \cdot dq_1 dq_2 \dots dp_1 dp_2 \dots \quad (9.42)$$

Величину C можно определить, если (9.41) проинтегрировать по всем возможным значениям координат и импульсов:

$$\int dN = N = C \cdot N \cdot \int \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) dq_1 dq_2 \dots dp_1 dp_2 \dots \quad (9.43)$$

Отсюда

$$C = \left[\int \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) dq_1 dq_2 \dots dp_1 dp_2 \dots \right]^{-1}. \quad (9.44)$$

Выражение (9.41) позволяет найти долю общего числа молекул, имеющих заданную величину определенного свойства системы (которое является функцией p и q), например, скорости. Если умножить данную величину этого свойства (скорости) на долю (9.41) и затем проинтегрировать по всем обобщенным координатам, то получим среднее значение величины данного свойства (скорости). Если в качестве физической величины

(свойства) взять скорость молекулы v , то среднюю скорость можно представить следующим выражением:

$$\langle v \rangle = \frac{\int v \exp(-\varepsilon / k_B T) dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{\int \exp(-\varepsilon / k_B T) dx dy dz dp_x dp_y dp_z}. \quad (9.45)$$

Так как ε не зависит от координат x, y, z и $dp_x = m\dot{x}$, $dp_y = m\dot{y}$, $dp_z = m\dot{z}$, то

$$\langle v \rangle = \frac{\int v \exp(-\varepsilon / k_B T) dx dy dz}{\int \exp(-\varepsilon / k_B T) dx dy dz}. \quad (9.46)$$

Пусть движение материальной моделирующей точки на вершине потенциального барьера имеет направление x (направление координаты химической реакции), тогда согласно соотношению (9.46)

$$\langle v_x \rangle = \langle \dot{x} \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \dot{x} \exp(-\mu \dot{x}^2 / 2k_B T) d\dot{x}}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\mu \dot{x}^2 / 2k_B T) d\dot{x}}, \quad (9.47)$$

где $\varepsilon = \mu \dot{x}^2 / 2$ – энергия поступательного движения материальной точки с эффективной массой μ . В числителе интегрирование производится от нуля до бесконечности, так как требуется определить среднюю скорость только в направлении разложения активированного комплекса, а для учета фактического движения изображающих точек в обоих направлениях в знаменателе интегрирование ведется в пределах от $-\infty$ до $+\infty$. После интегрирования в (9.47) получаем:

$$\langle \dot{x} \rangle = \left(\frac{k_B T}{2\pi\mu} \right)^{1/2}. \quad (9.48)$$

Так как важно знать время существования (или среднюю продолжительность жизни) активированного комплекса до момента его разрушения, то необходимо определить время прохождения моделирующей точки по всей вершине потенциального барьера. Пусть протяженность барьера (ширина плато) (см. рис. 9.13) составляет δ ; ее абсолютное значение не имеет значения, так как в конечных выражениях она сокращается. Тогда средняя продолжительность жизни активированного комплекса равна

$$\tau = \frac{\delta}{\langle \dot{x} \rangle} = \delta \left(\frac{2\pi\mu}{k_B T} \right)^{1/2}. \quad (9.49)$$

Пусть c^* – число активированных комплексов в единице объема. С точки зрения моделирования это означает, что c^* есть число изображающих точек в единице объема на длине δ . Следовательно, c^* / δ – число изображающих точек, проходящих через вершину барьера за единицу времени в единице объема. Если каждая изображающая точка, движущаяся через потенциальный барьер в направлении координаты реакции, не возвращается обратно, т.е. происходит обязательное разложение комплексов с образова-

нием конечных продуктов реакции, то, как отмечалось выше, скорость реакции ν должна быть равна c^* / τ . Таким образом,

$$\nu = \frac{c^*}{\tau} = c^* \left(\frac{k_B T}{2\pi\mu} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta}. \quad (9.50)$$

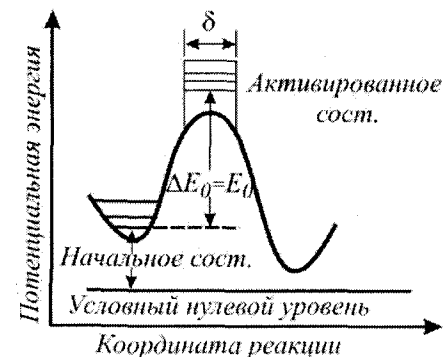


Рис. 9.13. Сечение ППЭ с указанием протяженности вершины потенциального барьера.

Если исходными веществами химической реакции являются вещества A, B, \dots , то, согласно основному положению химической кинетики, скорость реакции определяется соотношением

$$\nu = k_c c_A c_B \dots, \quad (9.51)$$

где k_c – константа скорости реакции, c_A, c_B, \dots и т.д. – концентрации веществ A, B и т.д., выраженные в числах молекул на единицу объема. Из уравнений (9.49) и (9.51) следует

$$\nu = k_c c_A c_B \dots = c^* \left(\frac{k_B T}{2\pi\mu} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta}. \quad (9.52)$$

Следовательно,

$$k_c = \frac{c^*}{c_A c_B \dots} \left(\frac{k_B T}{2\pi\mu} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta}. \quad (9.53)$$

Так как согласно упомянутому выше постулату исходные вещества в процессе химической реакции находятся в равновесии с активированными комплексами, то, пользуясь уравнением (9.53) (для химического равновесия), можно представить указанное равенство в виде

$$K^* = \frac{c^*}{c_A c_B \dots} = \frac{Z^*}{Z_A Z_B \dots} \exp(-E_0 / RT), \quad (9.54)$$

где K^* – константа равновесия между исходными веществами и активированными комплексами, Z^* – сумма состояний активированного комплекса, Z_A, Z_B, \dots – суммы состояний веществ A, B и т.д. Звездочка указывает, что величины относятся к активированным комплексам. $E_0 = \Delta E_0$ – изменение энергии системы в результате образования активированных комплексов, вычисленное при абсолютном нуле. Согласно

изложенному выше эта энергия есть истинная энергия активации прямого процесса. В последнее уравнение не вошло N_i – число молекул в единице объема; это объясняется тем, что для удобства принимается такое стандартное состояние, которое определяется концентрацией, равной одной молекуле в единице объема. Подставляя (9.54) в (9.53), получим:

$$k_c = \frac{Z^*}{Z_A Z_B \dots} \left(\frac{k_B T}{2\pi\mu} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} \exp(-E_0 / RT). \quad (9.55)$$

В этом уравнении сумма состояний активированного комплекса Z^* включает в себя составляющую, которая соответствует колебанию комплекса с мнимой частотой по координате разложения. Это движение представляется поступательным движением моделирующей материальной точки на вершине барьера по координате разложения. Поэтому эту составляющую можно задать как сумму состояний одномерного поступательного движения изображающей точки. Таким образом,

$$Z^* = Z_{\text{пост}}(x) Z^*, \quad (9.56)$$

где Z^* – сумма состояний активированного комплекса без множителя $Z_{\text{пост}}(x)$, который равен

$$Z_{\text{пост}}(x) = \frac{(2\pi\mu k_B T)^{1/2}}{h} \delta. \quad (9.57)$$

Подстановка (9.57) в (9.55) дает

$$k_c = \frac{k_B T}{h} \frac{Z^*}{Z_A Z_B \dots} \exp(-E_0 / RT). \quad (9.58)$$

Как видно, величины δ и μ не входят в полученную формулу. Оставшийся коэффициент $k_B T$ не зависит от природы реагирующих веществ и активированного комплекса, т.е. при любой заданной температуре является универсальной постоянной с размерностью частоты ($k_B T / h = 2 \cdot 10^{-10} T$). Необходимо напомнить, что формула (9.58) была получена при допущении, что каждая изображающая точка, движущаяся через потенциальный барьер по направлению координаты разложения активированного комплекса, не возвращается обратно. Однако при значительной кривизне пути реакции на другой стороне энергетического барьера имеется определенная вероятность возвращения изображающей точки обратно, даже после прохождения ее через энергетический барьер. Для учета этой вероятности в формулу (9.58) вводится коэффициент прохождения (трансмиссионный коэффициент) $\varpi \leq 1$. Таким образом, уравнение (9.58) в окончательном виде (без учета туннельного эффекта) следует записать так:

$$k_c = \varpi \frac{k_B T}{h} \frac{Z^*}{Z_A Z_B \dots} \exp(-E_0 / RT). \quad (9.59)$$

Для большей точности в эту формулу следует ввести коэффициент, учитывающий туннельный эффект, оценить который можно только в рамках квантовомеханического рассмотрения.

Уравнение (9.59) – основное уравнение теории абсолютных скоростей химических реакций. В таком виде оно было впервые получено в 1935 г. Г. Эйрингом и в несколько ином виде М. Эвансом и М. Поляни.

При расчетах по выражению (9.59) обычно используют известные данные относительно сумм состояний исходных веществ. Для вычисления суммы состояний активированного комплекса необходимо знать его структуру и частоты колебаний, которые можно определить только на основании соответствующей ППЭ. С помощью ППЭ вычисляется истинная энергия активации E_0 , которая является энергией активации данного процесса при абсолютном нуле. Фактически ППЭ непосредственно позволяет определить только классическую энергию активации E_c , из которой по уравнению (9.3) вычисляется E_0 .

9.5. Применение термодинамических соотношений

Уравнение (9.59) можно записать в виде

$$k_c = \varpi \frac{k_B T}{h} K^* = \varpi \frac{k_B T}{h} K^*, \quad (9.60)$$

где K^* – константа равновесия между реагирующими веществами и активированными комплексами (см. формулу (9.54)). Выше было показано, что величина δ не входит в конечное выражение для константы скорости. Из этого следует, что ей можно придать любое произвольное значение. Если в качестве δ выбрать значение $h / (2\pi\mu k_B T)^{1/2}$, то тогда по (9.57) $Z_{\text{пост}}(x) = (2\pi\mu k_B T)^{1/2} \delta / h = 1$ и $Z^* = Z^*$; следовательно, $K^* = K^*$. Таким образом, в уравнении (9.60) K^* можно рассматривать как константу равновесия между начальным и активированным состояниями. С другой стороны, K^* может быть выражено через величину изменения свободной энергии Гиббса превращения исходных веществ в активированные комплексы с использованием соотношения (9.7), что дает

$$k_c = \varpi \frac{k_B T}{h} K^* = \varpi \frac{k_B T}{h} \exp(-\Delta G^* / RT). \quad (9.61)$$

Здесь ΔG^* – изменение свободной энергии Гиббса при переходе исходных веществ в активированные комплексы. Так как

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (9.62)$$

то

$$k_c = \varpi \frac{k_B T}{h} K^* = \varpi \frac{k_B T}{h} \exp(-\Delta H^* / RT) \exp(\Delta S^* / R), \quad (9.63)$$

где ΔH^* и ΔS^* – изменения энтальпии и энтропии, обусловленные процессом активации. Величина ΔS^* называется энтропией активации. Согласно уравнениям (9.61) и (9.63) скорость химической реакции определяется изменением свободной энергии Гиббса при активации, т.е. $\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$, а не энергией активации. Для практических целей в уравнении (9.63) ΔH^* можно заменить экспериментальной энергией активации ($E_{\text{экс}}$). Для этого можно воспользоваться известными из термодинамики равенствами

$$\frac{d \ln k_c}{dT} = \frac{E_{\text{эксн}}}{RT^2} \quad \text{и} \quad \frac{d \ln K^*}{dT} = \frac{\Delta H^*}{RT^2}, \quad (9.64)$$

из которых следует, что

$$\Delta H^* = E_{\text{эксн}} - RT \quad (9.65)$$

и

$$k_c = \varpi \frac{k_B T}{h} \exp(-E_{\text{эксн}} / RT) \exp(\Delta S^* / R). \quad (9.66)$$

Уравнение (9.61) показывает, что любой внешний фактор, уменьшающий изменение свободной энергии активации по абсолютной величине, может ускорить химическую реакцию. К числу этих факторов можно отнести действие катализаторов, влияние внешних сил, например, электрического потенциала, заряда ионов и т.д.

9.6. Ограниченность теории активированного состояния

Из изложенного выше становится ясным, что теория активированного состояния основана на двух принципиальных положениях. Первое – гипотеза о термодинамическом равновесии между реагентами и активированными комплексами. Согласно второму скорость реакции отождествляется со скоростью распада активированных комплексов. Оба предположения нельзя строго обосновать. Это обнаруживается, если рассматривать движение химической системы вдоль координаты реакции на всем пути от реагентов к продуктам, а не только вблизи вершины потенциального барьера. Координату реакции лишь в редких случаях правильно считать прямой линией, как на рис. 9.4. Обычно же она – кривая в многомерном пространстве внутренних переменных и является сложной комбинацией элементарных движений, неодинаковой на различных своих участках. Например, на рис. 9.3 координата реакции – непрерывно изменяющаяся комбинация двух валентных колебаний.

Равновесное распределение энергии в реагентах для термических реакций обеспечено практически всегда; оно нарушается только в чрезвычайно быстрых процессах. Проблема в том, сохранится ли оно в активированном комплексе. Из-за криволинейности координату реакции нельзя считать независимой степенью свободы. Ее взаимодействие с другими, поперечными движениями приводит к обмену энергией между ними. В результате, во-первых, может нарушиться первоначально равновесное распределение энергии по поперечным степеням свободы и, во-вторых, система может вернуться в область реагентов даже после того, как она уже прошла через конфигурацию активированного комплекса в направлении продуктов. Наконец, необходимо иметь в виду, что согласно уравнениям (9.58), (9.60) и (9.63) химическая реакция рассматривается в рамках классического подхода при игнорировании квантовых особенностей, например электронно-неадиабатических процессов и туннельных эффектов. В ранних формулировках теории в уравнения (9.58), (9.60) и (9.63) вводился так называемый трансмиссионный множитель ϖ . Предполагалось, что в нем собрано влияние перечисленных выше факторов, не учтенных при выводе этих уравнений. Таким образом, определение ϖ выходит за рамки теории абсолютных скоростей; более того, для реакций, в которых ϖ значительно отличается от единицы, теория теряет смысл. Однако для сложных реакций предположение $\varpi = 1$ не противоречит экспериментальным данным, и именно этим объясняется популярность теории активированного комплекса. Последовательное

неформальное рассмотрение всех указанных эффектов возможно в рамках динамических расчетов элементарных актов.

9.7. ППЭ и динамика химических реакций

Движение реагирующей системы вдоль ПМЭР предполагает бесконечно медленное перемещение по ППЭ через седловую точку. При таком рассмотрении не учитывается роль кинетической энергии (колебательного возбуждения молекулы, перераспределения энергии между различными колебаниями, вращения молекул), т.е. всех тех динамических эффектов, которые вынуждают реагирующую молекулу к деформации, определяемой координатой реакции. С учетом члена кинетической энергии полная энергия системы всегда превышает уровень, задаваемый ППЭ, а динамические траектории могут сильно отличаться от ПМЭР и зависеть от начальных условий (импульсов).

Обычный способ расчета динамических траекторий состоит в решении системы классических уравнений движения Гамильтона (см. 7.15) для каждого атома

$$\frac{dp_k}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_k}; \quad \frac{dq_k}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad (9.67)$$

где $H = T + E(q)$ – классический гамильтониан, T – кинетическая энергия, $E(q)$ – потенциальная энергия, получаемая при решении электронного уравнения Шредингера для системы с неподвижными ядрами.

Для решения уравнений движения (9.67) необходимо знать полную ППЭ системы, а не только характеристики ее критических точек. Обычно используют аппроксимацию аналитическими функциями, наиболее близко отражающими характер данной ППЭ. Параметры, описывающие начальное состояние системы (координаты, импульсы), задаются в зависимости от типа задачи.

В качестве общего примера рассмотрим простейшую химическую реакцию обмена между атомом A и двухатомной молекулой BC



Такие реакции могут быть как термонейтральными, например,



так и экзо- или эндотермическими



К первому типу относится реакция (5.70), идущая со значительным выделением теплоты. При коллинеарном сближении реагентов в реакции (5.68) всего две внутренние координаты: межъядерные расстояния $R(A-B)$ и $R(B-C)$ определяют ППЭ, что допускает достаточно строгие ее расчеты для различных типов реакций обмена. Схематический вид таких ППЭ показан на рис. 9.14. Подобные ППЭ хорошо аппроксимируются аналитическими функциями, после чего достаточно легко решаются уравнения движения (9.67) для нахождения динамических траекторий реакции.

В зависимости от начальных условий и различного расположения седловой точки на ППЭ, зависящего от экзо- или эндотермичности реакции, получаются существенно различные динамические траектории, что иллюстрирует рис. 9.15.

В случае экзотермической реакции (седловая точка находится во входном канале реакции, рис. 9.15 *a*) для получения реакционноспособной траектории, т.е. траектории,

пересекающей переходное состояние, вся кинетическая энергия начального состояния должна быть сосредоточена на трансляционных степенях свободы реагентов, направленных вдоль ПМЭР. В этом случае вся избыточная кинетическая энергия в выходном канале расходуется на колебательное возбуждение продуктов. Если же в экзотермическом случае начальная кинетическая энергия будет сосредоточена на колебательных степенях свободы (рис. 9.15 б), то динамическая траектория реакции не пересекает переходное состояние и получается нереакционноспособная траектория.

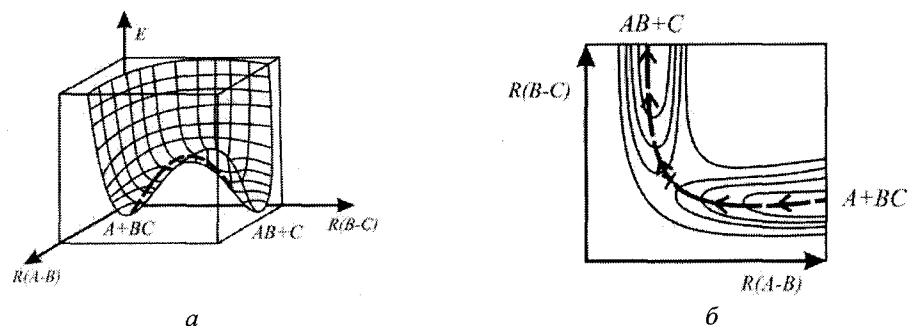


Рис. 9.14. Схематический вид ПЭ коллинейрной реакции обмена $A + BC \rightarrow AB + C$ (а) и ее двумерная карта (б). Штриховой линией показан ПМЭР, а крестиком обозначена седловая точка, соответствующая переходному состоянию.

В эндотермическом случае (седловая точка находится в выходном канале реакции) ситуация обратная, т.е. реакционноспособная траектория получается, если начальная кинетическая энергия распределена на колебательных степенях свободы (рис. 9.15 з), а не на трансляционных (рис. 9.15 в).

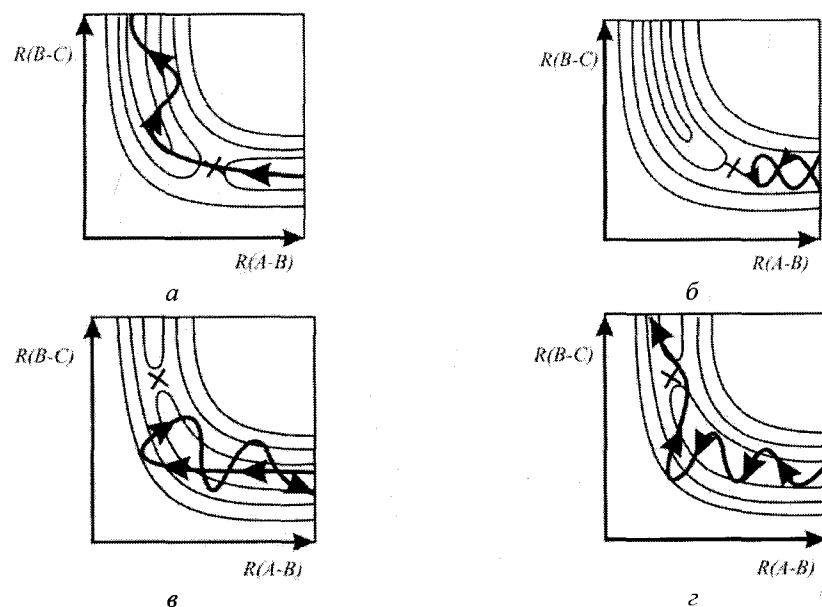


Рис. 9.15. Схематический вид динамических траекторий, полученных для экзо- (а, б) и эндотермических (в, з) реакций обмена.

Значение расчетов динамических траекторий реакций состоит не только в том, что они увязывают теоретические представления о механизмах реакций с реальными условиями их протекания, но и в значительно более глубоком понимании механизмов. Такие траектории регистрируются, например, в экспериментах по столкновениям в пересекающихся молекулярных пучках, при селективном лазерном возбуждении колебательно-вращательных состояний молекул.

ЧАСТЬ III

ЭЛЕМЕНТЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

ГЛАВА 10

ЭЛЕКТРОНЫ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

В главах 1 – 6 методами квантовой теории рассмотрено внутреннее строение атомов и молекул и взаимодействия между ними. В этом приближении можно сформулировать также задачу о взаимодействии всех частиц, составляющих твердое тело. Вместе с тем, точное описание такого взаимодействия представляет собой практически неразрешимую задачу из-за того, что каждая частица (электроны и ядра), входящая в состав кристалла объемом 1 см^3 , взаимодействует с $\sim 10^{23}$ частицами, причем все они находятся в непрерывном движении. Сложность задачи привела к созданию моделей, позволяющих, благодаря ряду упрощений, прийти к построению теории твердого тела в ее современном виде.

При описании свойств твердых тел (электрических, оптических, магнитных) необходимо, прежде всего, знать состояние валентных электронов. Данное обстоятельство значительно упрощает задачу, однако не позволяет решить ее точно.

Вначале рассмотрим модель металлов, внешняя электронная оболочка атомов в которых заполнена лишь частично. При сближении атомов электроны внешней оболочки получают возможность достаточно свободно мигрировать в пространстве и образуют так называемый электронный газ. В первом приближении такие электроны можно считать свободными, не чувствующими влияния кулоновского поля ионов, а кристалл представляет собой совокупность периодически расположенных ионов, находящихся в однородном электронном газе. Такая модель называется моделью свободных электронов.

10.1. Модель свободных электронов в металлах

В модели свободных электронов задача о взаимодействии множества электронов и ядер в твердом теле решается приближенно сведением задачи многих частиц к одноэлектронной задаче о движении одного электрона в заданном внешнем поле. Такой путь приводит к зонной теории твердого тела. Прежде чем рассмотреть основные понятия квантовой теории свободных электронов в металлах, отметим, что согласно одному из них валентные электроны атомов металла могут свободно перемещаться в пределах исследуемого образца. Именно валентные электроны обуславливают электропроводность металла, и по этой причине их называют электронами проводимости. Допустим, что электроны проводимости движутся в пределах образца металла совершенно свободно. Положив в уравнении Шрёдингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi + U\psi = \varepsilon \psi \quad (10.1)$$

$U = 0$, получим уравнение Шрёдингера для свободного электрона

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi = \varepsilon \psi. \quad (10.2)$$

Решение уравнения (10.2) имеет вид

$$\psi = C \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (10.3)$$

где $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$ – волновой вектор электрона, связанный с энергией соотношением

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{p^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}. \quad (10.4)$$

Пусть число свободных электронов в единице объема металла равно n . Тогда в образце металла будет содержаться nV свободных электронов, V – объем образца. Вследствие принципа Паули при абсолютном нуле эти электроны расположатся по одному в каждом состоянии на самых низких энергетических уровнях. Поэтому все состояния с энергией ε , меньшей некоторого значения $\varepsilon_F(0)$, будут заполнены электронами, состояния же с $\varepsilon > \varepsilon_F(0)$ будут вакантными. Энергия $\varepsilon_F(0)$ называется уровнем Ферми при абсолютном нуле. Уровень Ферми играет роль параметра ε_F в распределении электронов по состояниям с различной энергией. Этот параметр слабо зависит от температуры (см. ниже). Величина $\varepsilon_F(0)$ представляет собой значение параметра ε_F при $T = 0 \text{ К}$.

Поверхность постоянной энергии в k -пространстве (или, что то же самое, в p -пространстве; $p = \hbar k$), соответствующая значению энергии, равному ε_F , носит название поверхности Ферми. В случае свободных электронов эта поверхность как функция k задается равенством

$$\frac{p^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} = \varepsilon_F \quad (10.5)$$

(см. (10.4)) и, следовательно, имеет форму сферы. При абсолютном нуле температуры поверхность Ферми отделяет состояния, заполненные электронами, от незаполненных состояний. В приближении свободных электронов электроны рассматриваются как идеальный газ, находящийся в трехмерной потенциальной яме (см. 2.16, глава 2), размеры которой задаются размерами металлического образца. Решение уравнения Шрёдингера для частицы, находящейся в такой яме, показывает, что энергия частицы может иметь только дискретные (квантованные) значения. Электроны являются фермионами (их спиновое число равно $1/2$, см. главу 3); поэтому распределение электронов по энергетическим уровням описывается функцией распределения Ферми – Дирака (см. 8.5.2). При выводе формулы (8.55 б) уровни энергии считались невырожденными, т.е. не учитывалась возможность того, что данной энергии могут соответствовать несколько различных квантовых состояний частицы. В главе 3 показано, что электроны обладают одной и той же энергией в двух состояниях, различающихся ориентацией спина (т.е. значениями магнитного спинового квантового числа m_s , которое может быть равно $\pm 1/2$). В связи с этим среднее число электронов $\langle N_i \rangle$, находящихся на уровне энергии ε_i , определяется выражением

$$\langle N_i \rangle = \frac{1}{\exp(\varepsilon_i - \varepsilon_F) / kT + 1}. \quad (10.6)$$

При абсолютном нуле электроны располагаются попарно на самых низких доступных для них уровнях. В соответствии с этим зависимость $\langle N_i \rangle$ от ε_i имеет вид, показанный на рис. 10.1 жирной линией. Вследствие дискретности уровней горизонталь-

ный участок графика состоит из отдельных точек. Однако уровни расположены столь густо, что изображающие их точки сливаются в непрерывную линию.

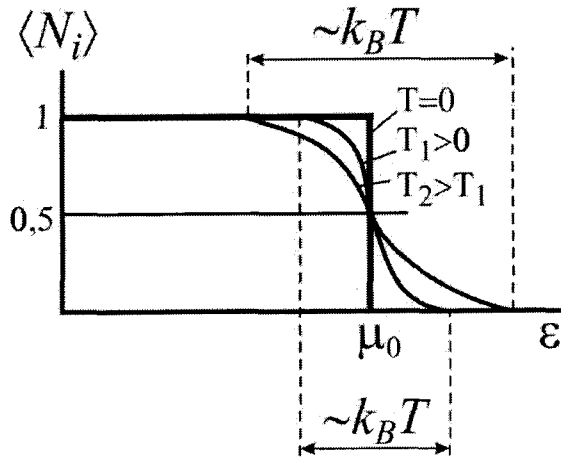


Рис. 10.1. Зависимость среднего числа электронов $\langle N_i \rangle$, находящихся на уровне энергии ϵ_i , от ϵ_i при абсолютном нуле температуры.

Каждой ячейке фазового пространства соответствуют два состояния электрона, различающиеся направлением спина. Поэтому, согласно данным главы 8, число состояний Z_i в тонком энергетическом слое объема $\Delta\epsilon_i$ определяется формулой

$$Z_i = 2 \frac{\Delta\tau_i}{h^3} = V \frac{p_i^2 \Delta p_i}{\pi^2 \hbar^3}. \quad (10.7)$$

Импульс электрона связан с его энергией известным соотношением $\epsilon_i = p_i^2/2m$. Отсюда $p_i = (2m\epsilon_i)^{1/2}$, а $p_i \Delta p_i = m \Delta\epsilon_i$. Перемножив эти выражения, найдем, что

$$p_i^2 \Delta p_i = m_e (2m_e \epsilon_i)^{1/2} \Delta\epsilon_i. \quad (10.8)$$

Подставив (10.8) в (10.7), получим:

$$Z_i = V \frac{m_e (2m_e \epsilon_i)^{1/2} \Delta\epsilon_i}{\pi^2 \hbar^3} = V \frac{(2m_e)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \epsilon_i^{1/2} \Delta\epsilon_i. \quad (10.9)$$

Введя обозначения

$$A = V \frac{(2m_e)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3}, \quad (10.10)$$

представим формулу (10.9) в виде

$$Z_i = A \epsilon_i^{1/2} \Delta\epsilon_i. \quad (10.11)$$

При абсолютном нуле заполнены N нижних состояний, где N – число электронов в данном образце металла. Следовательно, сумма чисел Z_i , соответствующих энергиям от 0 до ϵ_{\max} , должна быть равна N :

$$N = \sum_{i=1}^N Z_i = A \sum_0^{\epsilon_F} \epsilon_i^{1/2} \Delta\epsilon_i. \quad (10.12)$$

При выводе последнего равенства учтено, что при абсолютном нуле $\epsilon_{\max} = \epsilon_F$. Приняв во внимание, что $\Delta\epsilon_i \ll \epsilon_i$, можно в формуле (10.12) заменить суммирование интегрированием. Тогда

$$N = A \int_0^{\epsilon_F} \epsilon^{1/2} d\epsilon = \frac{2}{3} A \epsilon_F^{3/2}. \quad (10.13)$$

Подстановка выражения (10.10) для A дает:

$$N = \frac{2}{3} V \frac{(2m_e)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \epsilon_F^{3/2}. \quad (10.14)$$

Отсюда с учетом того, что $N/V = n$ есть концентрация свободных электронов, т.е. их число в единице объема образца металла, для уровня Ферми при абсолютном нуле получается формула

$$\epsilon_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}. \quad (10.15)$$

Оценка дает для $\epsilon_F(0)$ примерно 5 эВ для характерного значения концентрации электронов в металлах $n = 5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$.

Величина

$$T_F = \epsilon_F(0) / k_B \quad (10.16)$$

называется температурой Ферми. Для $\epsilon_F(0) = 5$ эВ температура Ферми равна примерно 60 000 К, т.е. в 200 раз превышает комнатную температуру. Напомним, что в формуле (10.16) k_B – константа Больцмана.

Теперь можно найти среднюю энергию электронов при абсолютном нуле. Для этого нужно умножить число состояний Z_i на энергию ϵ_i и просуммировать произведения по соответствующим значениям индекса i . В результате получится суммарная энергия E свободных электронов, заключенных в объеме V :

$$E = \sum_i Z_i \epsilon_i = A \sum_0^{\epsilon_F} \epsilon_i^{3/2} \Delta\epsilon_i. \quad (10.17)$$

Замена суммирования интегрированием дает:

$$E = A \int_0^{\epsilon_F} \epsilon^{3/2} d\epsilon = \frac{2}{5} A \epsilon_F^{5/2}. \quad (10.18)$$

Разделив суммарную энергию E на число электронов N , т.е. взяв отношение выражений (10.18) и (10.13), найдем среднюю энергию свободных электронов при абсолютном нуле:

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{2}{5} \epsilon_F(0). \quad (10.19)$$

Уровень Ферми, хотя и очень слабо, но зависит от температуры. Для температур, удовлетворяющих условию $k_B T < \epsilon_F$, эта зависимость описывается приближенной формулой

$$\varepsilon_F \approx \varepsilon_F(0) \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F(0)} \right)^2 \right]. \quad (10.20)$$

Для комнатных температур $k_B T \approx 0,025$ эВ, в то время как $\varepsilon_F(0) \approx 5$ эВ. Следовательно, при температуре порядка 300 К ε_F отличается от $\varepsilon_F(0)$ лишь на 0,002 %. Поэтому во многих случаях можно полагать ε_F равным $\varepsilon_F(0)$. Однако для понимания некоторых явлений зависимость ε_F от T имеет принципиальное значение.

При температурах, отличных от нуля, график функции (10.6) имеет вид, показанный на рис. 10.1 более тонкими линиями. Заметное отличие графиков, изображенных на рис. 10.1, наблюдается лишь в области порядка $k_B T$. Чем выше температура, тем более полого идет ниспадающий участок кривой.

Поведение электронного газа в сильной степени зависит от соотношения между температурой кристалла и температурой Ферми (см. (10.16)). Различают два предельных случая.

1. Если $T \ll T_F$, т.е. $k_B T \ll \varepsilon_F$, электронный газ называется вырожденным.
2. Если $T \gg T_F$, т.е. $k_B T \gg \varepsilon_F$, электронный газ называется невырожденным.

Температура Ферми для металлов составляет несколько десятков тысяч Кельвин. Поэтому даже при температуре, близкой к температуре плавления металла (порядка 10^3 К), электронный газ в металле является вырожденным. В полупроводниках концентрация свободных электронов оказывается намного меньшей, чем в металлах. Соответственно уровень Ферми мал (согласно (10.15) ε_F пропорционально $n^{2/3}$). Поэтому уже при комнатной температуре электронный газ во многих полупроводниках является невырожденным и подчиняется классической статистике.

Теперь можно объяснить, почему электронный газ вносит очень малый вклад в теплоемкость металлов. Средняя энергия теплового движения, равная по порядку величины $k_B T$, составляет при комнатной температуре (1/40) эВ. Такая энергия может возбудить только электроны, находящиеся на самых верхних уровнях, примыкающих к уровню Ферми. Напомним, что переход электрона при возбуждении должен быть из занятого в свободное состояние, т.е. выше уровня Ферми. Основная масса электронов, размещенных на более глубоких уровнях, останется в прежних состояниях и поглощать энергию при нагревании не будет. Таким образом, в процессе нагревания металла участвует лишь незначительная часть электронов проводимости, чем и объясняется малая теплоемкость электронного газа в металлах.

Изложенная выше модель называется еще моделью Зоммерфельда. В большинстве случаев она не позволяет объяснить различия между диэлектриками, полупроводниками и проводниками. Для выяснения природы этого различия необходимо учесть, что электроны движутся в периодическом поле ионов, находящихся в узлах решетки. Периодическое поле ионов кристалла обуславливает неоднородность распределения электронного газа в пространстве.

10.2. Изменение состояния электронов при сближении атомов

Изолированный атом является потенциальной ямой, в которой электрон может занимать одно из ряда дискретных энергетических состояний (см. главу 3). Плотность вероятности нахождения электронов на данном расстоянии r от ядра $\rho(r)$ в случае изолированных атомов натрия показана на рис. 10.2.

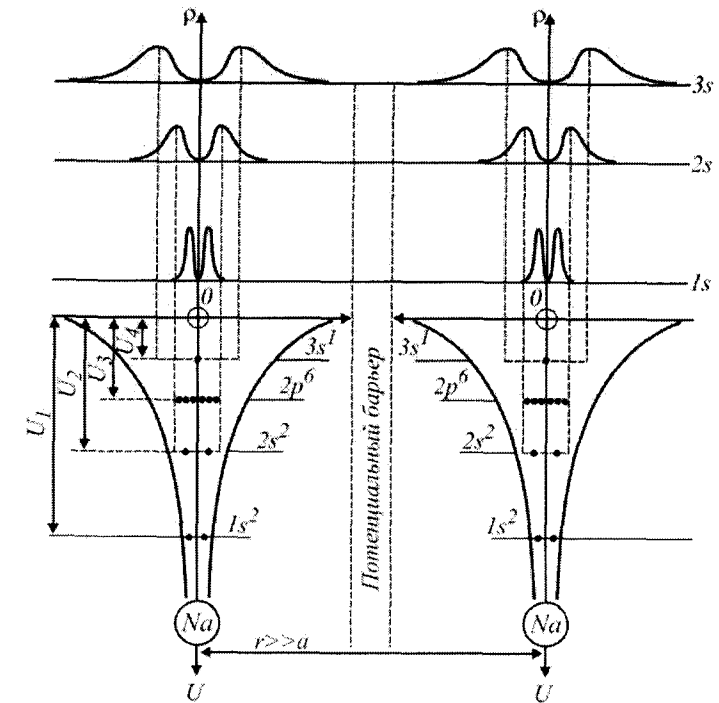


Рис. 10.2. Распределение плотности вероятности $\rho(r)$ нахождения электронов в изолированных атомах натрия в зависимости от расстояния от ядра.

Если атомы разнесены на расстояние $r \gg a$ (a – межатомное расстояние в одномерной цепочке, которое принимается за период кристаллической решетки), то взаимодействие между ними еще не проявляется. Потенциальный барьер в этом случае препятствует свободному переходу электронов от одного атома к другому.

При сближении атомов на расстояние $r = a$ ($a \sim 10^{-10}$ м) за счет возникающего между ними взаимодействия уменьшается высота потенциального барьера (рис. 10.3), что объясняется притяжением электронов одного атома ядрами соседних атомов. Поскольку в кристалле расположение атомов строго периодически в трех направлениях, то энергетическую схему можно представить в виде периодически расположенных потенциальных ям, разделенных барьерами.

Таким образом, в периодическом поле кристалла на амплитуду волновой функции электрона накладывается дополнительное условие: она не остается постоянной, а периодически изменяется или, иначе говоря, модулирована с периодом, равным периоду решетки a .

10.3. Зонная теория одномерного кристалла

Зонная теория представляет собой применение одноэлектронной модели к кристаллам (с принципиальной стороны она совпадает с методом молекулярных орбиталей (МО) в молекулярной квантовой химии, а в приближении ЛКАО идентична методу МО ЛКАО). Таким образом, исследование электронной структуры кристалла сводится в рамках зонной теории к решению уравнения Шрёдингера (1.72), т.е. к нахождению собственных значений и собственных функций эффективного одноэлектрон-

ного гамильтониана, в котором под U подразумевается эффективный потенциал, всего кристалла. Получаемые при этом одноэлектронные собственные функции именуется «блоховскими функциями» (БФ; аналог МО в молекулах).

Как это характерно для МО в молекуле, каждая БФ делокализована по всему кристаллу. Поэтому БФ в методе ЛКАО следует представлять в виде линейных комбинаций атомных орбиталей (АО) всех атомов кристалла. В принципе это делается так же, как в общем случае (см. подраздел 5.3.3). Однако большое число атомов в кристалле (порядка 10^{23}), а также периодичность структуры, придают энергетическому спектру и собственным функциям специфический вид.

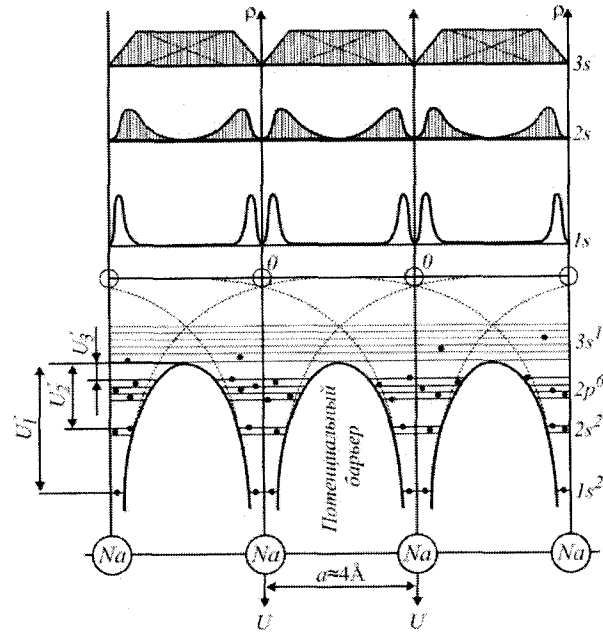


Рис. 10.3. Распределение плотности вероятности $\rho(r)$ обнаружения электронов на данном расстоянии от ядер атомов натрия при их сближении.

Огромное число АО в системе приводит к появлению соответственного количества уровней и собственных функций. В то же время периодичность структуры кристаллов обуславливает появление трансляционной симметрии. Хотя, кроме трансляций, кристалл может иметь другие элементы симметрии, однако именно трансляционная симметрия приводит к характерной классификации энергетических уровней и собственных функций.

В связи с этим отметим еще одно обстоятельство. Наряду с классификацией состояний учет симметрии позволяет уменьшить степени получающихся при этом вековых уравнений. Для молекул с относительно небольшим числом атомов этот аспект групп является скорее «техническим». Однако для кристаллов он становится принципиальным, так как без учета симметрии в этом случае пришлось бы решать уравнение $\sim 10^{23}$ степени. Учет уже одной трансляционной симметрии, как будет показано ниже, дает возможность ограничиться вполне приемлемым вековым уравнением, степень которого равна числу атомных функций в расчете на элементарную ячейку кристалла.

10.3.1. Одномерная цепочка. Значение трансляционной симметрии удобно выяснить на модели кристалла в виде цепочки из N атомов, находящихся на одинаковом расстоянии один от другого и обладающих одной валентной АО.

10.3.1.1. Блоховские функции одномерной цепочки (рис. 10.4). Как обычно принимают в теории твердого тела, будем считать, что цепочка замкнута в кольцо. Подобное «циклическое условие Борна–Кармана» существенно упрощает исследование. Действительно, в кольцеобразной цепочке все атомы эквивалентны, в то время как в открытой цепочке атомы, расположенные на ее концах, находятся в иных условиях, чем атомы, расположенные в середине.

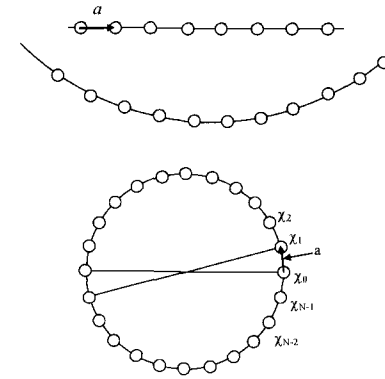


Рис. 10.4. Циклическая цепочка, состоящая из атомов водорода с s -орбиталями.

В качестве примера такого «кристалла» можно представить гипотетическую циклическую молекулу H_N (из N атомов водорода) или систему $p\pi$ -орбиталей циклического полиена, плоского и с равными длинами связей (при $N = 6$ таким полиеном является бензол C_6H_6).

Элементарной ячейкой рассматриваемой цепочки будет любой отрезок длиной, равной кратчайшему межатомному расстоянию a (периоду решетки). Соответственно, трансляционная симметрия цепочки заключается в том, что все атомы цепочки совмещаются с другими такими же атомами при любых трансляциях, кратных периоду решетки a , или, что то же, при вращениях на любой угол, кратный $2\pi/N$ (группа симметрии C_N). Тогда фундаментальная роль трансляционной симметрии вытекает из следующей теоремы: собственные функции (БФ) одноэлектронного гамильтониана цепочки следует выбрать так, чтобы они принадлежали неприводимым представлениям группы трансляций цепочки (группа C_N).

Будем теперь искать линейные комбинации АО цепочки, преобразующиеся по неприводимым представлениям группы C_N .

Из общей теории следует, что: а) все представления группы C_N одномерны; б) число их равно N ; в) волновая функция, принадлежащая каждому n -му неприводимому представлению, при повороте на минимальный допустимый угол $2\pi/N$ умножается на число $\exp[-2\pi i n/N]$.

Нетрудно видеть, что комбинации АО рассматриваемой цепочки, удовлетворяющие всем этим условиям, имеют вид (для удобства N атомов и N БФ нумеруются числами от 0 до $N-1$; $1/N$ – нормировочный множитель)

$$\psi_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \{ \chi_0 + \chi_1 + \dots + \chi_{N-1} \},$$

$$\psi_1(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \left\{ \chi_0 + \exp\left(\frac{2\pi i \cdot 1}{N}\right) \chi_1 + \exp\left(\frac{2\pi i \cdot 2}{N}\right) \chi_2 + \dots + \exp\left(\frac{2\pi i \cdot (N-1)}{N}\right) \chi_{N-1} \right\},$$

$$\dots\dots\dots (10.21)$$

$$\psi_{N-1}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \left\{ \chi_0 + \exp\left(\frac{2\pi i(N-1) \cdot 1}{N}\right) \chi_1 + \exp\left(\frac{2\pi i(N-1) \cdot 2}{N}\right) \chi_2 + \dots + \exp\left(\frac{2\pi i(N-1) \cdot (N-1)}{N}\right) \chi_{N-1} \right\}$$

или, в общей форме

$$\psi_n(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m=0}^{N-1} \exp\left(\frac{2\pi i n m}{N}\right) \chi_m(\mathbf{r}_m), \quad n = 0, 1, 2, \dots, N-1. \quad (10.22)$$

В самом деле, выполнимость условия б очевидна, так что остается убедиться в соблюдении условий а и в. Для этого достаточно показать, что при повороте на минимальный угол $2\pi/N$ каждая из функций переходит в себя с точностью до числового множителя $\exp[-2\pi i n/N]$.

Действительно, повернем кольцо на рис. 10.4 на угол $2\pi/N$ против часовой стрелки. Тогда атом 0 перейдет в атом 1, атом 1 – в атом 2 и т.д., так что преобразование АО изобразится схемой: $\chi_0 \rightarrow \chi_1, \chi_1 \rightarrow \chi_2, \dots, \chi_{N-2} \rightarrow \chi_{N-1}, \chi_{N-1} \rightarrow \chi_0$. Очевидно, эта циклическая перестановка АО вообще не меняет первой из функций (10.21), т.е. при указанном повороте ψ_0 умножается на $1 = \exp(-2\pi i 0/N)$. Вторая функция ψ_1 при указанной циклической перестановке атомных орбиталей претерпевает следующее преобразование:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{N}} \left\{ \chi_0 + \exp\left(\frac{2\pi i 1 \cdot 1}{N}\right) \chi_1 + \exp\left(\frac{2\pi i 1 \cdot 2}{N}\right) \chi_2 + \dots + \exp\left(\frac{2\pi i 1 \cdot (N-1)}{N}\right) \chi_{N-1} \right\} \rightarrow \\ &\rightarrow \psi'_1 = \frac{1}{\sqrt{N}} \left\{ \chi_1 + \exp\left(\frac{2\pi i 1 \cdot 1}{N}\right) \chi_2 + \exp\left(\frac{2\pi i 1 \cdot 2}{N}\right) \chi_3 + \dots + \exp\left(\frac{2\pi i 1 \cdot (N-1)}{N}\right) \chi_0 \right\}. \end{aligned}$$

Вынося за скобки множитель $\exp(-2\pi i 1/N)$, имеем:

$$\begin{aligned} \psi'_1 &= \exp\left(\frac{-2\pi i 1}{N}\right) \frac{1}{\sqrt{N}} \left\{ \chi_0 + \exp\left(\frac{2\pi i 1 \cdot 1}{N}\right) \chi_1 + \exp\left(\frac{2\pi i 1 \cdot 2}{N}\right) \chi_2 + \dots + \exp\left(\frac{2\pi i 1 \cdot (N-1)}{N}\right) \chi_{N-1} \right\} = \\ &= \exp\left(\frac{-2\pi i 1}{N}\right) \psi_1, \end{aligned}$$

так что функция ψ_1 при повороте на $2\pi/N$ умножается на $\exp(-2\pi i 1/N)$. Рассматривая аналогичным образом функции $\psi_2 \dots$ и т.п., можно проверить, что ψ_2 умножается на $\exp(-2\pi i 2/N)$, а ψ_3 на $\exp(-2\pi i 3/N)$ и т.д.

Выражения (10.21) и (10.22), полученные для БФ (или МО) атомной цепочки, можно рассматривать как окончательные. Тем не менее их следует переписать еще раз в иных обозначениях, чтобы придать стандартную форму, употребительную в зонной теории. Все необходимые для этого действия сводятся к тождественному преобразованию показателя степени у мнимых экспонент в формулах (10.21) и (10.22).

а) С целью обобщения на случай трехмерной решетки будем характеризовать атомы цепочки (одномерной решетки) не номером m , а радиусом-вектором

$$\mathbf{R} = m\mathbf{a}, \quad (10.23)$$

где $|\mathbf{a}| = a$ – период решетки. Тогда атомная орбиталь каждого m -го атома запишется в виде $\chi_m(\mathbf{r}_m) = \chi(\mathbf{r} - m\mathbf{a}) = \chi(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ (см. рис. 10.5).

б) Введем в показатели степени мнимых экспонент в формулах (10.21) и (10.22) радиусы-векторы атомов \mathbf{R} вместо их номеров m , для чего запишем показатель $2\pi i n m/N$ в каждой экспоненте следующим образом: $2\pi i n m/N = i(2\pi/a)(n/N)m\mathbf{a} = i(2\pi/a)(n/N)\mathbf{R}$, где R – длина вектора \mathbf{R} .

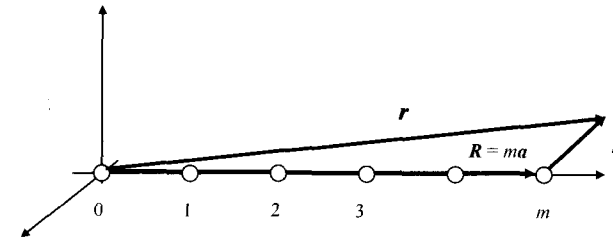


Рис. 10.5. Соотношение между векторами \mathbf{R} , \mathbf{r} и \mathbf{r}_m .

в) Введем обозначение $k = (2\pi/a)(n/N)$ и отметим, что при заданном периоде решетки a и количестве атомов N число k зависит только от n . Таким образом, k однозначно связано с номером БФ и наравне с числом n может использоваться для нумерации различных БФ.

г) Отметим, наконец, что произведение двух чисел всегда можно представить в виде скалярного произведения двух векторов. Поэтому преобразованный показатель степени запишем в виде $(2\pi/a)(n/N)\mathbf{R} = k\mathbf{R} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}$, т.е. в форме скалярного произведения радиуса-вектора атома \mathbf{R} на другой вектор \mathbf{k} вида:

$$\mathbf{k} = \frac{n}{N} \mathbf{b}; \quad b = \frac{2\pi}{a}. \quad (10.24)$$

В итоге получаем стандартную запись БФ для одномерной решетки. Каждая БФ в этой записи характеризуется своим значением вектора \mathbf{k} и записывается в единообразной форме (суммирование производится по всем узлам одномерной решетки):

$$\psi(\mathbf{k}|\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \chi(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (10.25)$$

так что БФ зависит от двух векторов – переменного радиуса вектора электрона \mathbf{r} и постоянного вектора \mathbf{k} , нумерующего данную БФ.

Отметим еще, как в новой символике записываются преобразования БФ при операциях из группы трансляций цепочки. Как указывалось, при сдвиге на период решетки a каждая n -я БФ умножается на $\exp(-2\pi i 1/N)$ или, в новых обозначениях, на $\exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a})$. Таким образом

$$\psi(\mathbf{k}|\mathbf{r} - \mathbf{a}) = \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}) \psi(\mathbf{k}|\mathbf{r}). \quad (10.26)$$

Заметим, что равенство (10.26) можно переписать в более общей форме, рассматривая трансляции на произвольное целое число периодов $\mathbf{R}_0 = p\mathbf{a}$. Тогда, очевидно

$$\psi(\mathbf{k}|\mathbf{r} - \mathbf{R}_0) = \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_0) \psi(\mathbf{k}|\mathbf{r}). \quad (10.27)$$

10.3.1.2. \mathbf{k} -Пространство и первая зона Бриллюэна. Рассмотрим теперь свойства векторов \mathbf{k} , что приведет к понятиям \mathbf{k} -пространства и первой зоны Бриллюэна.

Построим наряду с атомной цепочкой (рис. 10.4) другую («обратную») решетку, которая состоит из узлов, расположенных друг от друга на расстоянии $(2\pi/a) = b$ (рис. 10.6). Тогда период обратной решетки будет равен b , так что периоды прямой и обратной решеток действительно обратно пропорциональны.

Разделим теперь каждую из элементарных ячеек обратной решетки на N частей — по числу атомов в реальной решетке и выберем произвольный узел обратной решетки в качестве начального. Тогда каждой точке из числа тех, что делят элементарные ячейки обратной решетки на N малых отрезков, можно сопоставить вектор \mathbf{k} с началом в начале координат обратной решетки и концом в этой точке (рис. 10.6).

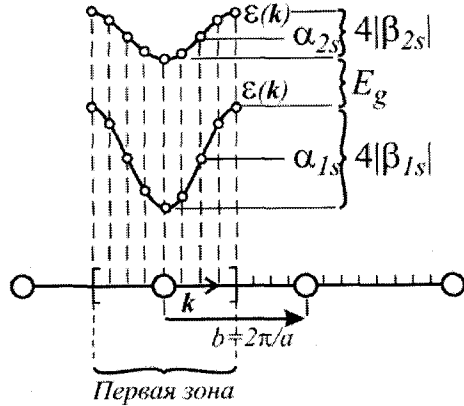


Рис. 10.6. Обратная решетка, \mathbf{k} -пространство, первая зона Бриллюэна и законы дисперсии для $1s$ - и $2s$ -полос в одномерной модели кристалла.

Полученная дискретная совокупность векторов \mathbf{k} называется \mathbf{k} -пространством, а важность этой конструкции заключается в том, что векторам \mathbf{k} -пространства соответствуют блоховские функции реальной решетки (здесь, конечно, как \mathbf{k} -пространство, так и реальная решетка одномерны). Действительно, легко видеть, что длина каждого вектора \mathbf{k} из \mathbf{k} -пространства равна $\mathbf{k} = (n/N)b = (2\pi/a)(n/N)$, так что при $n = 0, 1, \dots, N-1$ все эти векторы совпадают с \mathbf{k} -векторами, введенными в предыдущем пункте для нумерации БФ.

Однако это соответствие не является взаимно однозначным. В то время как каждому вектору \mathbf{k} из \mathbf{k} -пространства соответствует одна БФ вида (10.25), одна и та же БФ описывается различными \mathbf{k} -векторами. В самом деле, возьмем два вектора \mathbf{k} и \mathbf{k}' , отличающихся на целое число периодов обратной решетки $p\mathbf{b} = \mathbf{K}$

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{K}, \quad (10.28)$$

$$\mathbf{K} = p\mathbf{b} \quad (10.29)$$

и подставим их в выражение (10.25) для БФ. Тогда для вектора \mathbf{k} коэффициенты в (10.25) при АО будут равны $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})$, а для вектора \mathbf{k}' $\exp(i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R})$, где

второй сомножитель в силу соотношения (10.29) равен единице: $\exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}) = \exp(ip\mathbf{b} \cdot \mathbf{R}) = \exp[i(2\pi/a)p \cdot ma] = \exp[2\pi i \times \text{целое число}] = 1$.

Таким образом, любые векторы, отличающиеся друг от друга на целое число периодов обратной решетки, соответствуют одной и той же БФ, так что для описания всех БФ цепочки достаточно ограничиться \mathbf{k} -векторами из любого отрезка обратной решетки длиной b . В качестве такого удобно выбрать отрезок, расположенный симметрично по обе стороны начала координат обратной решетки. Такой отрезок, содержащий N векторов \mathbf{k} -пространства, называется первой зоной Бриллюэна.

10.3.2. Законы дисперсии и энергетические полосы (зоны). Перейдем теперь к изучению энергетических уровней электронов в одномерной цепочке.

Поскольку каждая БФ (10.25), определяемая значением вектора \mathbf{k} из первой зоны Бриллюэна, является собственной функцией, ей соответствует одноэлектронный энергетический уровень ε , который тем самым тоже зависит от этого значения \mathbf{k} : $\varepsilon = \varepsilon(\mathbf{k})$. Беря зависимость $\varepsilon(\mathbf{k})$ для всех БФ цепочки, т.е. для всех векторов \mathbf{k} , получаем некоторую функцию в первой зоне Бриллюэна. Эта функция $\varepsilon(\mathbf{k})$ именуется обычно «законом дисперсии».

Для нахождения $\varepsilon(\mathbf{k})$ рассматриваемой одномерной цепочки достаточно подставить БФ в формулу (1.100)

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \int \psi^*(\mathbf{k}|\mathbf{r}) \hat{H} \psi(\mathbf{k}|\mathbf{r}) dv. \quad (10.30)$$

Тогда, учитывая ЛКАО-форму БФ (10.25), получаем, что $\varepsilon(\mathbf{k})$ определяется значением кулоновского интеграла

$$\alpha = \int \chi_m^*(\mathbf{r}_m) \hat{H} \chi_m(\mathbf{r}_m) dv = \int \chi_m^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \hat{H} \chi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}) dv \quad (10.31)$$

и значениями резонансных интегралов, описывающих взаимодействие атомов цепочки между собой. Если в цепочке учитывать взаимодействие только соседних, «валентно связанных» атомов, то в законе дисперсии будет фигурировать лишь один тип резонансных интегралов

$$\beta = \int \chi_m^*(\mathbf{r}_m) \hat{H} \chi_{m+1}(\mathbf{r}_{m+1}) dv = \int \chi_m^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \hat{H} \chi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{a}) dv. \quad (10.32)$$

В этом случае конкретный вид закона дисперсии полностью определяется интегралами (10.31) и (10.32).

Так, нетрудно вывести, что для цепочки, составленной из атомов только с s -функциями (гипотетическая молекула H_N) или же с функциями только типа $p\pi$ (π -система циклического полиена), закон дисперсии имеет вид

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \alpha + 2\beta \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}), \quad (10.33)$$

где $\beta = \beta_s$ в первом случае и $\beta = \beta_\pi$ во втором (рис. 10.6).

Аналогичный вид

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \alpha + 2\beta \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}) \quad (10.34)$$

имеет закон дисперсии для цепочки из атомов с атомными функциями типа $p\sigma$, с той разницей, что вследствие нечетности атомных функций, в формуле (10.33) косинус заменяется синусом.

Закон дисперсии можно изобразить графически, откладывая на оси абсцисс значения \mathbf{k} , а по оси ординат – значения $\varepsilon = \varepsilon(\mathbf{k})$.

Ввиду дискретности \mathbf{k} -пространства график $\varepsilon(\mathbf{k})$ не является сплошной кривой, а изображается отдельными точками, число которых равно числу атомов в системе. Однако при больших N такой дискретностью можно пренебречь и точки на кривой $\varepsilon(\mathbf{k})$ практически сливаются. Например, для цепочки, изображенной на рис. 10.6, график $\varepsilon(\mathbf{k})$ (10.33) примет вид непрерывной косинусоиды, сдвинутой на величину α вдоль оси ординат. Этот график показывает характерную особенность энергетического спектра кристалла.

Спроектируем точки кривой $\varepsilon(\mathbf{k})$ на ось энергий. Тогда их проекции займут на оси ε сплошной интервал, т.е. все N уровней цепочки расположатся в одной полосе. Эта полоса называется энергетической полосой, или энергетической зоной (не смешивать с первой зоной Бриллюэна).

В частности, для закона дисперсии (10.33) средний уровень полосы располагается в точке $\varepsilon = \alpha$, а ширина полосы составляет $4|\beta|$. Физический смысл этих результатов очевиден. В двухатомной молекуле, подобной H_2 , взаимодействие АО расщепляет систему из двух одинаковых атомных уровней на два молекулярных уровня. Аналогично в цепочке из N атомов (каждый с одной валентной АО) взаимодействие атомов расщепляет N -кратно вырожденный уровень с энергией $\varepsilon = \alpha$ на N уровней, которые занимают целую полосу. При этом величина расщепления, естественно, пропорциональна «силе» взаимодействия АО, т.е. резонансному интегралу. Для малых значений $|\beta|$ расщепление мало и полоса становится узкой, приближаясь в пределе к чисто атомному уровню.

10.3.2.1. Зонная структура. До сих пор рассматривался простейший пример (одномерного) кристалла, в котором на элементарную ячейку приходится только одна АО. В этом случае собственные функции гамильтониана целиком определяются симметрией системы и нахождение собственных функций и уровней не требует решения вековых уравнений.

Более сложным является случай, когда на элементарную ячейку в одномерном кристалле приходится несколько АО. Такой кристалл можно реализовать разными способами. Например, можно представить цепочку, состоящую из атомов одного вида, но с разными длинами связей, так что в элементарной ячейке будет содержаться несколько атомов (полимер с альтернирующими связями). Примером другого рода может служить цепочка, составленная из разных атомов, скажем, гипотетическая молекула $(\text{LiH})_N$ из чередующихся атомов лития и водорода. Наконец, можно взять гомоатомную цепочку с одинаковыми межатомными расстояниями, но состоящую из атомов, имеющих несколько валентных АО (например, цепочку из атомов водорода, где кроме $1s$ -орбиталей атомов H учитываются также и их возбужденные $2s$ -орбитали).

С формальной стороны различие между такими цепочками не имеет значения. Согласно общей схеме метода ЛКАО здесь существенно лишь общее число АО в расчете на элементарную ячейку кристалла.

Итак, пусть имеется сложная цепочка, состоящая из N элементарных ячеек, на одну ячейку которой приходится m АО, так что в целом у всех атомов цепочки имеется mN АО. Тогда собственными функциями гамильтониана цепочки будут линейные комбинации этих mN АО, принадлежащие неприводимым представлениям группы трансляций и классифицирующиеся по соответствующим значениям вектора \mathbf{k} .

Найти эти комбинации можно следующим образом. Выберем в какой-либо элементарной ячейке некоторую определенную, скажем, j -ю АО. Тогда в силу эквивалентности всех элементарных ячеек в любой другой ячейке кристалла найдется такая же АО, отличающаяся от первоначально выбранной только трансляцией. Возьмем теперь N

трансляционно эквивалентных АО для всех N элементарных ячеек цепочки. Рассматриваемые сами по себе, эти трансляционно эквивалентные АО $\chi_j(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ образуют уже знакомую выше цепочку, БФ которой имеют вид

$$\psi_j(\mathbf{k}|\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}) \chi_j(\mathbf{r}-\mathbf{R}). \quad (10.35)$$

Построим такие БФ для каждой из m АО χ_j , $j=1, 2, \dots, m$ и будем рассматривать соответствующие БФ как базисные БФ сложной цепочки. Для заданного значения вектора \mathbf{k} каждая из БФ (10.35) при каждом значении j преобразуется по одному и тому же неприводимому представлению группы трансляций. Поэтому собственные функции гамильтониана цепочки следует искать в форме линейных комбинаций базисных БФ (10.35) вида

$$\psi(\mathbf{k}|\mathbf{r}) = c_1\psi_1(\mathbf{k}|\mathbf{r}) + c_2\psi_2(\mathbf{k}|\mathbf{r}) + \dots + c_m\psi_m(\mathbf{k}|\mathbf{r}) \quad (10.36)$$

(подчеркнем, что для всех БФ в (10.36) берется одно и то же значение \mathbf{k}).

Для нахождения коэффициентов в (10.36) и соответствующих энергетических уровней следует согласно результатам главы 5 решить вековое уравнение степени m

$$\text{Det} \begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon & H_{12} & \dots & H_{1m} \\ H_{21} & H_{22} - \varepsilon & \dots & H_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{m1} & H_{m2} & \dots & H_{mm} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (10.37)$$

В детерминанте (10.37) использованы обозначения $H_{ji} = \int \psi_j^*(\mathbf{k}|\mathbf{r}) \hat{H} \psi_i(\mathbf{k}|\mathbf{r}) d\mathbf{v}$.

Корни уравнения (10.37) зависят от \mathbf{k} (поскольку от \mathbf{k} зависят матричные элементы векового определителя). Таким образом вековое уравнение (10.37) определяет в первой зоне Бриллюэна m функций

$$\varepsilon = \varepsilon_1(\mathbf{k}), \varepsilon = \varepsilon_2(\mathbf{k}), \dots, \varepsilon = \varepsilon_m(\mathbf{k}), \quad (10.38)$$

т.е. m законов дисперсии, или, как говорят, m ветвей закона дисперсии $\varepsilon(\mathbf{k})$.

О схеме энергетических уровней любого кристалла часто говорят как о его зонной структуре, или структуре полос. Таким образом, для сложной цепочки с m АО в элементарной ячейке зонная структура определяется m ветвями закона дисперсии (10.38). Каждую из функций (10.38), заданных в точках первой зоны Бриллюэна, можно представить в виде кривой, причем любой из кривых отвечает на оси ε своя полоса. В частном случае, когда $m=1$ (простая цепочка), уравнение (10.37) сводится к соотношению (10.30), которое определяет единственную ветвь закона дисперсии с соответствующей ей одной полосой.

10.3.2.2. Генетическая связь полос с атомными уровнями. Поскольку число полос m для сложной цепочки определяется числом АО в элементарной ячейке, эти полосы связывают с соответствующими атомными уровнями. Так, в случае цепочки из атомов водорода, для которой учитываются $1s$ - и $2s$ -АО, говорят об $1s$ - и $2s$ -полосах (см. рис. 10.6), а в случае цепочки из чередующихся атомов водорода и лития – об $1s$ -полосе водорода и $2s$ -полосе лития.

Чтобы понять смысл этой связи, предположим сначала, что каждая j -я АО χ_j в любой элементарной ячейке взаимодействует только с такими же функциями в соседних элементарных ячейках, но не взаимодействует с АО всех других типов. Тогда недиагональные элементы векового определителя (10.37) обращаются в нуль и этот определитель примет вид

$$\text{Det} \begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon & 0 & \dots & 0 \\ 0 & H_{22} - \varepsilon & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & H_{mm} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (10.39)$$

а его корнями будут функции

$$\varepsilon = \varepsilon_1(\mathbf{k}) = \int \psi_1^*(\mathbf{k}|\mathbf{r}) \hat{H} \psi_1(\mathbf{k}|\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \dots, \varepsilon = \varepsilon_m(\mathbf{k}) = \int \psi_m^*(\mathbf{k}|\mathbf{r}) \hat{H} \psi_m(\mathbf{k}|\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (10.40)$$

Каждая из функций (10.40) имеет вид закона дисперсии для простой атомной цепочки, содержащей АО только одного типа, и в этом случае действительно можно говорить об отдельных χ_1 -, χ_2 - и т.д. полосах. Так, если для цепочки из N атомов водорода пренебречь взаимодействием $1s$ -АО каждого атома водорода с $2s$ -АО соседнего водородного атома, детерминант (10.39) приобретает вид

$$\text{Det} \begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon & 0 \\ 0 & H_{22} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (10.41)$$

Тогда закон дисперсии дается формулами

$$\varepsilon = \varepsilon_1(\mathbf{k}) = \int \psi_{1s}^*(\mathbf{k}|\mathbf{r}) \hat{H} \psi_{1s}(\mathbf{k}|\mathbf{r}) d\mathbf{r}; \quad \varepsilon = \varepsilon_2(\mathbf{k}) = \int \psi_{2s}^*(\mathbf{k}|\mathbf{r}) \hat{H} \psi_{2s}(\mathbf{k}|\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (10.42)$$

которые имеют вид (10.33). Соответственно, в зонной структуре такой цепочки можно выделить отдельные $1s$ - и $2s$ -полосы, средние уровни которых равны энергиям атомных $1s$ - и $2s$ -уровней α_{1s} и α_{2s} , а ширины составляют $4|\beta_{1s}|$ и $4|\beta_{2s}|$ (рис. 10.6 и рис. 10.7).

Однако на самом деле каждая функция χ_j взаимодействует не только с такими же АО в соседних элементарных ячейках, но и с АО других типов в этой же и в других элементарных ячейках. Поэтому недиагональные элементы определителя (10.39) в действительности не обращаются в нуль и разделение зонной структуры на χ_1 -, χ_2 -, ..., χ_m полосы является довольно условным. Реально БФ, соответствующая j -й полосе, содержит вклады не только АО χ_j но и вклады от других АО χ_i с $i \neq j$. Например, БФ, соответствующие $1s$ -полосе в цепочке N_N содержат примеси $2s$ -АО (и наоборот), а БФ, отвечающие $2s$ -полосе лития в цепочке $\dots \text{H-Li-H-Li} \dots$ содержат примесь $1s$ -АО водорода. Такое «смешение» состояний называют «гибридизацией» полос, и в этом случае говорят о «гибридных» полосах (зонах).

В связи с гибридной зонной структурой отметим еще одно обстоятельство. Как следует из вида БФ (10.35), все матричные элементы определителя (10.39) представляют собой функции \mathbf{k} . Поэтому возможны значения \mathbf{k} , при которых недиагональные элементы обращаются в нуль. В таких точках первой зоны разделение на чисто атомные полосы имеет место и в строгом смысле слова.

Возьмем, например, цепочку, состоящую из атомов с одной s - и одной $p\sigma$ -орбиталями (σ -система кумулена $\dots \text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C} \dots$), и рассмотрим центр зоны с $\mathbf{k} = 0$. При $\mathbf{k} = 0$ все экспоненты $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) = 1$ и соответствующие базисные БФ (10.35) имеют вид:

$$\psi_1 = \psi_s(0|\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} s(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (10.43)$$

$$\psi_2 = \psi_p(0|\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} p(\mathbf{r} - \mathbf{R}).$$

Легко видеть, что недиагональные элементы $\int \psi_s^*(0|\mathbf{r}) \hat{H} \psi_p(0|\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ с БФ (10.43) обращаются в нуль, так как взаимодействие каждой $p\sigma$ -АО с s -АО справа компенсируется равным по величине, но противоположным по знаку взаимодействием с той s -АО, которая находится слева. Поэтому в центре зоны уровни строго разделяются на уровни s - и p -типов. При остальных значениях \mathbf{k} такой компенсации не происходит, и, следовательно, другие значения \mathbf{k} соответствуют гибридным состояниям.

Уменьшение высоты потенциальных барьеров при сближении атомов (рис. 10.3) приводит к тому, что валентные электроны в металле перестают быть локализованными в конкретном атоме, а переходят от одного атома к другому. Может показаться, что такие переходы приводят к нарушению принципа Паули и в любой момент в атоме может оказаться несколько электронов с одинаковой энергией. Однако при образовании кристалла происходит не только уменьшение высоты потенциального барьера, но и качественное изменение энергетических уровней электронов в атомах. Воспользуемся соотношением неопределенности энергии-времени $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$, где Δt – время нахождения электрона в энергетическом состоянии, характеризующемся интервалом энергии от E до $E + dE$. Величина dE определяет ширину энергетического уровня, если известно время пребывания на нем электрона. В изолированном атоме время dt сколь угодно велико, поэтому dE исчезающе мало. В кристалле скорость движения электронов $v \sim 10^5 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$, поэтому около данного узла решетки он находится в течение приблизительно 10^{-15} с . Приняв это значение времени за Δt , получим ширину энергетического уровня $dE \sim 1 \text{ эВ}$. Такой результат подтверждает установленный выше факт, что при образовании кристалла энергетический уровень электрона расщепляется в энергетическую зону (рис. 10.7). Эффект расщепления энергетических уровней на зоны для металлического натрия и элементов IV группы таблицы Менделеева (алмаз, кремний и германий) показан на рис. 10.8 и 10.9 соответственно.

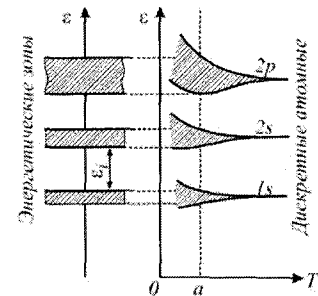


Рис. 10.7. Расщепление энергетических уровней на зоны при условии отсутствия взаимодействия между дискретными $1s$ -, $2s$ - и $3s$ -уровнями атомов.

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 $U = U_a + \delta U$, где U_a – 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 уровней атома расщепляется на N подуровней, где N – количество атомов в кристалле. При ширине уровня 1 эВ и количестве атомов в 1 см^3 , равном 10^{23} атомов, 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 запрещенных энергий.

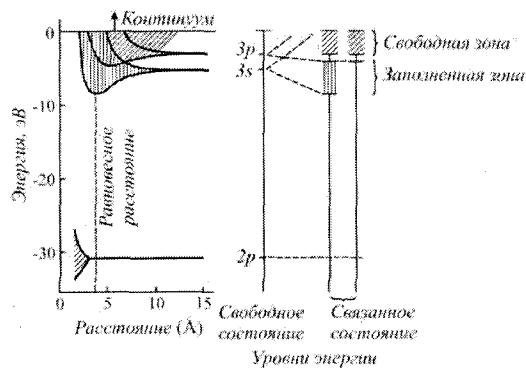


Рис. 10.8. Образование энергетических зон в металлическом натрии.

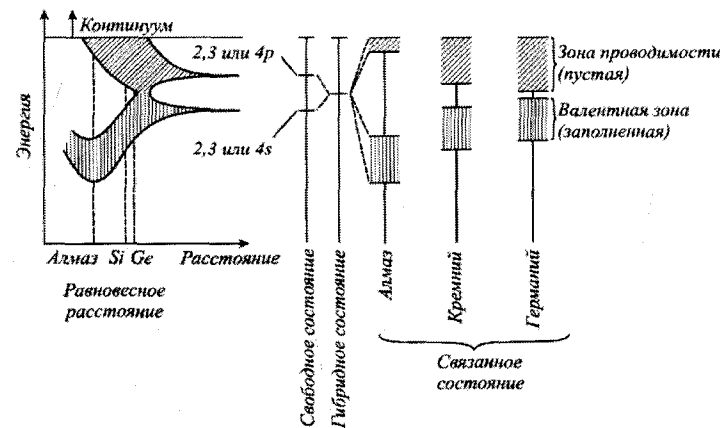


Рис. 10.9. Образование энергетических зон в элементах IV группы элементов: углерод (алмаз), кремний и германий.

Выясним физический смысл существования запрещенных зон. Вернемся к одномерной решетке (линейной цепочке одинаковых атомов) с периодом a . В этом случае

распределение электронов по энергиям можно изобразить не только рис. 10.6, но и в более общем виде, приведенной зонной диаграммой (рис. 10.7). Это распределение характеризуется разрывом при значениях волнового числа $k = \pm\pi/a$, что и создает область запрещенных энергий. В одномерном случае известная из физики формула Вульфа-Брэггов $2d \sin \theta = n\lambda$ принимает вид $k = \pi n/a$.

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 $-\pi/2$ и $\pi/2$, в этом примере носит название введенной выше первой зоны Бриллюэна. Внутри зоны Бриллюэна энергия квазинепрерывна, а на границах она имеет разрыв.

Как будет показано ниже, на амплитуду волновой функции свободного электрона, в периодическом поле ионных остовов кристаллической решетки накладывается дополнительное условие: она не остается постоянной, а периодически изменяется или, иначе говоря, модулирована с периодом решетки. Волновая функция электрона в этом случае имеет вид блоховской функции (10.25). Исходя из зонного характера энергии электрона, можно утверждать, что внутри каждой разрешенной энергетической зоны энергия электрона E является периодической функцией волнового вектора k (рис. 10.10).

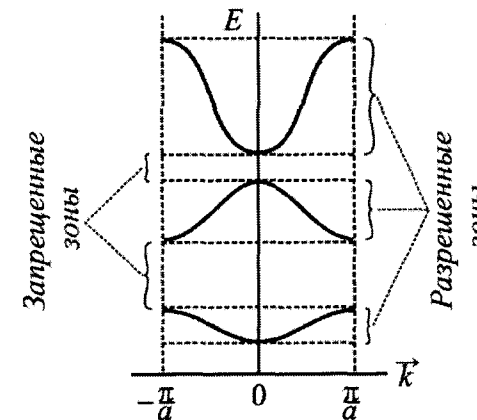


Рис. 10.10. Зависимость энергии электрона от волнового вектора для одномерной одноатомной цепочки.

10.3.2.3. Структура полос и физические свойства кристалла. Рассмотрим, наконец, на примере цепочки, как связана зонная структура с физическими свойствами кристалла.

Согласно одноэлектронной модели, электроны в кристаллах попарно заполняют уровни каждой энергетической полосы, начиная с нижнего уровня самой нижней зоны. При этом возможна ситуация двоякого рода.

1. Электронов не хватает, чтобы занять целое число полос и одна из них заполнена только частично. Например, в цепочке из N атомов водорода число электронов равно N и они могут заполнить лишь $N/2$ нижних уровней $1s$ -полосы. Тогда над самым верхним заполненным уровнем на расстоянии порядка $|\beta|/N$ (при $N \rightarrow \infty$ оно стремится к нулю) располагаются незаполненные уровни, на которые электрон может перейти при ничтожной затрате энергии. Такая цепочка будет одномерным металлом.

2. Электронов в кристалле столько, сколько нужно для заполнения нескольких нижних полос («валентной зоны»), а остальные полосы («зона проводимости») отделены от заполненных энергетической щелью («запрещенная зона»). Последняя не стремится к нулю при $N \rightarrow \infty$, так что для возбуждения электрона на незанятый уровень нужно затратить конечную энергию. Такая цепочка будет одномерным изолятором. Например, в цепочке из N атомов гелия имеется $2N$ электронов, которые целиком заполняют $1s$ -полосу. Для того чтобы цепочка He_N могла проводить электрический ток, необходимо возбудить электрон на уровне $2s$ -полосы. Последнее, как минимум, требует затраты энергии, равной расстоянию между верхним уровнем $1s$ -полосы («потолком валентной зоны») и нижним уровнем $2s$ -полосы («дном зоны проводимости»).

Из формулы (10.33) это расстояние («ширина запрещенной зоны», E_g) равно

$$E_g = \alpha_{2s} - \alpha_{1s} + 2\beta_{2s} + 2\beta_{1s}, \quad (10.44)$$

что составляет для гелия ~ 20 эВ.

10.4. Одноэлектронное приближение

Решение задачи о свойствах коллективизированных электронов в кристалле, вообще говоря, сложно, так как и количество электронов, и количество ионов очень велико. Приближенное решение может быть, как и в случае свободных электронов, сведено к задаче движения одного (любого) электрона в поле периодически расположенных в кристалле ионов. Такой подход носит название одноэлектронного приближения, которое широко используется при квантовомеханическом рассмотрении электронной и пространственной структуры молекул. Напомним и обобщим эти приближения на случай кристалла.

1. Большая разница масс атомных ядер и электронов приводит к значительной разнице в скоростях движения. Поэтому при описании движения электрона можно в первом приближении не учитывать колебания ядер решетки, а рассматривать движение электрона в поле неподвижных ядер решетки. Это условие получило название приближение Борна – Оппенгеймера (см. главу 4).
2. Колебательное движение ядер можно рассматривать не в поле, создаваемом мгновенным расположением электронов, а в поле усредненного пространственного зарядового распределения электронов.
3. Взаимодействие каждого электрона с остальными, зависящее от мгновенного расположения всех электронов, описывается как взаимодействие электрона с самосогласованным полем, формируемым средним пространственным распределением зарядов электронов.

Рассмотрим взаимодействие электрона с периодическим полем кристалла, как и выше, в одномерном случае. Пусть $U(x)$ – потенциальная энергия электрона в одномерной периодически расположенной цепочке атомов, расстояние между которыми равно a . Трансляционная симметрия кристалла позволяет записать равенство

$$U(x) = U(x+a). \quad (10.45)$$

Так как $U(x)$ – периодическая функция, то она может быть разложена в ряд Фурье

$$U(x) = \sum_g U_g \exp(igx), \quad (10.46)$$

где $g = 2\pi n/a$, n – целое число.

Вид функции может быть достаточно сложен. Если внутри отрезка, равного периоду кристаллической решетки, находится лишь один ион, то график функции потенциальной энергии имеет колоколообразную форму, если же решетка более сложная, то $U(x)$ может представлять собой сумму функций такого вида.

Из математических свойств интегралов Фурье следует, что коэффициенты разложения U_g убывают с ростом параметра g , кроме того, без потери общности можно считать, что среднее значение потенциальной энергии U_0 по всей решетке равно нулю.

Следовательно, уравнение Шредингера для электрона в поле одномерной кристаллической решетки имеет вид

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2} + \sum_g U_g \exp(igx) \right] \Psi(x) = \varepsilon \Psi(x). \quad (10.47)$$

Из периодичности потенциала следует периодичность волновой функции, т.е.

$$\Psi(x) = \Psi(x+L) = \Psi(x+aN), \quad (10.48)$$

где L – размер кристалла вдоль направления x , N – число расположенных вдоль оси OX атомов в решетке.

При поиске решения уравнения (10.47) с учетом условия (10.48) следует принять во внимание, что при $U(x) \rightarrow 0$ решение должно стремиться к решению волнового уравнения для свободного электрона. В этом случае удобно представить искомую волновую функцию $\Psi(x)$ как суперпозицию плоских волн типа $\exp(ikx)$. После подстановки такой функции в равенство (10.48) можно убедиться в том, что выполнимость граничных условий влечет за собой

$$\exp(ikL) = 1, \quad (10.49)$$

откуда следует, что

$$k = \frac{2\pi m}{L}, \quad (10.50)$$

где k – волновое число, m – любое целое число.

Записав искомую волновую функцию в виде

$$\Psi(x) = \sum_k C(k) \exp(ikx), \quad (10.51)$$

заметим, что коэффициенты C в этом разложении не зависят от координаты x , а являются функцией только волнового числа k .

Подстановка разложения (10.51) в уравнение (10.47) приводит к уравнению

$$\sum_k k^2 \frac{\hbar^2}{2m_e} C(k) e^{ikx} + \sum_g \sum_k U_g C(k) \exp[i(g+k)x] = \varepsilon \sum_k C(k) \exp(ikx). \quad (10.52)$$

Это уравнение можно упростить, используя известное из теории рядов Фурье свойство ортонормированности фурье-компонент с различными волновыми числами k и k' :

$$\frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} \exp(ik'x) \exp(ikx) dx = \frac{2i \sin[(k-k')L/2]}{Li(k-k')}. \quad (10.53)$$

Так как согласно (10.50) $k = \frac{2\pi n}{L}$ и $k' = \frac{2\pi n'}{L}$, то

$$\frac{L}{2}(k-k') = \frac{2\pi L}{2L}(n-n') = \pi(n-n'). \quad (10.54)$$

Отсюда следует, что

$$\frac{2 \sin(k-k')}{2L(k-k')} = \delta_{kk'}. \quad (10.55)$$

Чтобы использовать указанное свойство для упрощения уравнения (10.52), умножим его слева на $\exp(-ik'x)$ и проинтегрируем по x от $-L/2$ до $L/2$. В зависимости от вида экспоненты (с учетом $k = k'$ либо $g+k = k'$) получим:

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} \int_{-L/2}^{L/2} \exp(-ik'x) \sum_k \exp(ikx) C(k) dx = \frac{\hbar^2}{2m_e} k'^2 C(k'), \quad (10.56)$$

$$\int_{-L/2}^{L/2} \exp(-ik'x) \sum_g \sum_k U_g C(k) \exp[i(g+k)x] dx = \sum_l U_l C(k'-g), \quad (10.57)$$

$$\int_{-L/2}^{L/2} \exp(-ik'x) \varepsilon \sum_k C(k) \exp(ikx) dx = \varepsilon C(k'). \quad (10.58)$$

Суммируя, найдем:

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} k'^2 C(k') + \sum_g U_g C(k'-g) = \varepsilon C(k'). \quad (10.59)$$

Все значения волновых чисел k и k' равноправны, поэтому везде в (10.59) заменим k' на k и, используя замену $\frac{\hbar^2}{2m_e} k = \lambda_k$, получим систему уравнений для определения коэффициентов $C(k)$:

$$(\lambda_k - \varepsilon)C(k) + \sum_g U_g C(k-g) = 0. \quad (10.60)$$

Система уравнений (10.60) представляет одну из форм уравнения Шредингера, однако, в отличие от исходного, эта система состоит не из дифференциальных, а из алгебраических уравнений, что значительно упрощает процедуру ее решения. Как и в случае уравнений Хартри – Фока – Рутана для молекул (см. главу 5), важной особенностью системы уравнений (10.60) является то, что она связывает коэффициенты $C(k)$, вследствие чего они не могут рассматриваться самостоятельно, а входят вместе с совокупностью $C(k')$. Поэтому коэффициенты $C(k)$ в волновой функции (10.51) распадаются на группы коэффициентов $C(k)$, $C(k \pm l)$, $C(k \pm 2l)$... с различными

исходными значениями k . Тогда волновая функция $\Psi(k)$ будет состоять из совокупности волновых функций, каждая из которых имеет вид $C(k \pm mg) \exp(i(k \pm mg)x)$. Очевидно, если выбрать исходные значения волнового вектора k так, чтобы они принимали все возможные значения между ближайшими значениями l , то и суммарный набор значений k будет включать все возможные значения.

Итак, получено, что волновая функция $\Psi(x)$ представлена в виде разложения по волновым функциям, имеющих вид

$$\psi_k = \sum_g C(k-g) \exp[i(k-g)x], \quad (10.61)$$

причем для определения всех волновых функций электронов требуется найти $C(k)$ со значениями волновых чисел, выбранными в интервале $-g/2 \leq k \leq g/2$.

Проанализируем свойства волновой функции. Для этого преобразуем (10.61) к виду

$$\psi_k = \left[\sum_g C(k-g) \exp[-igx] \right] \exp(ikx). \quad (10.62)$$

Выражение в квадратных скобках (10.62) представляет собой ряд Фурье, следовательно, оно описывает периодическую функцию

$$U_k(x) = \sum_g C(k-g) \exp[-igx], \quad (10.63)$$

период которой равен a . Это означает, что волновая функция ψ_k равна произведению фазового множителя $\exp(ikx)$, характеризующего поведение свободных частиц на оси x , на периодическую функцию $U_k(x)$ с периодом, равным периодичности потенциала. Этот результат представляет известную теорему Блоха, которая в трехмерном случае гласит: собственные функции волнового уравнения с периодическим потенциалом имеют вид произведения плоской волны $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x})$ на функцию $U_k(\mathbf{r})$, периодическую в решетке кристалла:

$$\psi_k(\mathbf{r}) = U_k(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (10.64)$$

Функция (10.64) представляет собой другую форму функции Блоха (10.25), которая учитывает периодичность потенциала, действующего на электрон внутри кристалла.

Таким образом, в периодическом поле кристалла на амплитуду волновой функции электрона накладывается дополнительное условие: она не остается постоянной, а периодически изменяется или, иначе говоря, модулирована с периодом, равным периоду решетки a .

10.5. Модель Кронига – Пенни

В модели почти свободных электронов, которую предложили Крониг и Пенни, рассматривается движение электрона в линейной цепочке прямоугольных потенциальных ям. Ширина ям равна a , и они отделены друг от друга потенциальными барьерами шириной b и высотой U_0 (рис. 10.11). Длина цепочки равна L , а период цепочки – $c = a + b$.

Пусть E – энергия электрона. Состояние электрона описывается уравнением Шредингера

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2} (E - U) = 0. \quad (10.65)$$

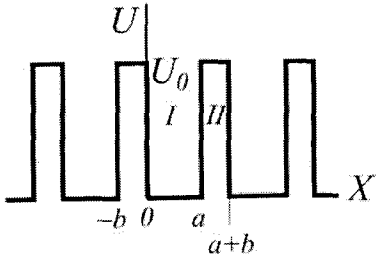


Рис. 10.11. Зависимость потенциальной энергии электрона от межатомного расстояния в модели Кронига – Пенни.

Для области I (рис. 10.11), где потенциальная энергия $U = 0$, волновая функция, являющаяся решением уравнения (10.65), согласно общему подходу, изложенному в главе 2, может быть представлена в виде

$$\psi_1(x) = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x}, \quad (10.66)$$

Первое слагаемое в уравнении (10.66) соответствует падающей волне, а второе – волне, отраженной от потенциального барьера.

Для области II (рис. 10.11), где $U = U_0$, волновую функцию запишем в аналогичном виде

$$\psi_2(x) = Ce^{\beta x} + De^{-\beta x}. \quad (10.67)$$

В равенствах (10.66) и (10.67) показатели экспоненты $\alpha = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$, $\beta = \sqrt{\frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}}$, а коэффициенты A, B, C, D – некоторые константы. Подставим вместо ψ_1 и ψ_2 одномерную функцию Блоха $\psi(x) = U(x) \exp(ikx)$ (10.64) и найдем вид периодической функции $U(x)$ в областях I и II:

$$U_1(x) = Ae^{(\alpha - ik)x} + Be^{-(\alpha + ik)x}, \quad (10.68 a)$$

$$U_2(x) = Ce^{(\beta - ik)x} + De^{-(\beta + ik)x}. \quad (10.68 б)$$

Для определения коэффициентов A, B, C, D используем то, что функция $U(x)$ и ее первая производная непрерывны в местах скачка потенциала. Например, в точке $x = 0$

$$U_1(0) = U_2(0), \quad \left(\frac{\partial U_1}{\partial x} \right)_{x=0} = \left(\frac{\partial U_2}{\partial x} \right)_{x=0}. \quad (10.69)$$

Кроме того, функции $U(x)$ обладают свойством периодичности с периодом $c = a + b$:

$$U_1(a) = U_2(-b), \quad \left(\frac{\partial U_1}{\partial x} \right)_{x=a} = \left(\frac{\partial U_2}{\partial x} \right)_{x=-b}. \quad (10.70)$$

Подставляя эти условия в систему уравнений (10.68) для потенциалов $U_1(x)$ и $U_2(x)$, получим четыре уравнения. Известно, что такая система уравнений будет иметь ненулевые решения при условии, что определитель, составленный из коэффициентов A, B, C, D , будет равен нулю. Это требование приводит к уравнению

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \text{sh}(\beta b) \sin(\alpha a) + \text{ch}(\beta b) \cos(\alpha a) = \cos k(a + b). \quad (10.71)$$

Рассмотрим предельный случай, устремив ширину барьера b к нулю и увеличим высоту барьера, устремив ее к бесконечности ($U_0 \rightarrow \infty$). При этом потребуем, чтобы произведение bU_0 оставалось постоянным. Обозначим $bU_0 = \hbar^2 P / (ma)$, тогда $P = (ma) / (\hbar^2 b U_0)$, где P – величина, характеризующая прозрачность барьера (см. главу 2). Для этого предельного случая уравнение (10.71) примет вид

$$\frac{P \sin(\alpha a)}{\alpha a} + \cos(\alpha a) = \cos(ka). \quad (10.72)$$

Уравнение (10.72) выражает зависимость энергии электрона, которая входит в коэффициент a , от волнового числа k для барьеров различной прозрачности P . Поскольку $\cos(ka)$ не может быть по модулю больше 1 ($-1 \leq \cos(ka) \leq 1$), то и левая часть уравнения (10.72) лежит в этих же пределах. Эти значения определяют области разрешенных энергий электрона – энергетические зоны (рис. 10.12). Они отделены друг от друга полосами запрещенных энергий – запрещенными зонами. С увеличением энергии электрона ширина разрешенных зон увеличивается, а запрещенных уменьшается. Ширина зон зависит также от параметра прозрачности барьера P . При $P \rightarrow \infty$ разрешенные зоны сужаются, превращаясь в дискретные уровни, соответствующие $\alpha a = n\pi$, где $n = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$. Тем самым приходим к случаю электрона в изолированном атоме. При стремлении прозрачности барьера к нулю $P \rightarrow 0$, наоборот, исчезают запрещенные зоны, и электрон становится свободным. На рис. 10.13 показана зависимость энергии электрона ε от модуля волнового вектора k .

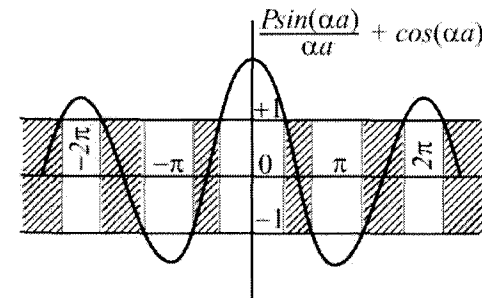


Рис. 10.12. Зависимость левой части уравнения (10.72) от αa . Интервалы допустимых значений заштрихованы.

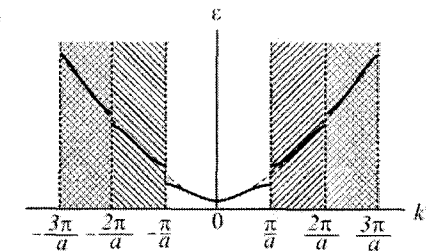


Рис. 10.13. Энергетические зоны линейной цепочки атомов в расширенной зонной схеме.

Внутри каждой зоны энергия электрона растет с увеличением значения модуля волнового вектора. При значениях $k = n\pi/a$, где $n = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$, энергия терпит разрыв (рис. 10.14), приводящий к образованию запрещенных зон.

10.6. Зонная теория трехмерных кристаллов

10.6.1. Трансляционная симметрия и блоховские функции трехмерной решетки. Для реального трехмерного кристалла трансляционная симметрия заключается в следующем: в нем можно выбрать три линейно независимых вектора (основные векторы решетки, рис. 10.15)

$$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3 \quad (10.73)$$

таких, что все атомы кристалла совмещаются с тождественными атомами при сдвиге на любой из векторов \mathbf{a}_i или на их произвольную линейную комбинацию с целочисленными коэффициентами

$$\mathbf{R} = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3. \quad (10.74)$$

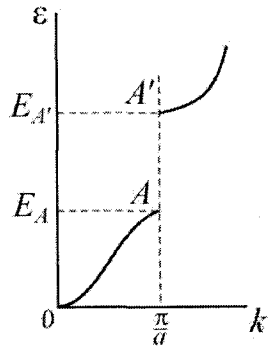


Рис. 10.14. Разрыв энергии электрона при $k = \pi/a$.

Параллелепипед, образованный векторами (10.73), является элементарной ячейкой кристалла. Простейшие примеры кристаллических решеток показаны на рис. 10.16.

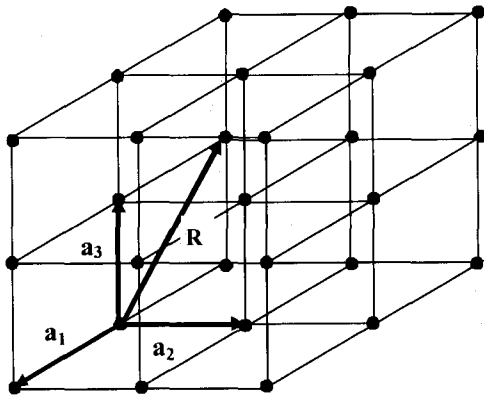


Рис. 10.15. Кристалл, элементарная ячейка и основные векторы решетки.

Реальный кристалл не обладает полной трансляционной симметрией, так как при трансляции атомы на поверхности образца выходят за пределы кристалла. Поэтому для простоты вместо реального кристалла в зонной теории рассматривают фиктивный «циклический» кристалл в виде параллелепипеда с формально отождествленными противоположными гранями (циклические условия Борна–Кармана). Такой циклический кристалл аналогичен рассмотренной выше замкнутой атомной цепочке. Для использования циклических условий следует представить себе кристалл в форме

параллелепипеда с ребрами, параллельными векторам (10.73). Пусть этот параллелепипед имеет N_1, N_2, N_3 периодов решетки в направлениях $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ соответственно. При сдвиге, например, на вектор \mathbf{a}_1 все элементарные ячейки кристалла совмещаются с другими ячейками, за исключением слоя, который состоит из ячеек, расположенных на передней грани кристалла. При выполнении условия циклическости считается, что этот слой при трансляции перешел на место, принадлежавшее до трансляции слою, расположенному на задней грани кристалла. Аналогично обстоит дело с трансляциями на векторы \mathbf{a}_2 и \mathbf{a}_3 , так что при N_i последовательных трансляциях в направлении вектора \mathbf{a}_i ($i=1, 2, 3$) все атомы кристалла, проделав «полный оборот», совмещаются сами с собой.

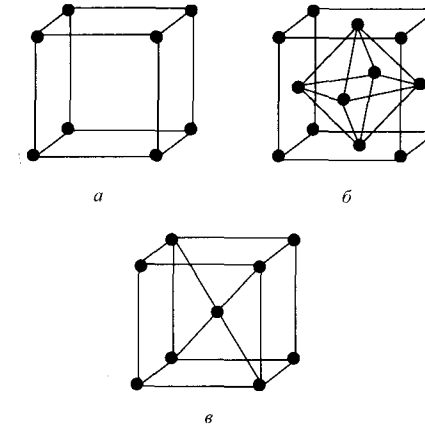


Рис. 10.16. Кубические решетки: простая (а); гранецентрированная (б); объемноцентрированная (в).

Для трехмерного кристалла, как и для одномерной цепочки, собственные функции одноэлектронного гамильтониана (БФ) можно выбрать так, что они будут принадлежать неприводимым представлениям группы трансляций. Это обстоятельство позволяет найти, как ведут себя БФ при трансляциях.

Рассмотрим сначала трансляции в направлении векторов (10.73) и воспользуемся результатами, полученными для одномерной цепочки.

Очевидно, что совокупность трансляций вдоль вектора \mathbf{a}_1 эквивалентна группе трансляций цепочки, насчитывающей N_1 звеньев и имеющей период \mathbf{a}_1 . Соответственно, неприводимые представления группы трансляций кристалла вдоль \mathbf{a}_1 и группы трансляций цепочки совпадают и, следовательно, при трансляции на \mathbf{a}_1 БФ кристалла умножаются на $\exp(-2\pi i n_1 / N_1)$, где n_1 – целое число. Аналогично при трансляции на вектор \mathbf{a}_2 БФ кристалла умножаются на $\exp(-2\pi i n_2 / N_2)$, а при трансляции на вектор \mathbf{a}_3 – на $\exp(-2\pi i n_3 / N_3)$.

Отсюда при трансляции на произвольный вектор

$$\mathbf{R}_0 = p_1 \mathbf{a}_1 + p_2 \mathbf{a}_2 + p_3 \mathbf{a}_3, \quad (10.75)$$

где p_1, p_2, p_3 – целые числа, БФ умножается на множитель

$$\exp \left[-2\pi i \left(\frac{n_1 p_1}{N_1} + \frac{n_2 p_2}{N_2} + \frac{n_3 p_3}{N_3} \right) \right] \quad (10.76)$$

(условие Блоха).

Перепишем условие Блоха в векторной форме, записав показатель экспоненты в виде

$$2\pi \left(\frac{n_1 p_1}{N_1} + \frac{n_2 p_2}{N_2} + \frac{n_3 p_3}{N_3} \right) = \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_0. \quad (10.77)$$

Тогда каждая БФ $\psi(\mathbf{k}|\mathbf{r})$ для трехмерной решетки характеризуется значением вектора \mathbf{k} , а преобразование БФ при трансляции на вектор \mathbf{R}_0 задается соотношением $\psi(\mathbf{k}|\mathbf{r}) \rightarrow \psi(\mathbf{k}|\mathbf{r} - \mathbf{R}_0) = \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_0) \psi(\mathbf{k}|\mathbf{r})$, где \mathbf{k} и \mathbf{R}_0 – трехмерные векторы.

10.6.2. Обратная решетка. Для одномерной цепочки период обратной решетки b был обратно пропорционален периоду a прямой решетки (см. 10.24). Однако в трехмерном случае обратную решетку не имеет смысла определять как решетку с базисными векторами $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ такими, что направление \mathbf{b}_i совпадает с направлением соответствующего вектора прямой решетки \mathbf{a}_i , а длина b_i обратно пропорциональна a_i .

Такое определение не удовлетворяло бы равенству (10.77), поскольку векторы (10.73) в общем случае не ортогональны, а в косоугольной системе координат скалярное произведение двух векторов не записывается в виде суммы произведений компонент векторов. Поэтому в трехмерном случае обратная решетка определяется более сложным путем.

Рассмотрим векторы

$$\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3, \quad (10.78)$$

для которых выполняются равенства

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 \mathbf{b}_1 = 2\pi; \quad \mathbf{a}_2 \mathbf{b}_2 = 2\pi; \quad \mathbf{a}_3 \mathbf{b}_3 = 2\pi, \\ \mathbf{a}_1 \mathbf{b}_2 = \mathbf{a}_1 \mathbf{b}_3 = 0; \quad \mathbf{a}_2 \mathbf{b}_1 = \mathbf{a}_2 \mathbf{b}_3 = 0; \quad \mathbf{a}_3 \mathbf{b}_1 = \mathbf{a}_3 \mathbf{b}_2 = 0 \end{aligned} \quad (10.79)$$

или, более кратко

$$\mathbf{a}_i \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (10.80)$$

(т.е. вектор \mathbf{b}_1 ортогонален векторам \mathbf{a}_2 и \mathbf{a}_3 , а скалярное произведение \mathbf{b}_i и \mathbf{a}_i равно 2π и т.д.). Для частного случая ортогональности векторов (10.73) векторы (10.78) также ортогональны, причем каждый вектор (10.78) совпадает по направлению с соответствующим вектором (10.73). Векторы (10.78) и являются основными векторами обратной решетки (рис. 10.17). Их также можно записать в явной форме

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi [\mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3]}{\mathbf{a}_1 [\mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3]}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi [\mathbf{a}_3 \mathbf{a}_1]}{\mathbf{a}_2 [\mathbf{a}_3 \mathbf{a}_1]}, \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi [\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2]}{\mathbf{a}_3 [\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2]}, \quad (10.81)$$

где $[\mathbf{a}_i \mathbf{a}_j]$ – векторное произведение; $\mathbf{a}_k [\mathbf{a}_i \mathbf{a}_j]$ – смешанное произведение векторов $\mathbf{a}_k, \mathbf{a}_i, \mathbf{a}_j$.

Как следует из соотношений (10.79), геометрия обратной решетки полностью определяется геометрией реальной решетки. Так, для простой кубической решетки

обратная решетка также является простой кубической. При этом длина каждого вектора \mathbf{b}_i равна $2\pi/a$, где a – период прямой решетки.

Для дальнейшего отметим еще, что для кубической гранецентрированной обратная решетка будет кубической объемноцентрированной.

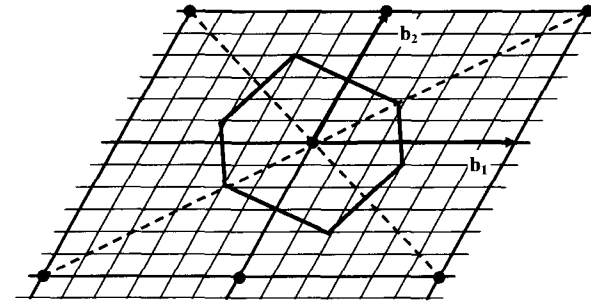


Рис. 10.17. Обратная решетка, \mathbf{k} -пространство и первая зона Бриллюэна (двухмерная модель).

10.6.3. \mathbf{k} -Пространство и первая зона Бриллюэна трехмерных кристаллов. Теперь нетрудно определить, что следует понимать под \mathbf{k} -пространством в трехмерном случае. Разделим период b_1 обратной решетки на N_1 частей, период b_2 – на N_2 частей и период b_3 – на N_3 частей так, что каждая элементарная ячейка обратной решетки разобьется на $N_1 \times N_2 \times N_3$ маленьких параллелепипедов (см. рис. 10.17). Совокупность узлов образовавшейся при этом мелкой решетки и будет \mathbf{k} -пространством для трехмерного случая. Очевидно, каждый вектор из \mathbf{k} -пространства записывается в виде

$$\mathbf{k} = \frac{n_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \mathbf{b}_3, \quad (10.82)$$

где n_1, n_2, n_3 – целые числа.

Тогда скалярное произведение вектора \mathbf{R}_0 (10.75) на вектор (10.82) как раз будет равно показателю (10.77) экспоненты, на которую умножается БФ $\psi(\mathbf{k}|\mathbf{r})$ при трансляции на \mathbf{R}_0 .

Напомним, что вектор \mathbf{k} нужен здесь лишь для того, чтобы характеризовать поведение БФ при трансляциях. Поэтому каждый вектор \mathbf{k} определяется с точностью до произвольной целочисленной линейной комбинации основных векторов обратной решетки

$$\mathbf{K} = q_1 \mathbf{b}_1 + q_2 \mathbf{b}_2 + q_3 \mathbf{b}_3, \quad (10.83)$$

где q_1, q_2, q_3 – целые числа.

Действительно, в силу равенств (10.79) имеем:

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_0 = 2\pi (q_1 p_1 + q_2 p_2 + q_3 p_3) = 2\pi \times \text{целое число}, \quad (10.84)$$

так что векторы \mathbf{k} и $\mathbf{k} + \mathbf{K}$ соответствуют одинаковым значениям экспоненты (10.76).

Таким образом, в трехмерном случае, как и в одномерном, достаточно ограничиться \mathbf{k} -векторами, концы которых заполняют любой объем в \mathbf{k} -пространстве, содержащий $N_1 \times N_2 \times N_3$ точек мелкой решетки. В качестве такого объема можно взять, например, элементарную ячейку обратной решетки. Однако удобнее использовать многогранник того же объема, который обладает всеми элементами симметрии обратной

решетки. Такой многогранник получится, если соединить начало координат обратной решетки с ближайшими узлами этой решетки, а затем провести плоскости, делящие пополам полученные отрезки прямых.

Построенный таким путем многогранник называется первой зоной Бриллюэна (или просто первой зоной; см. рис. 10.18). Очевидно, что для простой кубической (прямой) решетки первая зона Бриллюэна является кубом с центром в начале координат обратной решетки и с ребром, равным по длине периоду обратной решетки.

На рис. 10.18 показана первая зона Бриллюэна для кубической гранецентрированной решетки. Для этой решетки обратная решетка является кубической объемноцентрированной, поэтому первую зону можно получить из куба, срезав его восемь углов плоскостями.

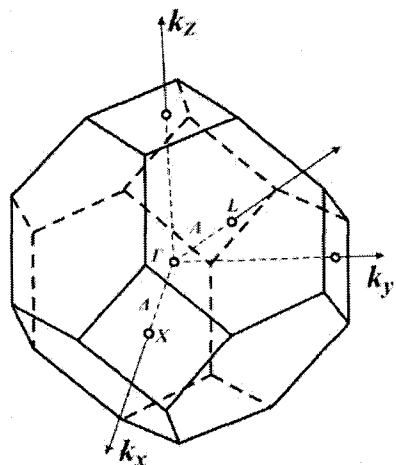


Рис. 10.18. Первая зона Бриллюэна, симметричные направления и точки для кубической гранецентрированной решетки алмаза, цинковой обманки и каменной соли.

10.6.4. Определение закона дисперсии. Расчет зонной структуры трехмерных кристаллов в методе ЛКАО (этот метод называют часто «приближением сильной связи») осуществляется так же, как для одномерной цепочки.

Если элементарная ячейка прямой решетки кристалла содержит один атом, обладающий единственной АО, то вид БФ целиком определяется трансляционной симметрией. В этом случае БФ записываются в форме (10.25), \mathbf{k} и \mathbf{R} – трехмерные векторы; вектор \mathbf{R} отмечает трансляционно эквивалентные узлы прямой решетки, в которых находятся атомы, а \mathbf{k} принимает значения в пределах первой зоны Бриллюэна.

Закон дисперсии $\varepsilon(\mathbf{k})$ в этом случае находят по формуле (10.30), где \hat{H} – одноэлектронный эффективный гамильтониан трехмерного кристалла.

Рассмотрим теперь сложную решетку, в элементарной ячейке которой содержится несколько атомов, причем каждый из них может иметь несколько АО. Воспользуемся сначала трансляционной симметрией, построив базисные БФ вида (10.35) для каждой АО каждого атома. В этом случае собственные функции гамильтониана будут линейными комбинациями (10.36) базисных БФ (10.35) и нахождение законов дисперсии сводится к решению векового уравнения (10.37), порядок которого m равен суммарному числу АО в расчете на элементарную ячейку кристалла; m корней векового уравнения (10.37) определяют искомые m ветвей законов дисперсии. Отличие от одномерной цепочки состоит только в виде самих функций $\varepsilon_i(\mathbf{k})$, которые являются скалярными функциями трехмерного векторного аргумента \mathbf{k} . Соответственно, геометрическое изображение зонной структуры трехмерного кристалла дается серией трехмерных «гиперповерхно-

стей» в четырехмерном пространстве с осями, отвечающими трем компонентам k_x, k_y, k_z вектора \mathbf{k} и энергии ε .

Для графического изображения зонной структуры зависимость $\varepsilon_i(\mathbf{k})$ рассматривают не во всей первой зоне, а в отдельных «симметричных» точках или вдоль отдельных «симметричных» направлений. Для кристаллов со структурой алмаза и цинковой обманки (сфалерита) в качестве таких направлений обычно берут направления $\Delta = [100]$ и $\Lambda = [111]$, т.е. векторы \mathbf{k} вида $\mathbf{k} = \{k_x, 0, 0\}$ или $\mathbf{k} = \{k_x, k_y, k_z\}$ (см. рис. 10.18). Ввиду так называемой «точечной» симметрии этих кристаллов законы дисперсии совпадают для каждого из всех шести направлений, эквивалентных по симметрии направлению $[100]$, и для восьми направлений, эквивалентных направлению $[111]$. Поэтому законы дисперсии для направлений $[100]$ и $[111]$ дают хорошее представление о зонной структуре во всей первой зоне. Существует и другая причина, которая часто заставляет ограничиваться лишь симметричными направлениями: в таких направлениях использование точечной симметрии кристалла дает возможность понизить порядок векового уравнения (10.37).

Очевидно, вдоль каждой такой прямой в первой зоне зависимость $\varepsilon_i(\mathbf{k})$ превращается из гиперповерхности в обычную кривую. Примеры такого графического изображения зонной структуры вдоль симметричных направлений приведены на рис. 10.19.

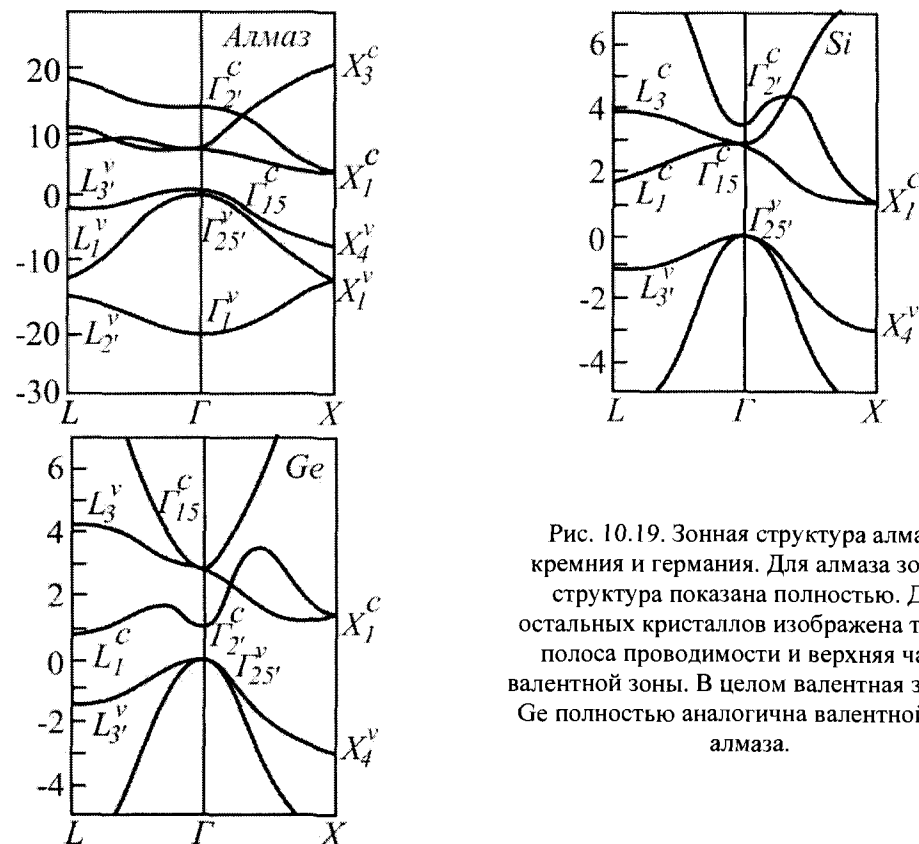


Рис. 10.19. Зонная структура алмаза, кремния и германия. Для алмаза зонная структура показана полностью. Для остальных кристаллов изображена только полоса проводимости и верхняя часть валентной зоны. В целом валентная зона Si, Ge полностью аналогична валентной зоне алмаза.

10.6.5. Энергетические полосы и междузонные переходы в трехмерном кристалле. Характерным свойством структуры энергетических уровней в трехмерном кристалле, как и для одномерной модели, является наличие отдельных полос (энергетических зон).

Действительно, рассмотрим кристалл с m АО в элементарной ячейке и выберем определенную ветвь закона дисперсии $\varepsilon = \varepsilon_i(\mathbf{k})$. Выбрав для нее все допустимые значения \mathbf{k} из первой зоны и отметив на оси энергий соответствующие значения ε , получим полосу из N уровней. Число таких полос равно числу ветвей закона дисперсии, при этом в общем случае все полосы являются гибридными и БФ, соответствующие каждой из них, содержат все АО кристалла. Однако для избранных значений \mathbf{k} , попадающих на элементы симметрии обратной решетки, некоторые из полос или даже все полосы могут быть «чистыми» в том смысле, что отвечающие им БФ составлены только из АО определенного типа.

Структура полос определяет физические свойства кристалла, причем все сказанное выше для одномерной цепочки справедливо и для реальных трехмерных кристаллов: кристалл имеет свойства металла, когда самая верхняя полоса из числа занятых электронами заполнена только частично. Напротив, он будет диэлектриком в том случае, когда валентная зона отделена от зоны проводимости энергетической щелью (запрещенной зоной).

Обобщая сказанное в 10.3.2.3 относительно одномерной цепочки на случай трехмерных кристаллов, классифицируем на основе зонной теории вещества на металлы, полупроводники и диэлектрики.

К группе металлов относятся тела, у которых над заполненными зонами располагается зона, заполненная лишь частично (рис. 10.20 *a*). Частично заполненная зона возникает, когда атомный уровень, из которого она образуется, заполнен не полностью (например, у щелочных металлов). Такая ситуация наблюдается и тогда, когда происходит наложение зон на пустые или частично заполненные зоны (бериллий, щелочноземельные металлы) (рис. 10.20 *б*).

В твердых телах с такой структурой энергетических зон при приложении внешнего электрического поля, повышающего энергию электронов, возможен их переход на более высокие энергетические уровни. Поскольку эти энергетические уровни находятся в той же зоне и образуют квазинепрерывный спектр, то переходы между ними возможны. Как макроскопический эффект эти переходы проявляются в протекании электрического тока через металлы при приложении электрического поля.

К диэлектрикам относятся тела, у которых над заполненными зонами располагаются полностью пустые, отделенные широким запрещенным интервалом (алмаз и вещества со структурой алмаза) (рис. 10.20 *в*). Если валентная зона заполнена полностью и отделена от близлежащей зоны широкой энергетической щелью, то внешнее поле не в состоянии изменить энергию электронов. Следовательно, в диэлектриках электрический ток не протекает.

К группе полупроводников относятся вещества, имеющие сравнительно узкую запрещенную зону. К ним относятся германий, селен и другие (рис. 10.20 *г*). В таких твердых телах за счет флуктуаций тепловой энергии возможен переход электронов из полностью заполненной зоны в лежащую над ней зону разрешенных энергий. Полупроводники имеют промежуточное значение проводимости между металлами и диэлектриками.

В реальных твердых телах межатомные расстояния зависят от температуры и давления. Изменение этих параметров меняет перекрывание волновых функций и потенциалы взаимодействия, а, следовательно, и энергетические параметры зонной структуры. Наиболее простым и доступным для наблюдения параметром зонной структуры является

ширина запрещенной зоны E_g . Этому значению соответствует энергетический зазор между минимумом в зависимости $\varepsilon(\mathbf{k})$ для зоны проводимости и максимумом в зависимости $\varepsilon(\mathbf{k})$ для валентной зоны.

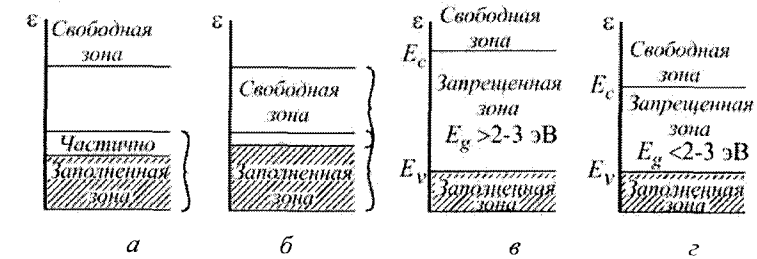


Рис. 10.20. Заполнение зон электронами: в металлах (*a* и *б*); в диэлектриках (*в*); в полупроводниках (*г*) (E_v – потолок валентной зоны, E_c – дно зоны проводимости, E_g – ширина запрещенной зоны).

Зависимость ширины запрещенной зоны E_g от температуры T и давления p описывается эмпирическим соотношением

$$E_g(T, p) = E_g(T_0, p_0) + \beta \Delta T + \alpha \Delta p. \quad (10.85)$$

Параметры α и β в уравнении (10.85) являются характерными для каждого полупроводника и определяют изменение ширины запрещенной зоны от температуры и давления.

При возбуждении диэлектрика или полупроводника электрон с некоторого уровня ε_i^v валентной зоны может перейти на уровень ε_i^c зоны проводимости. Разность энергий

$$\Delta \varepsilon_{ij} = \varepsilon_j^c - \varepsilon_i^v \quad (10.86)$$

называется энергией междузонного перехода $\varepsilon^v \rightarrow \varepsilon^c$.

Поскольку в кристалле уровням отвечают определенные значения \mathbf{k} , оба уровня ε_i^v и ε_i^c могут относиться к одному и тому же значению \mathbf{k} :

$$\Delta \varepsilon_{ij} = \varepsilon_j^c(\mathbf{k}) - \varepsilon_i^v(\mathbf{k}). \quad (10.87)$$

Такой переход $\varepsilon_i^v(\mathbf{k}) \rightarrow \varepsilon_j^c(\mathbf{k})$ называют прямым (рис. 10.21 *a*). Если уровни ε_i^v и ε_i^c соответствуют разным значениям \mathbf{k} , говорят о непрямом переходе $\varepsilon_i^v(\mathbf{k}) \rightarrow \varepsilon_j^c(\mathbf{k}')$ с энергией

$$\Delta_{ij} = \varepsilon_j^c(\mathbf{k}') - \varepsilon_i^v(\mathbf{k}). \quad (10.88)$$

В различных кристаллах запрещенная зона может отвечать как прямому, так и непрямому переходу (рис. 10.21 *б, в*). Так, в алмазе, кремнии, германии, или в некоторых соединениях $A^{III}B^V$, например в GaP, E_g соответствует непрямым переходам, а, скажем, в GaAs и InSb – прямым.

В случае трехмерной решетки при $a \neq b \neq c$ запрещенные зоны различных направлений в кристалле могут накладываться друг на друга, образуя абсолютно запрещенную зону для кристалла в целом. Возможен случай, когда разрешенные зоны одного направления накладываются на запрещенные зоны другого, тогда образуется разрешенная зона энергий без разрыва. Энергетический интервал между зонами разрешенных энергий в реальных твердых телах является важной физической характеристикой, определяющей целый ряд свойств материала. Именно этот интервал называется шириной запрещенной зоны в трехмерном кристалле.

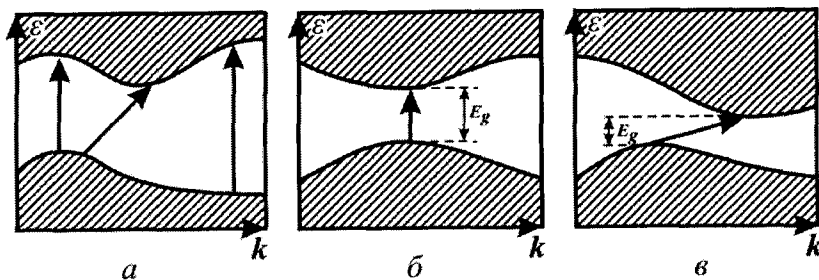


Рис. 10.21. Междузонные переходы: прямые и не прямые переходы (а); ширина запрещенной зоны равна энергии прямого перехода (б); ширина запрещенной зоны равна энергии непрямого перехода (в).

Конкретный вид зависимости $\varepsilon(\mathbf{k})$ определяется как симметрией кристалла, так и типом атомов, его образующих. Анизотропия кристалла обуславливает зависимость $\varepsilon(\mathbf{k})$ от кристаллографического направления. На рис. 10.22 а представлена трехмерная картина изменения энергетических уровней в периодическом поле двумерной гексагональной кристаллической решетки и дисперсия энергии электрона вдоль направления наибольшей симметрии этой решетки.

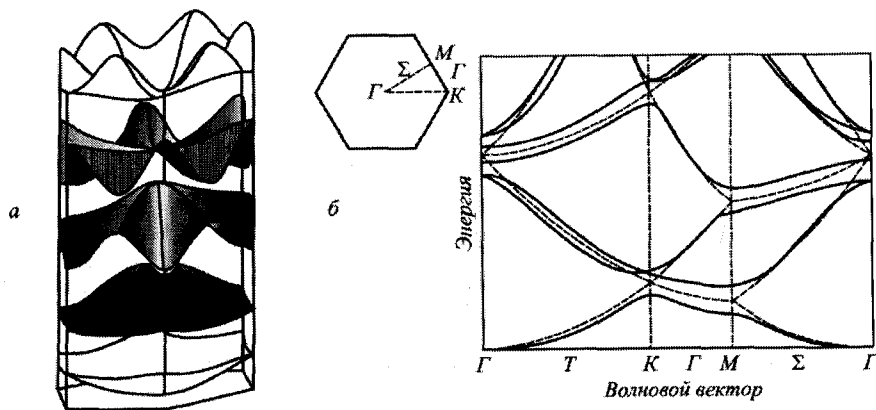


Рис. 10.22. Зависимости энергии электрона от волнового вектора: изменение энергетических уровней свободного электрона, находящегося в поле ненулевого периодического потенциала в случае двумерной гексагональной решетки (а); дисперсия энергии вдоль направлений наибольшей симметрии гексагональной решетки (б) (пунктир показывает уровни свободного электрона).

Из рис. 10.22 б видно, что энергетические уровни свободного электрона претерпевают значительные изменения при наложении периодического потенциала.

10.7. Примеси и примесные уровни

Большое влияние на зонную структуру твердых тел оказывают дефекты. Дефекты могут появляться, в частности, при введении в исходную кристаллическую решетку атомов какой-либо примеси (легирование). При этом возникает ситуация, когда в запрещенной зоне могут образовываться дополнительные уровни энергии. Легирование полупроводников различными примесями позволяет создавать материалы с совершенно новыми свойствами, отличающимися от свойств основного полупроводника и примеси.

Примесными уровнями называются энергетические состояния полупроводника, расположенные в запрещенной зоне и обусловленные присутствием в нем примесей и структурных дефектов. В зависимости от того, мало или сравнимо с шириной запрещенной зоны расстояние от примесного уровня до ближайшей разрешенной зоны, различают мелкие и глубокие примесные уровни. По способности примесного атома отдавать электрон в зону проводимости либо принимать его из валентной зоны примесные уровни разделяют на донорные и акцепторные соответственно.

Мелкие примесные уровни, соответствующие примесям замещения (замещение атома кристалла примесным атомом), проявляют донорный характер, если валентность примесного атома превышает валентность атомов основного элемента, и акцепторный – при обратном соотношении. Глубокие примесные уровни обычно образуются при замещении атомов основного вещества атомами, отличающимися по валентности более чем на ± 1 . Такие примеси иногда способны образовывать несколько примесных уровней, соответствующих различным зарядовым состояниям, например атомы меди в германии создают три примесных уровня, соответствующих ионам Cu^{1-} , Cu^{2-} и Cu^{3-} . Глубокие примесные уровни, отвечающие разным ионам, могут иметь различный характер (одни могут быть донорными, другие – акцепторными).

В случае примесей внедрения донорный или акцепторный характер примесных уровней не зависит от их валентности, а определяется величиной электроотрицательности (см. главу 3). Если электроотрицательность у примесных атомов больше, чем у атомов матрицы, то примесный уровень является акцепторным, в обратном случае – донорным. Одна и та же примесь может быть донором при замещении и акцептором при внедрении (например, кислород в кремнии) либо наоборот.

Примесные уровни локализованы вблизи дефектов. При очень высоких концентрациях примесей волновые функции, соответствующие примесным уровням, перекрываются, что приводит к «размыванию» примесных уровней в примесные зоны.

Как видно из рис. 10.23, в качестве примеси замещения выступает элемент пятой группы, мышьяк As. Энергетический уровень, соответствующий энергии связи пятого валентного электрона, находится ниже дна зоны проводимости. Этот энергетический уровень может быть свободен (что соответствует критерию ионизации донора) или занят электроном (что соответствует критерию нейтрального зарядового состояния донора).

Для акцепторной примеси энергетический уровень, соответствующий энергии связи захваченного дополнительно электрона, находится выше вершины валентной зоны. Этот энергетический уровень может быть заполнен электроном (что соответствует критерию ионизации акцептора) или свободен от электрона (что соответствует критерию нейтрального зарядового состояния акцептора).

Методы квантовой химии позволяют рассчитать значение энергетического положения локальных уровней и вид волновых функций. Эти методы достаточно громоздки и сложны. В отдельных случаях, например для атома водорода, когда

потенциальная энергия в уравнении Шредингера задается в кулоновском виде, возможно в аналитической форме получить выражение для спектра энергий электрона и вида волновых функций. Такой подход применительно к расчету энергетического положения донорных и акцепторных уровней получил название водородоподобной модели.

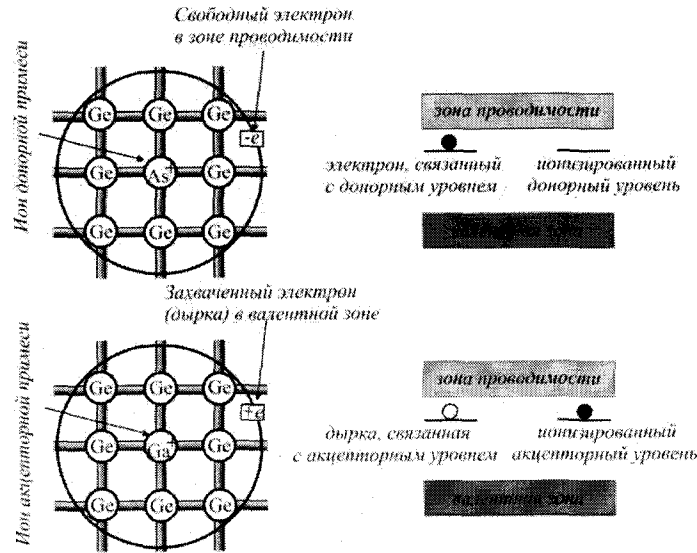


Рис. 10.23. Схема, иллюстрирующая формирование энергетических уровней в запрещенной зоне для донорных и акцепторных примесей.

10.8. Методы расчета зонной структуры

10.8.1. Предварительные замечания. Рассмотренное в подразделах 10.6.4 и 10.6.5 приближение ЛКАО позволяет установить связь между свойствами кристалла и свойствами атомов, а также взаимодействием атомов между собой.

Если подобную цель не преследовать, то наряду с базисом из АО (или вместо него) можно использовать функции в виде плоских или расходящихся волн, что дает выигрыш в точности по сравнению с неэмпирическим методом ЛКАО. Такая идея лежит в основе четырех наиболее распространенных наряду с методом ЛКАО методов расчета зонной структуры: метода присоединенных плоских волн (ППВ), метода функций Грина (метод Корринги – Кона – Ростокера, ККР), метода ортогонализированных плоских волн (ОПВ) и метода эмпирического псевдопотенциала (ЭПП).

Сначала рассмотрим методы, принципиально допускающие неэмпирическую трактовку, хотя ни один из них в действительности не является подходом лишь с точки зрения «первых принципов», и в настоящее время «неэмпирические» методы очень часто содержат подгоночные эмпирические параметры.

10.8.2. Метод присоединенных плоских волн. В основе метода ППВ лежит допущение, что электроны в кристалле испытывают действие потенциала атомного остова вблизи атомов (ионов) кристалла и движутся как свободные частицы в пространстве между атомами. В соответствии с этим объем кристалла делится на части с помощью непересекающихся друг с другом «ППВ-сфер», описанных вокруг атомов. Внутри каждой сферы потенциал U кристалла считается сферически симметричным, а в остальном пространстве полагается равным константе. Такому «МТ-потенциалу» (muffin-tin-потенциал) отвечают базисные волновые функции – присоединенные плоские волны, которые между сферами имеют вид плоских волн, а внутри каждой сферы получаются

путем решения уравнения Шредингера для соответствующей сферической потенциальной ямы. Полученные таким путем отдельные ППВ рассматриваются как функции базиса, по которым разлагаются решения уравнения Шредингера для всего кристалла, и для нахождения коэффициентов в таком разложении вместе с соответствующей энергией применяется вариационный подход.

В современных ППВ-расчетах число базисных функций достигает ~ 500 для гомоатомных и ~ 1000 для гетероатомных двухатомных кристаллов. При этом решения уравнения Шредингера внутри ППВ-сфер разлагаются по сферическим гармоникам $Y_{l,m}$ вплоть до $l=10 \div 15$; кроме того, для каждого значения \mathbf{k} требуется от 50 до 100 итераций, так что применение метода ППВ представляет достаточно громоздкую процедуру.

Существенную проблему метода ППВ составляет выбор радиуса ППВ-сфер и нахождение потенциала U в этих сферах. В большинстве случаев за этот потенциал принимают атомный потенциал, к которому (обычно для ионных кристаллов) добавляется потенциал окружающих атомов, например, в виде маделунговского потенциала решетки $MZ_{эфф}/R$, где M – константа Маделунга, $Z_{эфф}$ – эффективный заряд ядра в атоме, R – кратчайшее межатомное расстояние. При этом чаще всего атомный потенциал рассчитывается из хартри-фоковских атомных орбиталей, а обменная часть потенциала берется в виде слейтеровского $\sqrt[3]{\rho}$ -потенциала для электронного газа.

Отметим, что даже в рамках всех перечисленных приближений определение потенциала в кристалле в известной мере основано на интуиции, поскольку базируется на определенных представлениях о природе химической связи. Так, в случае ковалентных кристаллов (алмаз) при вычислении атомных потенциалов заранее предполагают, что атомы находятся в валентном состоянии $nsnp^3$, в то время как для кристаллов с заметной степенью ионности (AgCl, AgBr) обычно исходят из чисто ионной модели (Ag^+ , Cl^- , Br^-). Последнее замечание относится и к выбору радиуса ППВ-сфер, который основан на допущении, что атомный радиус соответствует положению максимума на кривой, изображающей суперпозицию атомных потенциалов.

10.8.3. Метод функций Грина. К методу ППВ довольно близок метод функций Грина, обобщенный на случай нескольких атомов в элементарной ячейке. В основе этого метода лежит интегральная форма уравнения Шредингера для блоховских функций

$$\psi(\mathbf{k}|\mathbf{r}) = \int_{\tau_0} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{k}|\mathbf{r}') d\mathbf{v}, \quad (10.89)$$

где функция $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ с учетом периодичности потенциала в кристалле имеет вид

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{\tau_0} \sum_{\mathbf{K}} \frac{\exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{K})(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] }{(\mathbf{k} + \mathbf{K})^2 - \varepsilon}. \quad (10.90)$$

В формуле (10.90) \mathbf{K} – вектор обратной решетки, τ_0 – объем элементарной ячейки прямой решетки. Функция $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ зависит от симметрии решетки и от положения в первой зоне Бриллюэна точки, для которой ищется энергия и от самой искомой энергии ε .

При практическом использовании метода предполагают, что потенциал U кристалла имеет МТ-форму, такую же, как и в методе ППВ, причем потенциал между сферами можно считать равным нулю. В этом случае интегрирование по элементарной ячейке сводится к интегрированию по объему всех сфер в пределах ячейки. Соответственно для нахождения законов дисперсии достаточно задать БФ в каждой сфере

набором коэффициентов ее разложения по сферическим гармоникам. Разложение неизвестной функции ψ сводит интегральное уравнение (10.89) к системе однородных линейных алгебраических уравнений для коэффициентов разложения. Таким образом, вся процедура приводит к вековому уравнению, решение которого дает (в неявном виде) искомый закон дисперсии $\varepsilon = \varepsilon(\mathbf{k})$.

Метод функций Грина проще метода ППВ в том отношении, что для хорошей сходимости обычно достаточно учесть в разложении для ψ члены с $l \leq 2$. Однако метод ККР, как и метод ППВ, лимитируется предположением об МТ-форме потенциала кристалла, нахождение которого в данном случае также не свободно от произвола. Так, для кристаллов $A^N B^{8-N}$ с решеткой алмаза или ZnS в качестве исходного потенциала обычно берется сумма атомных потенциалов по Герману – Скиллману плюс некоторая «обменная» добавка. При этом результирующий потенциал атомов А и В довольно далек от сферической симметрии. Чтобы придать ему МТ-форму, рассматривается суперпозиция атомных потенциалов U_{cnp} вдоль линии А – В. Тогда часть кривой от атома А или В до точки максимума кривой U_{cnp} рассматривается как радиальная часть потенциала соответственно в А и В сферах. Аналогичный прием в рамках релятивистской модификации метода ККР был также использован для нахождения МТ-потенциала в халькогенидах свинца.

Для ионных кристаллов с решеткой NaCl сферически симметричная аппроксимация потенциала в узлах решетки пригодна в большей мере, чем для алмазоподобных кристаллов. Тем не менее, и здесь нахождение МТ-потенциала не является строгой и однозначной процедурой. Например, для KI используют (релятивистские) потенциалы ионов K^+ и I^- с добавочным маделунговским членом $MZ_{эфф}/R$, а радиусы K^+ и I^- -сфер находят по точке максимума суперпозиции соответствующих атомных потенциалов.

10.8.4. Метод ортогонализированных плоских волн. Наиболее надежным из методов расчета зонной структуры является метод ОПВ, развитый Германом и др. в двух направлениях – неэмпирическом (метод самосогласованных ОПВ (СС ОПВ)) и полуэмпирическом (метод эмпирически скорректированных ОПВ (ЭС ОПВ)). В методе ОПВ все состояния электронов в кристалле делятся на отвечающие атомным остовам и на валентные. Остовные состояния в методе ОПВ описываются в приближении ЛКАО блоховскими функциями вида

$$\psi_{i,ocm}(\mathbf{k}|\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \chi_{i,ocm}(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (10.91)$$

где $\chi_{i,ocm}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ – АО атомных остовов.

Функции (10.91) служат для нахождения ОПВ, под которыми подразумеваются функции вида

$$\pi(\mathbf{k}|\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) - \sum_l b_l \psi_{l,ocm}(\mathbf{k}|\mathbf{r}), \quad (10.92)$$

где коэффициенты b_l определяются условием ортогональности функций (10.92) к функциям (10.91).

Тогда волновые функции валентных электронов в методе ОПВ ищут в форме линейных комбинаций отдельных ОПВ (10.92), коэффициенты разложения в которых определяют вариационным путем, так что нахождение законов дисперсии сводится к решению векового уравнения.

Самосогласование в методе ОПВ достигается последовательным пересчетом остовных и валентных БФ. На каждом цикле итераций кулоновскому потенциалу валентных электронов и электронной плотности атомов придается сферическая симметрия и при фиксированных значениях этого потенциала и плотности пересчитываются функции остова. С прежними значениями потенциала и плотности валентных электронов и с новыми значениями остовных функций находят новый потенциал и вновь рассчитывают коэффициенты b_l в соотношении (10.92) и коэффициенты разложения собственных функций по ОПВ. Каждый цикл итераций заканчивается расчетом уровней валентных электронов ε_l , и итерации продолжают до тех пор, пока изменение энергий ε_l от цикла к циклу не станет меньше 0,01 эВ. На первом цикле потенциал берут в виде суммы нерелятивистских самосогласованных атомных потенциалов по Герману – Скиллману (как в прежних, несамосогласованных ОПВ-вычислениях). Для нахождения электронной плотности и потенциала все блоховские функции берут каждый раз в определенном числе точек \mathbf{k} первой зоны. Обычно берут до четырех (Γ , X, L и W) или до шести (Γ , X, L, W, Δ , D и Σ) точек и отвечающие им «парциальные» плотности усредняются со специально выбранными весами ω_l . При этом электронная плотность рассчитывается в 650 точках прямого пространства, покрывающих 1/24 часть элементарной ячейки, а в качестве базиса используется до 259 ОПВ для гомеополярных (Si) и до 537 ОПВ для гетерополярных (VAs) кристаллов, что приводит к необходимости решать вековые уравнения до 270-го порядка включительно.

Несомненное преимущество метода ОПВ по сравнению с методом ППВ и методом функций Грина состоит в том, что он не связан со специфической МТ-формой одноэлектронного потенциала в кристалле. МТ-модель, очевидно, недостаточно хорошо передает истинное распределение потенциала в довольно рыхлых структурах полупроводников с решеткой алмаза или цинковой обманки, поскольку для них лишь 20 – 30 % объема кристалла более или менее удовлетворительно можно описать с помощью постоянного потенциала (между сферами). В то же время «направленный характер» тетраэдрических связей плохо согласуется с предположением о сферической симметрии потенциала внутри отдельных атомных сфер.

Поэтому метод ОПВ (наряду с методом эмпирического псевдопотенциала) особенно часто и эффективно использовался при расчете энергетических зон в полупроводниках с тетраэдрической конфигурацией связей.

Тем не менее, с критической точки зрения необходимо отметить, что метод ОПВ даже в его неэмпирической форме СС ОПВ все же не является методом *ab initio* в полном смысле этого слова и оставляет определенную свободу для подбора параметров, критерием которого в конечном счете является опыт. Это относится в первую очередь к выбору обменного потенциала в кристалле, для которого сейчас применяют формулы различного вида.

10.8.5. Метод эмпирического псевдопотенциала и метод Фурье-разложения законов дисперсии. Логическим продолжением методов, использующих подгонку параметров, являются методы, в которых все параметры находятся из эксперимента. В первую очередь здесь нужно назвать метод ЭПП. С формальной стороны обоснование метода ЭПП следует из метода ОПВ. Можно показать, что уравнение Шредингера для функции, разложенной по ОПВ, записывается в форме уравнения Шредингера для «псевдоволновой» функции, составленной только из плоских волн. Роль потенциального члена в таком уравнении при этом играет «псевдопотенциал», т.е. оператор $\hat{U}_{эфф} = U + \hat{U}_R$, состоящий из истинного потенциала кристалла U и из (нелокального) оператора \hat{U}_R , зависящего от остовных функций (10.91) и от искомой энергии ε , но компенсирующего в значи-

тельной мере действие истинного потенциала кристалла. На практике пренебрегают нелокальностью потенциала $\hat{U}_{эфф}$, считая его приближенно обычным потенциалом $U_{эфф}$; он уже не равен истинному одноэлектронному потенциалу в кристалле и не рассчитывается, как в методе ОПВ, а подбирается по опытным данным следующим образом.

Предполагается, что $U_{эфф}$ является суммой сферически симметричных атомных псевдопотенциалов $U_{эфф}^{атомн}$. Тогда коэффициенты Фурье $U_{эфф}(\mathbf{K})$ потенциала $U_{эфф}$ будут иметь вид

$$U_{эфф}(\mathbf{K}) = \sum_j U_{эфф}^{атомн}(\mathbf{K})_j \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j). \quad (10.93)$$

Здесь индекс j нумерует атомы в элементарной ячейке, так что, например, для тетраэдрических кристаллов $A^N B^{8-N}$

$$U_{эфф}(\mathbf{K}) = U_{сим}(K) \cdot 2 \cos \mathbf{K} \cdot \mathbf{b} + i U_{антн}(K) \cdot 2 \sin \mathbf{K} \cdot \mathbf{b}, \quad (10.94)$$

где $b = \{a/8, a/8, a/8\}$, a – ребро кубической элементарной ячейки,

$$\begin{aligned} U_{сим}(K) &= [U_A(K) + U_B(K)]/2, \\ U_{антн}(K) &= [U_A(K) - U_B(K)]/2, \end{aligned} \quad (10.95)$$

$U_A(K)$, $U_B(K)$ – фурье-трансформации атомных псевдопотенциалов:

$$U_A(K) \text{ или } U_B(K) = \frac{1}{\tau_0} \int U_A \text{ или } U_B(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{v} \quad (10.96)$$

(последние в силу сферической симметрии $U_{эфф}^{атомн}$ зависят только от модуля $|\mathbf{K}| = K$).

В таком случае $U_{эфф}(\mathbf{K})$ определяется значениями $U_A(K)$, $U_B(K)$ или, что то же, значениями $U_{сим}(K)$, $U_{антн}(K)$. Эти значения и рассматриваются в методе эмпирического псевдопотенциала как параметры, которые надлежит выбрать так, чтобы обеспечить возможно лучшее согласие с экспериментом. При этом для построения $U_{эфф}(\mathbf{K})$, конечно, следует задать их только для \mathbf{K} , являющихся векторами обратной решетки.

Независимые значения соответствующих векторов определяются на основании свойств симметрии обратной решетки. Поскольку фурье-коэффициенты псевдопотенциала довольно быстро убывают по мере удаления от начала координат обратного пространства, заметный вклад в псевдопотенциал вносят лишь те из них, которые отвечают векторам наименьшей длины.

Практически достаточно взять малое число значений \mathbf{K} (3 значения для решетки алмаза и 6 или 12 значений для решетки ZnS), отвечающих нескольким первым векторам обратной решетки; квадраты длин этих векторов в единицах $1/a$ равны 3, 4, 8, 10, 12 и 16. При этом для гомеополлярных кристаллов подгоночными являются параметры $U_{сим}(3)$, $U_{сим}(8)$ и $U_{сим}(11)$, которые определяются по семи междузонным переходам так, чтобы в среднем обеспечивалось согласие между вычисленными и экспериментальными данными. Для кристаллов $A^{III}B^V$ параметры $U_{сим}(K)$ выбираются так же, как и для изоэлектронных кристаллов A^{IV} , а параметры $U_{антн}(3)$, $U_{антн}(4)$ и $U_{антн}(11)$ подбираются по данным восьми переходов.

Наконец, для кристаллов $A^{II}B^{VI}$ параметры $U_{сим}(K)$ сохраняются, а коэффициенты Фурье $U_{антн}(K)$ берутся из данных для кристаллов $A^{III}B^V$ и умножаются на эмпирический множитель 2,3.

Задание потенциала $U_{эфф}(\mathbf{r})$ с помощью коэффициентов Фурье вполне естественно в методе ЭПП, где псевдоволновые функции разлагаются по плоским волнам. Соответствующие коэффициенты разложения определяются вариационным путем, что приводит при нахождении законов дисперсии к вековому уравнению, причем набор базисных функций насчитывает обычно 20 плоских волн.

Из данных ЭПП-расчетов следует, что этот метод, как и метод ЭС ОПВ, в общем хорошо передает структуру полос, хотя метод ЭП нужно рассматривать скорее не как метод расчета, а как экстраполяцию, которая позволяет по некоторым данным о зонной структуре найти другие данные по зонной структуре того же кристалла.

По-видимому, крайним выражением такого подхода является метод «Фурье-разложения законов дисперсии», предложенный Дрессельхаузами и примененный ими для описания зонной структуры Si и Ge. Используя только соображения симметрии, этим методом получены фурье-разложения законов дисперсии, включающие для каждого случая 13 неопределенных параметров. Последние подбирались по разнородным опытным данным (оптические переходы, эффективные массы, мнимая часть диэлектрической постоянной). Полученные законы дисперсии действительно хорошо описывают верхнюю часть валентной полосы и нижнюю часть полосы проводимости (к которым относятся указанные экспериментальные данные). Однако остальные части зонной структуры при этом передаются неверно. Так, для обоих кристаллов минимум валентной зоны получается в точке X_1^v (а не Γ_1^v) и ветвь $L_2^v - \Gamma_1^v - X_1^v$ закона дисперсии имеет знак кривизны, обратный нормальному. При этом полная ширина валентной зоны E_v для Si и Ge получилась равной 8 эВ, в то время как экспериментальное значение E_v , равно 13 – 16 эВ.

10.8.6. Зависимость между зонной структурой и атомным строением в методах ППВ, функций Грина, ОПВ и ЭПП. Как видно из подразделов 10.8.2 – 10.8.5 в определенном смысле связь между химическим составом и зонной структурой кристалла устанавливается в каждом из рассмотренных методов. Так, в методах ППВ и функций Грина природа атомов характеризуется МТ-потенциалом и радиусами ППВ- или ККР-сфер, а в методе ОПВ – атомным потенциалом и функциями атомных остовов. Особый интерес в этом смысле представляет метод ЭПП, где атом характеризуется формфактором атомного псевдопотенциала. Расчеты бинарных и тройных полупроводников ($A^N B^{8-N}$ и $A^{II}B^{IV}C^V$) показывают, что формфакторы, найденные для одного кристалла, можно использовать при расчете других кристаллов, и, следовательно, каждый из них играет роль довольно устойчивой характеристики атома.

Тем не менее, с точки зрения задач теории химической связи указанные методы имеют ряд недостатков, из которых наиболее существенными являются следующие.

1. Использование в качестве «атомных» параметров потенциала или его преобразования Фурье неудобно, так как они не связаны непосредственно с атомным энергетическим спектром или с другими наблюдаемыми свойствами атомов.
2. Смешанный базис из функций атомного типа и плоских или расходящихся волн не позволяет интерпретировать зависимость зонной структуры от атомных характеристик единообразным путем.

Методы этого типа практически мало применялись при изучении молекул, так что на этой основе пока невозможны контакты с соответствующей молекулярной теорией.

Исследование задач законов дисперсии желательнее проводить в аналитическом виде, имея по возможности явные формулы для законов дисперсии и междузонных

переходов, тогда как названные методы являются существенно «численными» и, в частности, связаны с решением вековых уравнений высоких порядков.

По этой причине методы ППВ, ККР, ОПВ, ЭПП и другие аналогичные методы сейчас вряд ли можно рассматривать как основу для построения теории химической связи в кристаллах, включающей параллели с молекулярной квантовой химией, в то время как метод ЛКАО лишен указанных четырех недостатков.

10.9. Зонная структура неупорядоченных твердых тел

Для твердых тел представления о зонной структуре носят фундаментальный характер вне зависимости от степени упорядоченности структуры (моно-, поликристалл, аморфное состояние). Действительно, представления об энергетических зонах и энергетических уровнях дефектов в твердых телах, расчет количественных параметров зонной структуры были развиты на основе предположения о периодичности в расположении атомов. В то же время описание расщепления моноэнергетических уровней электронов в атомах, образующих твердое тело, в зоны разрешенных энергий не требует наличия дальнего порядка. В рамках теории возмущения при перекрытии потенциалов атомных остовов возмущение снимает вырождение и происходит расщепление N кратно-вырожденных энергетических уровней в энергетическую зону.

Наиболее распространенным примером неупорядоченных систем являются сильнолегированные и аморфные полупроводники, в атомных структурах которых отсутствует дальний порядок. Для неупорядоченных систем типичны две общие характеристики внутреннего поля. Первая связана с отсутствием пространственной периодичности в энергии свободных носителей, вторая – с наличием в ней вероятностного компонента. Сохранение ближнего порядка означает, что ширина запрещенной зоны полупроводника остается той же самой, какой была бы и в случае монокристалла. Флуктуации длин связей и углов между ними будут проявляться в случайном характере зависимости ширины запрещенной зоны в различных пространственных областях полупроводника. Если флуктуация ширины запрещенной зоны будет превышать тепловую энергию, то такие зонные состояния будут локализованными. На рис. 10.24 *a* показаны координатные зависимости энергии дна зоны проводимости и вершины валентной зоны в этом случае, а на рис. 10.24 *б* и *в* – классическая зонная диаграмма с «хвостами» плотности локализованных состояний в запрещенной зоне.

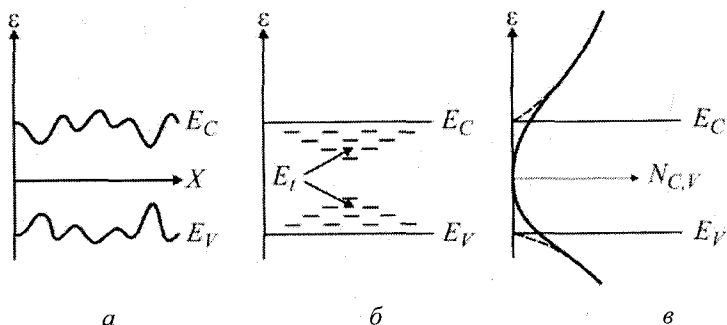


Рис. 10.24. Зонная структура неупорядоченных материалов: координатная зависимость дна зоны проводимости и вершины валентной зоны (*a*); энергетическое положение локализованных состояний (*б*); плотность состояний в разрешенных зонах с «хвостами» локализованных состояний в запрещенной зоне (*в*).

Особенности зонной структуры неупорядоченных материалов проявляются в электрических и оптических свойствах полупроводников и диэлектриков. Наиболее ярким проявлением разупорядоченности является наличие длинноволнового участка в спектре поглощения аморфных материалов, называемого урбаховским поглощением. На этом участке, простирающемся до оптической ширины запрещенной зоны в кристаллической фазе, обычно проявляется экспоненциальная зависимость коэффициента поглощения от длины волны. На рис. 10.25 приведена зависимость коэффициента оптического поглощения аморфным гидрогенизированным кремнием $a\text{-Si}\times\text{H}$ от длины волны, иллюстрирующая переходы с участием локализованных состояний в длинноволновой области, с одной стороны, и сохранение оптической ширины запрещенной зоны для аморфной фазы, с другой стороны.

Как видно из спектральной зависимости коэффициента поглощения аморфного гидрогенизированного кремния $a\text{-Si}\times\text{H}$ (рис. 10.25), в диапазоне энергии 0,7 – 1,5 эВ наблюдается существенное поглощение, которое интерпретируется как переход между зонными состояниями и энергетическими состояниями, локализованными в запрещенной зоне. Оптическая ширина запрещенной зоны при этом определяется прямыми междузонными переходами.

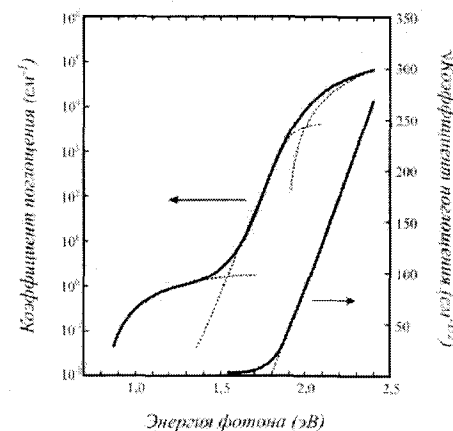


Рис. 10.25. Коэффициент оптического поглощения аморфного гидрогенизированного кремния $a\text{-Si}\times\text{H}$.

10.10. Электроны в металлах и полупроводниках

Исследование статистики ансамблей электронов в металлах и полупроводниках является основой для понимания многих свойств этих систем. В частности, могут быть определены некоторые параметры, характеризующие электропроводность веществ.

Металлам свойственна высокая электропроводность при всех температурах, начиная с абсолютного нуля. Полупроводники занимают промежуточное положение между металлами и изоляторами. Электропроводность их при $T=0$ является нулевой; однако с повышением температуры она быстро возрастает и при некоторых условиях может приближаться к электропроводности металлов.

Теория электропроводности металлов успешно использует модель, основанную на представлении о существовании в металлах свободных электронов, т.е. электронов, не связанных с определенными атомами и движущихся по всему объему металла. Если в изолированном атоме все электроны прочно связаны, то в металле имеются как связанные, так и свободные электроны (к связанным можно отнести практически все электроны внутренних оболочек атома; валентные электроны ведут себя как свободные). Металл представляют как совокупность положительно заряженных ионов, находящихся в узлах

кристаллической решетки, и свободно перемещающихся между ионами электронов (электронный газ). Идея о существовании в металле электронного газа впервые была высказана Друде.

Предположение о том, что электроны в металле свободно перемещаются и в отсутствие электрического поля, подтверждается рядом экспериментальных фактов. Так, обнаруживается универсальная связь между электропроводностью и теплопроводностью металлов. Теплопроводность металлов значительно выше, чем теплопроводность изоляторов; найдено, что отношение электропроводности и теплопроводности, по крайней мере при средних температурах, является универсальной функцией температуры и не зависит от природы металла (закон Видемана – Франца). Это указывает на общность механизма обоих процессов: перенос тепла, как и перенос электричества, осуществляется за счет движения свободных электронов; следовательно, свободные электроны в металле имеются и в отсутствие электрического поля. Факт существования в металлах свободно перемещающихся электронов подтверждается также явлением термоэлектронной эмиссии (испускание электронов нагретыми металлами). Следует отметить, что распределение скоростей электронов в металле, как показывает опыт, является максвелловским. Таким образом, наличие в металлах электронного газа можно считать экспериментально подтвержденным. Предположив, что электронный газ в металле обладает свойствами классического идеального газа, Друде дал теоретическое истолкование наблюдаемой на опыте зависимости между теплопроводностью и электропроводностью. Был объяснен ряд термоэлектрических явлений. Правда, возникли расхождения между теоретическими и экспериментальными значениями теплоемкости металлов. Согласно классическому закону равномерного распределения энергии электронный газ должен давать вклад в теплоемкость металла, равный $3R/2 \approx 3 \text{ ккал/град}$ на 1 моль свободных электронов (если металл одновалентный, это вклад на 1 моль вещества). Однако экспериментально установлено, что вклад электронов в теплоемкость практически равен нулю. Это противоречие нашло объяснение на основе квантовой статистики (см. главу 8), когда Зоммерфельдом было учтено, что электронный газ в металле является вырожденным. Расчет теплоемкости по формулам квантовой статистики Ферми – Дирака дает результаты, согласующиеся с опытом, так что модель идеального электронного газа в металле подтверждается и в этом случае.

Экспериментальное подтверждение модели не снимает, однако, вопроса о ее теоретическом обосновании. Требуется объяснить, почему валентные электроны в металле можно считать свободными и даже наделять их совокупностью свойствами идеального газа, несмотря на то, что, несомненно, имеются сильные взаимодействия электронов с решеткой (положительными ионами, колеблющимися около положений равновесия) и между собой. Показатель интенсивности взаимодействия электронов с решеткой – высокий потенциальный барьер выхода электронов из металла. Движение электронов происходит в потенциальном ящике с весьма высокими стенками, причем поле внутри ящика, создаваемое решеткой, является периодическим.

Поведение совокупности частиц во внешнем поле существенным образом зависит от того, в какой мере потенциал изменяется в зависимости от координат точки наблюдения и от конфигурации системы. Если потенциал внутри системы постоянен, он сказывается лишь на положении уровня, от которого отсчитывается кинетическая энергия. Условие идеальности газа будет приближенно выполнено, если изменения потенциальной энергии частицы при движении ее в поле, создаваемом окружением, незначительны по сравнению с величиной средней кинетической энергии частицы. Как будет показано ниже, средняя кинетическая энергия свободных электронов в металле даже при $T=0$ очень велика. В то же время колебания электрического поля в металле сглажены благодаря тому, что кулоновские силы являются дальнедействующими ($\approx 1/r$); электрон сильно

взаимодействует не только с ионом, вблизи которого он находится, но и со многими другими. Это и позволяет электронный газ считать приближенно идеальным.

Но представление об электронном газе как совокупности свободных электронов, движущихся в некотором объеме, было бы слишком упрощенным. О том, что модель должна быть не столь примитивна, свидетельствуют некоторые опытные факты, в частности, следующий: чтобы согласовать теорию с экспериментальными данными о свойствах металла во внешнем электрическом поле, часто оказывается необходимым приписать свободным электронам массу, отличную от действительной массы электрона.

Рассмотренная выше квантовая теория твердого тела, объясняет, в чем причины отличия свойств металлов от свойств полупроводников и изоляторов, к которым модель свободных электронов неприменима. Существенным аспектом теории является учет взаимодействия электронов с периодической решеткой твердого тела. Ставится задача о стационарных состояниях электронов в периодическом поле.

Решение уравнения Шредингера для электронов в периодическом поле дает энергетический спектр, характеризующийся зонной структурой. Допустимые значения энергии электронов в твердом теле образуют зоны (полосы) конечной ширины, между которыми имеются запрещенные зоны (рис. 10.20). Внутри зоны допустимых значений энергии уровни расположены весьма близко, спектр внутри зоны квазинепрерывный. В то же время в изолированном атоме имеется набор дискретных энергетических уровней, расстояние между которыми может быть значительно. Образование полос энергетических уровней в кристалле можно представить как результат расщепления энергетических уровней атомов при их сближении. Причиной расщепления является взаимодействие электрона не только с ядром и электронами атома, которому он ранее принадлежал, но также и с другими ядрами и электронами в металле (действие окружения и рассматривается как возмущающее действие внешнего поля). Если g_k – кратность вырождения некоторого k -го уровня для изолированного атома, N – число атомов в кристалле, то соответствующая энергетическая зона будет включать Ng_k состояний. Ширина зон разрешенных энергий и запрещенных зон зависит от индивидуальных свойств атомов, из которых образован кристалл. Естественно ожидать, что больше всего подвержены возмущающему действию соседних атомов наиболее удаленные от ядра валентные электроны. Для них, следовательно, расщепление и смещение уровней должны быть наибольшими. Квантовомеханическое решение задачи для твердого тела как многоэлектронной системы, действительно, дает весьма узкие зоны, положение которых соответствует энергии внутренних электронов в изолированных атомах, и сравнительно широкие зоны, которые могут быть сопоставлены с энергетическими уровнями валентных электронов в атоме (такие зоны называют валентными). Установить строгое соответствие, однако, иногда оказывается затруднительным из-за перекрытия зон.

Перекрытие волновых функций электронов внутренних оболочек различных атомов очень незначительно, и эти электроны практически локализованы около своих ядер. В то же время волновые функции электронов валентной оболочки сильно перекрываются, так что вероятность перехода валентного электрона от атома к атому велика. Поэтому валентные электроны следует считать принадлежащими всей совокупности атомов кристалла, а не отдельным атомам. С движением валентных электронов в решетке связана определенная кинетическая энергия.

Еще раз вернемся к вопросу о том, как зонная теория определяет различия между изоляторами, полупроводниками и металлами. Будем считать структуру полос квазинепрерывной и введем функцию $c(\varepsilon)$, энергетическую плотность состояний ($c(\varepsilon)d\varepsilon$ – число квантовых состояний в интервале значений энергии электрона от ε до $\varepsilon+d\varepsilon$),

которую можно получить из формулы (10.9), разделив число состояний Z_i в тонком энергетическом слое $\Delta\epsilon_i$ на $\Delta\epsilon_i$, т.е.

$$c(\epsilon) = 2 \frac{4\pi m_e V}{h^3} (2m_e)^{1/2} \epsilon^{1/2}. \quad (10.97)$$

Для электронов в кристалле эта функция имеет вид, схематически представленный на рис. 10.26 а. На рис. 10.26 б для сопоставления дана кривая, относящаяся к свободно движущемуся в объеме V электрону (параболическая зависимость). При абсолютном нуле температур все низшие энергетические состояния электронов в твердом теле заняты, так что общее число электронов равно числу состояний с энергией от нулевой до некоторой максимальной.

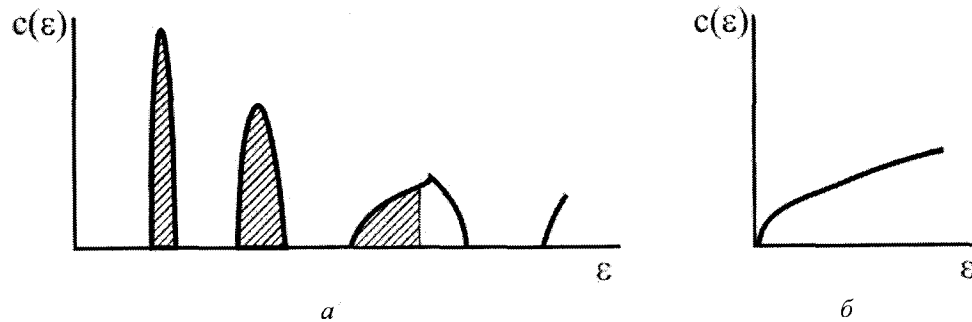


Рис. 10.26. Энергетическая плотность состояний электронов в твердом теле (а); заштрихованы состояния, занятые при $T=0$ (изображенный на рисунке случай отвечает металлу); зависимость $c(\epsilon)$ для свободных электронов (б)

(параболическая зависимость $c(\epsilon) = A\epsilon^{1/2}$).

Направленное движение электронов (электрический ток) связано с переходом электронов из одних квантовых состояний в другие, для чего требуются вакансии в зоне. Электроны заполненных зон в проводимости не участвуют. Если в непосредственной близости от границы ϵ_F имеются свободные состояния (рис. 10.27 а), то переход электронов с энергией, близкой к ϵ_F , через эту границу наблюдается уже при очень малых воздействиях на систему. Кристалл при $T=0$ обладает хорошей электропроводностью, т.е. обнаруживает свойства металла. Электропроводность кристалла при $T=0$ равна нулю, если валентная зона полностью занята и отделена зоной разрыва от следующей, более высокой, разрешенной зоны. Проводимость появляется лишь при $T>0$, когда часть электронов, расположенных вблизи верхнего края валентной зоны, переходит в более высокую, разрешенную зону, которую, как указывалось выше, называют зоной проводимости. Величина проводимости зависит от ширины запрещенной зоны E_g и температуры кристалла. Значение E_g определяет различие между полупроводниками и изоляторами. Если ширина запрещенной зоны E_g велика, то для переброски в зону проводимости электронам требуется сообщить высокую энергию. Даже при сравнительно высоких температурах $E_g \gg k_B T$, так что валентная зона остается практически полностью занятой, а зона проводимости – полностью свободной. Кристалл проявляет свойства изолятора. Примером может служить алмаз, для которого ширина запрещенной

зоны 6–7 эВ. Если величина E_g сравнительно невелика, как в случае германия (0,72 эВ), то уже при невысоких температурах заметное число электронов переходит из валентной зоны в зону проводимости. В валентной зоне появляются свободные места – «дырки». Поскольку незанятые состояния имеются как в валентной зоне, так и в зоне проводимости, в процессе переноса электричества могут участвовать электроны обеих зон. Электропроводность кристалла, равная нулю при $T=0$, быстро возрастает с повышением температуры. Кристалл проявляет свойства полупроводника (условно полупроводниками можно считать кристаллы, для которых ширина запрещенной зоны не превышает 2 эВ).

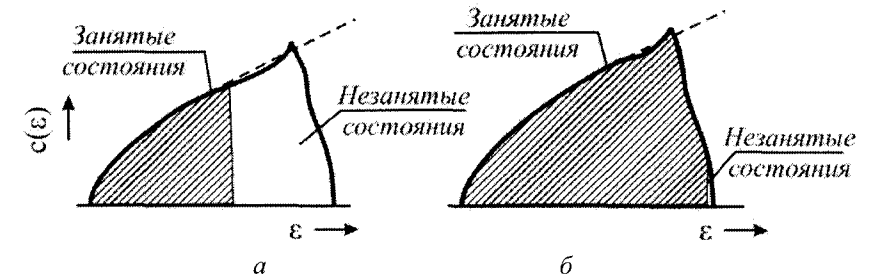


Рис. 10.27. Энергетическая плотность состояний $c(\epsilon)$ (занятые состояния заштрихованы): случай частично заполненной зоны (металл) (а); случай почти заполненной зоны (б).

Квантовомеханическое рассмотрение показывает, что поведение электронов частично заполненной зоны аналогично поведению свободных электронов. Однако влияние взаимодействия валентных электронов с ближайшим ядром и окружающими ионами сказывается таким образом, что эффективная масса электрона в процессе движения может отличаться от действительной его массы. Энергия электрона, отсчитываемая от дна зоны, записывается в виде

$$\epsilon_{\text{ном}} = \frac{p^2}{2m_e^*}. \quad (10.98)$$

Величину m_e^* называют эффективной массой электрона. Эту величину можно определить экспериментально, наблюдая поведение электронов в электрическом поле. Для валентных электронов в металле различие между эффективной массой m_e^* и действительной массой m_e электрона обычно невелико. Поскольку энергия электронов проводимости описывается формулой (10.98), для энергетической плотности состояний $c(\epsilon)$ вблизи границы Ферми справедлива параболическая зависимость (10.97), как для случая движения свободных частиц (рис. 10.28 а). Таким образом, квантовомеханическое рассмотрение подтверждает модель свободных электронов для металла. Формула (10.98) справедлива не только для валентных электронов металла, но и для электронов зоны проводимости в случае изоляторов и полупроводников (зона проводимости в данном случае – почти пустая зона), хотя различие между величинами m_e и m_e^* может быть значительно.

Проводимость полупроводников, как уже отмечалось, обеспечивается движением электронов не только зоны проводимости, но и валентной зоны, которая при $T>0$ представляет почти заполненную зону. Описание движения электронов в таком случае весьма специфично. При наличии малого числа свободных состояний в зоне оказывается

удобным говорить не о движении электронов, а о движении «дырок» (электрон движется, занимая вакантное состояние, что связано с появлением нового вакантного состояния).

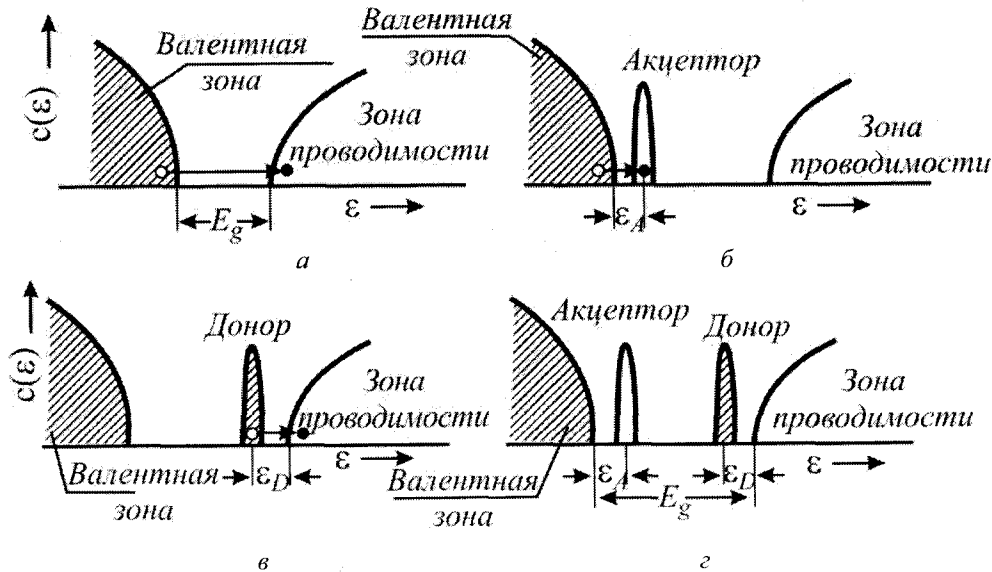


Рис. 10.28. Энергетическая плотность состояний для полупроводников различного типа: полупроводник с собственной проводимостью (а); полупроводник n -типа (б); полупроводник p -типа (в); полупроводник с донорными и акцепторными примесями (г).

Если фоном считать состояния, занятые электронами, то дырке следует приписать положительный заряд e , где e – абсолютная величина заряда электрона. Энергию электрона, отсчитываемую от верхнего края валентной зоны, можно представить как

$$\varepsilon = -\varepsilon', \quad (10.99)$$

где ε' – энергия поступательного движения «дырки»;

$$\varepsilon' = p'^2 / 2m_h^* \quad (10.100)$$

(p' – модуль импульса дырки; m_h^* – эффективная масса дырки, величина порядка массы электрона). При выбранном способе отсчета (от верхнего края валентной зоны) энергия электрона ε отрицательна; величины ε' и m_h^* в формуле (10.100) – положительные. Таким образом, задачу о состояниях электронов почти заполненной зоны сводят к задаче о движении свободных квазичастиц – «дырок», совокупность которых можно рассматривать как идеальный газ. Функция $c(\varepsilon)$ – энергетическая плотность состояний для дырок – подчинена зависимости (10.97), т.е. является параболической (на рис. 10.28 б видно, что для электронов вблизи верхней границы валентной зоны зависимость $c(\varepsilon)$ отвечает обратной параболе).

10.10.1. Статистика электронного газа в металле. Определим некоторые термодинамические свойства ансамбля электронов в металле, используя модель свободных электронов, т.е. рассматривая совокупность валентных электронов как идеальный газ. Прежде всего,

основываясь на формулах статистики Ферми – Дирака, найдем характеристики полностью вырожденного электронного газа (газа при $T = 0$).

Пусть μ_0 – химический потенциал электронного газа в данном металле при $T = 0$.

Из формулы (10.6), положив в ней $T = 0$, найдем:

$$\begin{aligned} \langle N_i \rangle &= 1 \text{ при } \varepsilon_i < \mu_0, \\ \langle N_i \rangle &= 0 \text{ при } \varepsilon_i > \mu_0. \end{aligned} \quad (10.101)$$

Таким образом, при $T = 0$ все наиболее низкие энергетические уровни заполнены; все уровни, отвечающие энергии, большей μ_0 , пустые (рис. 10.1). Полное число валентных электронов в металле N равно числу квантовых состояний в валентной зоне с энергией от 0 до ε_f . Так как электроны валентной зоны аналогичны свободным, для числа квантовых состояний используем формулу (10.10) и запишем:

$$N = \int_0^{\varepsilon_f} c(\varepsilon) d\varepsilon = VA \int_0^{\varepsilon_f} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \frac{2}{3} VA \varepsilon_f^{3/2}, \quad (10.102)$$

где N – общее число валентных электронов в объеме V ; ε – кинетическая энергия электрона, определяемая формулой (10.10), а коэффициент A равен

$$A = \frac{8\pi m_e^*}{h^3} (2m_e^*)^{1/2}. \quad (10.103)$$

В последнем выражении учтено, что для электронов $g_0 = 2$; для большинства типичных металлов значение m_e^* близко к массе электрона m_e . Из формулы (10.102) находим теоретическое значение энергии Ферми

$$\varepsilon_f = \left(\frac{3N}{2AV} \right)^{2/3}. \quad (10.104)$$

Подстановка численных значений параметров в формулу (10.104) дает при $m_e^* = m_e$ энергию, приходящуюся на одну частицу,

$$\varepsilon_f = 4,166 \tilde{V}^{-2/3} \quad \varepsilon_{p2} = 26,0 \tilde{V}^{-2/3} \text{ эВ}. \quad (10.105)$$

Энергия 1 моля электронного газа составляет

$$N_0 \varepsilon_f = 599,5 \tilde{V}^{-2/3} \text{ ккал}, \quad (10.106)$$

где \tilde{V} (см^3) – молярный объем электронного газа, равный атомному объему металла, деленному на число валентных электронов, которое приходится на один атом. Для большинства металлов \tilde{V} имеет значение около 10 см^3 , так что энергия Ферми для электронного газа очень велика.

Средняя энергия полностью вырожденного электронного газа есть

$$\langle E \rangle = \int_0^{\varepsilon_f} \varepsilon c(\varepsilon) d\varepsilon = VA \int_0^{\varepsilon_f} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = VA \frac{2}{5} \varepsilon_f^{5/2}. \quad (10.107)$$

Используя формулу (10.104), согласно которой

$$VA = \frac{3}{2} N \varepsilon_f^{-3/2}, \quad (10.108)$$

получаем из (10.107):

$$\langle E \rangle = \frac{3}{5} N \varepsilon_f. \quad (10.109)$$

Таким образом, средняя энергия на электрон равна

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{5} \varepsilon_f. \quad (10.110)$$

Выведенные зависимости и известное из статистической механики общее соотношение $pV = 2\langle E \rangle/3$ позволяют определить давление электронного газа при абсолютном нуле. Можем записать:

$$p_0 = \frac{2\langle E \rangle}{3V} = \frac{4}{15} A \varepsilon_f^{5/2}. \quad (10.111)$$

Подстановка выражений для A , ε_f и численных значений констант дает:

$$p_0 = 10,04 \cdot 10^{12} \tilde{V}^{-3/5} \text{ дин/см}^3 = 9,9 \cdot 10^6 \tilde{V}^{-3/5} \text{ атм}. \quad (10.112)$$

Давление электронного газа при $T = 0$, как показывает формула (10.112), является очень большим. Электроны удерживаются в металле, несмотря на их очень высокую среднюю кинетическую энергию и большое давление, лишь потому, что стенки потенциального ящика, в котором они движутся, очень высоки.

Так как состояние полностью вырожденного электронного газа соответствует тому, что все уровни с энергией $\varepsilon_i \ll \varepsilon_f$ заняты, число возможных квантовых состояний газа Ω_0 определится формулой

$$\Omega_0 = \frac{g_f!}{N_f!(g_f - N_f)!}, \quad (10.113)$$

где g_f – кратность вырождения уровня Ферми, N_f – число электронов на этом уровне. Число Ω_0 всегда сравнительно невелико (при $N_f = g_f$, т.е. когда все состояния на уровне Ферми заняты, $\Omega_0 = 1$). Поэтому энтропия полностью вырожденного газа практически (или строго) равна нулю

$$S_0 = k_B \ln \Omega_0 \cong 0, \quad (10.114)$$

что согласуется с требованиями третьего закона термодинамики. Для свободной энергии Гельмгольца при $T = 0$ получим:

$$F = \langle E \rangle. \quad (10.115)$$

Термодинамический потенциал Гиббса определяется выражением

$$G_0 = \langle E \rangle + p_0 V = \frac{5}{3} \langle E \rangle = N \varepsilon_f. \quad (10.116)$$

Поскольку $\varepsilon_f = \mu_0$, формула (10.116) непосредственно вытекает из общего термодинамического соотношения $G = N\mu_0$ для однокомпонентной системы.

При $T > 0$ часть электронов переходит границу Ферми, и некоторые состояния с энергией $\varepsilon_i < \varepsilon_f$ оказываются свободными (в основном состоянии с энергией, близкой к границе Ферми). Кривая $N_i(\varepsilon)$, вместо ступенчатой становится плавной, как показано на рис. 10.1 тонкими линиями.

Найдем химический потенциал электронов при $T > 0$, для чего перепишем формулу (10.6) в виде $dN(\varepsilon) = c(\varepsilon)d\varepsilon / \{\exp[(\varepsilon - \mu)/k_B T] + 1\}$ и сделаем замену

$$c(\varepsilon)d\varepsilon = AV\varepsilon^{1/2}d\varepsilon = \frac{3}{2} N \mu_0^{-3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon, \quad (10.117)$$

где $\varepsilon_f = \mu_0$ – химический потенциал электронов при $T = 0$ (см. формулы (10.97) и (10.108)) Проинтегрировав по энергии преобразованное выражение (10.6), получим равенство

$$N = \frac{3}{2} N \mu_0^{-3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1}, \quad (10.118)$$

связывающее общее число электронов N и химический потенциал μ для заданной температуры T . При $k_B T / \mu \ll 1$ с точностью до членов второго порядка малости

$$\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1} = \frac{2}{3} \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right]. \quad (10.119)$$

Следовательно,

$$N \cong N \left(\frac{\mu}{\mu_0} \right)^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right]; \quad \mu = \mu_0 \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right]^{-2/3}. \quad (10.120)$$

Разложение степенной функции $(1+x)^{-2/3}$ в ряд с точностью до членов первого порядка малости (по x) дает зависимость

$$\mu = \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right]. \quad (10.121)$$

Согласно формуле (10.6) при $\varepsilon_i = \mu$ среднее число частиц $\langle N_i \rangle = 1/2$. Так как вблизи абсолютного нуля величина μ изменяется мало, точки пересечения кривых $N_i(\varepsilon)$ для различных температур находятся вблизи точки с абсциссой μ_0 и ординатой $1/2$ (см. рис. 10.1).

Переход электронов на более высокие энергетические уровни при $T > 0$ приводит к увеличению средней энергии электронного газа. При $k_B T / \mu \ll 1$ по аналогии с разложением (10.119) с точностью до членов второго порядка малости можно записать:

$$\int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1} = \frac{2}{5} \mu^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2 \right]. \quad (10.122)$$

После подстановки значения интеграла и выражения (10.108) для произведения AV в формулу для средней энергии находим:

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} N \mu_0^{-3/2} \frac{2}{5} \mu^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2 \right] = \frac{3}{5} N \left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)^{3/2} \mu \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2 \right]. \quad (10.123)$$

Зависимость $\langle E(T) \rangle$ можно выразить явно, подставив значение $(\mu/\mu_0)^{3/2}$ согласно формуле (10.120) и значение μ из формулы (10.121). С точностью до членов второго порядка малости

$$\langle E \rangle = \frac{3}{5} N \mu_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\mu_0}\right)^2 \right] = E_0 + bT^2, \quad (10.124)$$

где E_0 – энергия электронного газа при $T = 0$;

$$b = \frac{N\pi^2 k_B^2}{4 \mu_0}. \quad (10.125)$$

Теплоемкость электронного газа вблизи абсолютного нуля равна

$$C_V = \frac{d\langle E \rangle}{dT} = 2bT. \quad (10.126)$$

Численные оценки для натрия, например, дают

$$C_V = 4,3 \cdot 10^{-4} T \text{ кал/град} \cdot \text{моль}. \quad (10.127)$$

Линейная зависимость $C_V(T)$ для электронного газа при низких температурах подтверждается экспериментально. Величина C_V при невысоких температурах согласно формуле (10.126) мала. При температурах порядка сотен градусов Кельвина в разложении для энергии следует учесть члены более высокого порядка по сравнению с теми, которые были учтены при выводе формулы (10.126). Несколько изменится выражение для теплоемкости. Однако вплоть до весьма значительных температур теплоемкость

электронного газа остается малой и ею можно пренебречь по сравнению с теплоемкостью, связанной с колебаниями ионов кристаллической решетки.

10.10.2. Статистика электронов в полупроводниках. Согласно определению, полупроводники это тела, проводимость которых равна нулю при 0 К и заметно возрастает при повышении температуры. Для полупроводников с так называемой собственной проводимостью характерно следующее: при 0 К валентные зоны целиком заполнены, а зоны проводимости совершенно пустые, но в отличие от диэлектриков ширина запрещенной зоны E_g невелика; поэтому даже при невысоких температурах часть электронов переходит из валентной зоны в зону проводимости (рис. 10.28 а).

Имеются, однако, полупроводники, хорошая проводимость которых при сравнительно невысоких температурах обусловлена наличием примесей. Это так называемые примесные полупроводники. В чистом состоянии кристалл имеет большую запрещенную зону и является диэлектриком. Вещество же с добавкой определенных примесей обнаруживает свойства полупроводника. Роль примесей состоит в том, что они создают новые уровни между валентной зоной и зоной проводимости, т.е. внутри запрещенной зоны. Тем самым уменьшается потенциальный барьер перехода электронов, проводимость возрастает.

Примесные полупроводники бывают двух типов. Полупроводники *n*-типа имеют примесные уровни, при 0 К заполненные электронами (рис. 10.28 б). Если расстояние от примесного уровня до дна зоны проводимости невелико, то при повышении температуры электроны переходят с примесных уровней в зону проводимости, следствием чего является ненулевая проводимость при $T > 0$, осуществляемая электронами зоны проводимости. Примеси, которым соответствуют уровни описанного типа, носят название доноров. Донорами являются, например, примеси фосфора или мышьяка в германии.

В полупроводниках *p*-типа имеются примесные уровни, не занятые электронами (рис. 10.28 в). При повышении температуры наблюдается переход электронов из валентной зоны на примесные уровни (ε_A – потенциальный барьер перехода), в результате чего в валентной зоне появляются вакансии. За счет электронов валентной зоны осуществляется ненулевая электропроводность кристалла при $T > 0$, заметно возрастающая с ростом температуры. Примеси рассмотренного типа называют акцепторами. Примером акцептора может служить бор или алюминий в германии.

При невысоких температурах доля электронов, перешедших в возбужденные состояния, невелика. Поэтому у полупроводников с собственной проводимостью валентная зона почти заполнена (свободные состояния имеются лишь у верхнего края зоны), а зона проводимости почти свободна (заняты состояния у дна зоны). Соответственно почти пустая зона проводимости у полупроводника *n*-типа и почти заполненная валентная зона у полупроводника *p*-типа. Как уже отмечалось, поведение электронов почти пустой зоны аналогично поведению свободных электронов с массой m_e^* [формула (10.98) для кинетической энергии и формула (10.97) для энергетической плотности состояний]. Состояние электронов почти заполненной валентной зоны может быть описано путем рассмотрения движения свободных квазичастиц – «дырок» (формулы (10.99) и (10.100)). Соответственно говорят об электронной проводимости, обусловленной электронами зоны проводимости, и дырочной проводимости, обусловленной движением электронов («дырок») валентной зоны. Для полупроводников с собственной проводимостью осуществляются оба механизма проводимости – электронный и дырочный. В случае полупроводников *n*-типа имеет место электронная проводимость, в случае полупроводников *p*-типа – дырочная.

В реальных полупроводниках очень часто собственная проводимость соизмерима с примесной. Имеются полупроводники, в которых одновременно содержатся акцепторные и донорные примеси. Такой общий случай рассмотрен ниже. Задача состоит в нахождении

энергии Ферми (химического потенциала электронов), а также концентрации электронов проводимости и дырок для полупроводника при заданных условиях.

Схема расположения энергетических уровней представлена на рис. 10.28 ε (полагается, что имеется набор донорных и акцепторных уровней). Отсчет энергии производится от верхнего края валентной зоны. Ниже использованы следующие обозначения: N_e – число электронов в зоне проводимости; N_h – число дырок в зоне проводимости; $N_e^{(A)}$ – число электронов на i -м акцепторном уровне; $N_e^{(A)} = \sum_i N_e^{(A)}$ – общее число электронов на всех акцепторных уровнях; $N_h^{(D)}$ – число дырок на j -м донорном уровне; $N_h^{(D)} = \sum_j N_h^{(D)}$ – общее число дырок на всех донорных уровнях.

В силу электронейтральности системы должно выполняться равенство

$$N_e + N_e^{(A)} = N_h + N_h^{(D)}. \quad (10.128)$$

Так как электроны зоны проводимости и дырки валентной зоны представляют идеальный газ фермионов, к ним может быть применена статистика Ферми – Дирака.

Энергия электрона проводимости при выборе за нуль отсчета верхнего края валентной зоны запишется как

$$E_g + \frac{p^2}{2m_e^*}, \quad (10.129)$$

где E_g – ширина запрещенной зоны. Для краткости кинетическую составляющую энергии электрона будем обозначать величиной без индекса:

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m_e^*}. \quad (10.130)$$

Для числа электронов с кинетической энергией от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$ из распределения (10.6) найдем:

$$dN_e(\varepsilon) = \frac{c(\varepsilon)d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\mu - E_g - \varepsilon}{k_B T}\right) + 1}, \quad (10.131)$$

где μ – химический потенциал, отсчитываемый от верхнего края валентной зоны;

$$c(\varepsilon) = 2 \frac{4\pi m_e^* V}{h^3} (2m_e^*)^{1/2} \varepsilon^{1/2} \quad (10.132)$$

– энергетическая плотность состояний в зависимости от кинетической энергии ε для частицы с массой m_e^* , свободно движущейся в объеме V . Общее число электронов в зоне проводимости найдем, проинтегрировав по энергии выражение (10.131). Хотя пределы интегрирования заданы краями зоны проводимости, можно взять за верхний предел интегрирования бесконечность, поскольку подынтегральная функция быстро убывает с ростом ε и вклад очень больших значений энергии в величину интеграла практически нулевой. Можем записать:

$$\langle N_e \rangle = \int_0^\infty \frac{c(\varepsilon)d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\mu - E_g - \varepsilon}{k_B T}\right) + 1}. \quad (10.133)$$

В полупроводниках, в отличие от металлов, плотность электронов проводимости N_e/V при средних температурах мала. Электронный газ поэтому можно рассматривать как невырожденный. Пренебрегая единицей в знаменателе подынтегрального выражения (10.133) и используя формулу (10.132), получаем:

$$\begin{aligned} \langle N_e \rangle &= \int_0^\infty \exp\left(\frac{\mu - E_g - \varepsilon}{k_B T}\right) c(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{8\pi m_e^* (2m_e^*)^{1/2}}{h^3} \exp\left(\frac{\mu - E_g}{k_B T}\right) \int_0^\infty \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \\ &= \exp\left(\frac{\mu - E_g}{k_B T}\right) 2V \left(\frac{2\pi m_e^* k_B T}{h^2}\right)^{3/2}. \end{aligned} \quad (10.134)$$

Плотность газа, образованного электронами проводимости, задается формулой

$$n_e = \frac{\langle N_e \rangle}{V} = \exp\left(\frac{\mu - E_g}{k_B T}\right) 2 \left(\frac{2\pi m_e^* k_B T}{h^2}\right)^{3/2}. \quad (10.135)$$

Распределение для дырок найдем следующим образом. Если $\langle N_{ei} \rangle$ – среднее число электронов в заданном квантовом состоянии, определяемое формулой (10.6), то для среднего числа дырок $\langle N_{hi} \rangle$ в этом состоянии получим:

$$\langle N_{hi} \rangle = 1 - N_{ei} = 1 - \frac{1}{\exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{k_B T}\right) + 1} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}\right) + 1}, \quad (10.136)$$

где μ – химический потенциал электрона, ε_i – его энергия в i -м квантовом состоянии (при выбранной системе отсчета для электронов валентной зоны $\varepsilon_i < 0$). Введя положительную величину

$$\varepsilon_i' = -\varepsilon_i, \quad (10.137)$$

запишем энергию дырки в виде

$$\langle N_{hi} \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\mu + \varepsilon_i'}{k_B T}\right) + 1}. \quad (10.138)$$

Распределение (10.138) для дырок тождественно обычному распределению для фермионов, если учесть, что химический потенциал дырки есть $\mu' = -\mu$. Учитывая, что для энергетической плотности состояний справедлива зависимость (10.97), определяем среднее число дырок с кинетической энергией от ε' до $\varepsilon' + d\varepsilon'$:

$$dN_h(\varepsilon') = \frac{c(\varepsilon')d\varepsilon'}{\exp\left(\frac{\mu + \varepsilon'}{k_B T}\right) + 1}, \quad (10.139)$$

где

$$c(\varepsilon') = \frac{8\pi m_h^* V}{h^2} (2m_h^*)^{1/2} (\varepsilon')^{1/2}. \quad (10.140)$$

Если принять, что дырочный газ имеет очень малую плотность и не вырожден, для числа дырок в валентной зоне на единицу объема будет справедливо следующее выражение (аналог формулы (10.135) для плотности электронов проводимости):

$$n_h = \frac{\langle N_h \rangle}{V} = \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) 2 \left(\frac{2\pi m_h^* k_B T}{h^2}\right)^{3/2}. \quad (10.141)$$

Определим среднее число электронов и дырок на примесных уровнях. Будем полагать, что на каждом уровне может находиться только один электрон или одна дырка. Так как возможны два состояния электрона, отличающиеся ориентацией спина, для данного примесного уровня допустимы следующие три варианта: уровень не занят, уровень занят электроном с положительным спином, уровень занят электроном с отрицательным спином. Энергию электрона на i -м акцепторном уровне обозначим ε_A , на j -м донорном уровне $E_g - \varepsilon_{D_j}$ (рис. 10.28 з). Вначале обсудим вопрос о состоянии электронов на акцепторных уровнях. Будем рассматривать как систему частицу на i -м акцепторном уровне. Электроны с различной ориентацией спина будем считать частицами разного типа. Пусть N_1 и N_2 , соответственно, числа электронов с положительным и отрицательным спином на данном уровне. Возможны следующие значения чисел заполнения:

- 1) $N_1 = 0; N_2 = 0;$
- 2) $N_1 = 1; N_2 = 0;$
- 3) $N_1 = 0; N_2 = 1.$

При этом химический потенциал μ для частиц обоих типов одинаков, одинакова также их энергия ε_A . Систему следует описывать как открытую. Используя большое каноническое распределение, найдем статистическую сумму:

$$\Xi_i = \sum_{N_1, N_2} \exp\left(\frac{(\mu - \varepsilon_A)(N_1 + N_2)}{k_B T}\right) = 1 + 2 \exp\left(\frac{(\mu - \varepsilon_A)}{k_B T}\right). \quad (10.142)$$

Среднее число электронов на i -м акцепторном уровне определим согласно равенству

$$\langle N_e^{(A)} \rangle = k_B T \frac{\partial \ln \Xi_i}{\partial \mu} = k_B T \frac{2 \exp\left(\frac{(\mu - \varepsilon_A)}{k_B T}\right) \frac{1}{k_B T}}{1 + 2 \exp\left(\frac{(\mu - \varepsilon_A)}{k_B T}\right)} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{(\mu - \varepsilon_A)}{k_B T}\right)}. \quad (10.143)$$

Среднее число электронов на всех акцепторных уровнях есть

$$\langle N_e^{(A)} \rangle = \sum_i \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{(\mu - \varepsilon_A)}{k_B T}\right)}, \quad (10.144)$$

где суммирование проводится по всем акцепторным уровням. Если всем акцепторам соответствует одна и та же энергия ε_A , то

$$\langle N_e^{(A)} \rangle = \frac{N_A}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{(\mu - \varepsilon_A)}{k_B T}\right)}, \quad (10.145)$$

где N_A – общее число акцепторов.

Аналогичным образом найдем среднее число дырок на донорных уровнях. Так как энергия электрона на донорном уровне D_j равна $E_g - \varepsilon_{D_j}$, то вероятность того, что этот уровень занят, запишется, по аналогии с формулой (10.143), в виде

$$\langle N_e^{(D_j)} \rangle = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{(\mu - E_g + \varepsilon_{D_j})}{k_B T}\right)}. \quad (10.146)$$

Вероятность того, что донорный уровень D_j свободен (имеется в виду дырка), равна

$$\langle N_h^{(D_j)} \rangle = 1 - \langle N_e^{(D_j)} \rangle = \frac{1}{1 + 2 \exp\left(-\frac{(\mu - E_g + \varepsilon_{D_j})}{k_B T}\right)}. \quad (10.147)$$

Среднее общее число дырок на донорных уровнях определится выражением

$$\langle N_h^{(D)} \rangle = \sum_j \frac{1}{1 + 2 \exp\left(-\frac{(\mu - E_g + \varepsilon_{D_j})}{k_B T}\right)}, \quad (10.148)$$

где суммирование проводится по всем донорным уровням. При равенстве энергий всех донорных уровней

$$\langle N_h^{(D)} \rangle = \frac{N_D}{1 + 2 \exp\left(-\frac{(\mu - E_g + \varepsilon_{D1})}{k_B T}\right)} \quad (10.149)$$

(N_D – общее число доноров).

Из выражений (10.128), (10.135), (10.141), (10.144) и (10.149) вытекает:

$$\begin{aligned} \exp\left(\frac{\mu - E_g}{k_B T}\right) 2 \left(\frac{2\pi m_h^* k_B T}{h^2}\right)^{3/2} + \frac{n_A}{\frac{1}{2} \exp\left(-\frac{\mu - \varepsilon_A}{k_B T}\right) + 1} &= \\ = \exp\left(-\frac{\mu}{k_B T}\right) 2 \left(\frac{2\pi m_h^* k_B T}{h^2}\right)^{3/2} + \frac{n_D}{2 \exp\left(\frac{\mu - E_g + \varepsilon_D}{k_B T}\right) + 1}, \end{aligned} \quad (10.150)$$

где $n_A = N_A/V$ – плотность акцепторов, $n_D = N_D/V$ – плотность доноров. Напомним сделанные при выводе формулы (10.150) допущения: предполагалось, что электроны проводимости и дырки в валентной зоне подчиняются классической статистике (для полупроводников при средних температурах это обычно выполняется); всем акцепторным уровням была приписана одна и та же энергия, аналогичное предположение было сделано относительно донорных уровней. Соотношение (10.150) является исходным для определения энергии Ферми (химического потенциала μ) для полупроводника, а также для нахождения концентраций электронов и дырок n_e , n_h , $n_c^{(A)}$, $n_h^{(D)}$. Это соотношение должно рассматриваться как уравнение, в котором неизвестным является величина $\exp(\mu/k_B T)$.

Проанализируем некоторые частные случаи.

10.10.2.1. Собственный полупроводник. Выполняются равенства

$$n_A = n_D = 0,$$

и выражение (10.150) принимает вид

$$\exp\left(\frac{\mu - E_g}{k_B T}\right) 2 \left(\frac{2\pi m_h^* k_B T}{h^2}\right)^{3/2} = \exp\left(-\frac{\mu}{k_B T}\right) 2 \left(\frac{2\pi m_h^* k_B T}{h^2}\right)^{3/2}. \quad (10.151)$$

Отсюда следует, что

$$\exp\left(\frac{2\mu}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{E_g}{k_B T}\right) 2 \left(\frac{m_h^*}{m_e^*}\right)^{3/2} \quad (10.152 a)$$

и

$$\exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{E_g}{k_B T}\right) 2 \left(\frac{m_h^*}{m_e^*}\right)^{3/4}. \quad (10.152 б)$$

Прологарифмировав выражение (10.152 б), получим:

$$\mu = \frac{E_g}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln \frac{m_h^*}{m_e^*}. \quad (10.153)$$

Обычно вторым слагаемым в правой части (10.153) можно пренебречь по сравнению с первым и записать:

$$\mu \approx \frac{E_g}{2}. \quad (10.154)$$

Таким образом, в собственном полупроводнике значение химического потенциала электронов (уровня Ферми) находится приблизительно посередине запрещенной зоны. Равенство (10.154) строго выполняется при $m_e^* = m_h^*$. Если $k_B T \ll E_g$, это равенство выполняется приближенно даже при различии между эффективными массами m_e^* и m_h^* в несколько раз, поскольку величина $\ln m_h^*/m_e^*$ (величина порядка единицы) умножается на величину $k_B T \ll E_g$. Если отношение m_h^*/m_e^* близко к единице, положение уровня Ферми практически не зависит от температуры.

По условию электронейтральности в собственном полупроводнике $n_e = n_h$. Подставив в формулу (10.135) для концентрации электронов проводимости значение $\exp(\mu/k_B T)$, определяемое выражением (10.152 б), найдем:

$$n_e = n_h = \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) \left(\frac{2\pi \sqrt{m_e^* m_h^*} k_B T}{h^2}\right)^{3/2}. \quad (10.155)$$

Для приближенных оценок можно полагать, что $m_h^* = m_e^* = m$.

10.10.2.2. Примесный полупроводник p-типа (с акцепторной примесью). Полагаем, что ширина запрещенной зоны E_g велика, так что электроны из валентной зоны практически не переходят в зону проводимости. В формуле (10.150) следует принять

$$n_D = 0; \quad \frac{E_g}{k_B T} \gg 1$$

и приравнять нулю концентрацию электронов зоны проводимости (первый член в левой части уравнения). Получим:

$$\frac{n_A}{\frac{1}{2} \exp\left(-\frac{\mu - \varepsilon_A}{k_B T}\right) + 1} = \exp\left(-\frac{\mu}{k_B T}\right) 2 \left(\frac{2\pi m_h^* k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \quad (10.156)$$

(левая часть – концентрация электронов на акцепторах $n_c^{(A)}$, правая часть – концентрация дырок валентной зоны n_h).

Основываясь на формуле (10.156), найдем значение химического потенциала электронов при низких температурах, когда

$$\frac{\varepsilon_A}{k_B T} \gg 1. \quad (10.157)$$

Так как $\frac{\varepsilon_A - \mu}{k_B T} \gg 1$, то в знаменателе левой части уравнения (10.156) пренебрегаем единицей по сравнению с первым слагаемым и получаем:

$$n_A = \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{2\mu}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\varepsilon_A}{k_B T}\right) 2 \left(\frac{2\pi m_h^* k_B T}{h^2}\right)^{3/2}, \quad (10.158)$$

откуда

$$\exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{\varepsilon_A}{k_B T}\right) \left(\frac{2\pi m_h^* k_B T}{h^2}\right)^{3/4} \frac{1}{\sqrt{n_A}}. \quad (10.159)$$

Химический потенциал электронов, отсчитываемый от верхнего края валентной зоны, определится выражением

$$\mu = \frac{\varepsilon_A}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln \left[\left(\frac{2\pi m_h^* k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \frac{1}{n_A} \right]. \quad (10.160)$$

Концентрацию дырок валентной зоны найдем после подстановки выражения (10.159) в формулу (10.141)

$$n_h = \exp\left(-\frac{\varepsilon_A}{2k_B T}\right) \left(\frac{2\pi m_h^* k_B T}{h^2}\right)^{3/4} 2\sqrt{n_A}. \quad (10.161)$$

Формулы (10.160) и (10.161) справедливы для случая низких температур при выполнении условия (10.157).

При высоких температурах все акцепторные уровни оказываются занятыми ($n_c^{(A)} = n_A$). Если переходы электронов в зону проводимости в заметной степени не наблюдаются, то концентрация дырок валентной зоны равна концентрации акцепторов:

$$n_h = n_A. \quad (10.162)$$

Из общей формулы (10.150) нетрудно получить выражения для энергии Ферми и концентрации электронов проводимости в случае полупроводника n -типа с донорной примесью.

10.11. Элементарные возбуждения в твердых телах

Элементарное возбуждение (квазичастица) – фундаментальное понятие квантовой теории многих тел, введение которого радикально упрощает физическую картину и методы описания широкого круга процессов в системах многих частиц с сильным взаимодействием, в том числе в конденсированных средах, прежде всего в твердом теле. Квазичастица – особый долгоживущий многочастичный комплекс, который в отличие от обычных (структурных) частиц, составляющих систему, слабо взаимодействует со своим окружением (или, по крайней мере, это взаимодействие сводится к самосогласованному полю, т.е. ее взаимодействие со средой «согласовано» с воздействием среды на нее). Поэтому квазичастица находится в определенном квантовом состоянии со своей волновой

функцией, энергией, импульсом (в случае кристалла – квазиимпульсом), спином и т.д., двигаясь как целое подобно обычной частице (отсюда термин "квазичастица"). Будучи коллективным образованием, квазичастица имеет состав, непрерывно обновляющийся при её движении; лишь в предельных случаях этот состав фиксирован как у связанного состояния типа молекулы.

10.11.1. Типы квазичастиц. По внутренней структуре (при мысленном выключении взаимодействия между частицами) элементарные возбуждения делятся на 2 класса. К первому классу относятся одночастичные возбуждения представляющие собой обычную частицу, обросшую "шубой" за счёт взаимодействия с другими возбуждениями. Такая квазичастица состоит из обычной частицы (или дырки, т.е. свободного состояния в энергетическом распределении частиц) и её "шубы" – совокупности других возбуждений системы (пар частица – дырка, фононов и т.д.), которые квазичастица вовлекает в своё движение. При выключении взаимодействия квазичастица теряет "шубу", превращаясь в "голую" частицу. Примеры подобных одночастичных возбуждений – электрон проводимости в твердом теле (в ионном кристалле он может увлечь за собой созданную им же самим поляризацию решётки, см. подраздел о поляроне) или нуклон в атомном ядре. При выключении взаимодействия такие квазичастицы переходят соответственно в "голый" электрон или "голый" нуклон; к ним можно также отнести распространяющийся по системе заряженных частиц фотон, "шуба" которого состоит из испускаемых частицами вторичных фотонов.

Коллективное возбуждение (название условно, так как любая квазичастица – коллективное образование), представляющее собой комплекс, компоненты которого равноправны, относится ко второму классу. При выключении взаимодействия он распадается на составные части, которые начинают двигаться независимо. В качестве примера можно привести экситон Ванье – Мотта (связанное состояние электрона проводимости и дырки), плазмон (продольное возбуждение в проводящих средах). Элементарное коллективное возбуждение в рамках корпускулярно-волнового дуализма можно рассматривать как квант, отвечающий волновому полю, которое описывает коллективные колебания соответствующих степеней свободы системы. Так, фонон – квант упругих колебаний, плазмон – квант колебаний плотности заряда, экситон Френкеля – квант колебаний молекул в молекулярном кристалле, магنون – квант колебаний спинов в магнитоупорядоченных системах. Аналогично фононы в кристалле – кванты колебаний кристаллической решётки. При выключении взаимодействия между частицами фонон распадается, превращаясь в совокупность независимых движений частиц, составляющих кристалл.

Существуют и более сложные элементарные коллективные возбуждения, представляющие собой комбинации перечисленных выше. Если у двух типов квазичастиц в данной системе имеются близкие значения энергии и импульса, то происходит смешивание (гибридизация) таких квазичастиц с появлением двух новых квазичастиц, каждая из которых обладает чертами исходных квазичастиц. Так, смешивание фотона с экситоном или оптическим фононом ведёт к поляритонам (светоэкситонам); смешиванию фотона и магнона отвечает квазичастица, называемая светомагноном, смешиванию магнона и поперечного фонона – квант магнитоупругих волн. Концепция квазичастицы, формирование которой связано с именем Л.Д. Ландау, позволила свести сложную динамику системы сильно взаимодействующих частиц к более простой динамике совокупности квазинезависимых объектов. В методе самосогласованного поля (см. главу 5) такими объектами были сами структурные частицы системы, что позволило описать лишь часть (самосогласованную) взаимодействия между ними. Использование понятия квазичастицы даёт возможность учесть оставшуюся корреляционную часть взаимодействия. Практически проблема сводится к рассмотрению газоподобной системы квазичас-

тиц, что позволяет описывать многие равновесные и неравновесные свойства систем с сильным взаимодействием с помощью относительно простых методов статистической физики и кинетической теории газов.

Переход системы из основного в близкое по энергии слабо возбуждённое состояние можно свести к рождению внутри системы некоторого числа квантов возбуждения – квазичастиц (отсюда второе название квазичастиц – "элементарное возбуждение"). Указанные выше характеристики системы определяются динамикой газа таких квазичастиц. Так, теплоёмкость твёрдого тела сводится к сумме теплоёмкостей газа фононов, газа электронов проводимости и соответствующих "квазидырок" и т.д. Эти же возбуждения определяют коэффициенты тепло- и электропроводности твёрдого тела.

Концепция квазичастицы существенно упрощает и решение многих задач, относящихся к взаимодействию системы многих частиц с внешней частицей, позволяя свести этот многочастичный процесс к элементарному акту превращения внешней частицы в квазичастицу (или рождения ею новых квазичастиц). Так, поглощение фотона молекулярным кристаллом сводится (при определенных условиях) к превращению фотона в экситон Френкеля; Черенкова – Вавилова излучение быстрой частицы в среде отвечает испусканию частицей фотона, разрешённому законами сохранения энергии и импульса в случае сверхсветовой скорости частицы в среде.

10.11.2. Характеристики квазичастиц. Для практического применения концепции квазичастицы необходима информация о пределах её применимости, о величинах, характеризующих квазичастицу и т.п. В микроскопическом подходе эту информацию дают хорошо разработанные квантовополевые методы теории многих тел. В феноменологических теориях, для которых концепция квазичастицы служит исходным пунктом, например, в теории сверхтекучести, ферми-жидкости (применительно к электронам металла), эта информация заимствуется из опыта. Первичной характеристикой квазичастицы служит её спин. Квазичастицы с целым спином (фотон, фонон, экситон, плазмон, магнон, пара Купера, поляритон и др.) подчиняются статистике Бозе – Эйнштейна; при возбуждении системы они могут рождаться поодиночке. Квазичастицы с полуцелым спином (электрон, нуклон, полярон и др.) удовлетворяют статистике Ферми – Дирака и должны рождаться и исчезать парами, чтобы изменение полного момента количества движения системы было кратно величине \hbar .

Другой важной характеристикой квазичастицы является закон дисперсии – зависимость её энергии ε от импульса (или квазиимпульса) p , а также спектр возбуждений системы, т.е. минимальная энергия, отвечающая возбуждению системы с данным импульсом или с рождением квазичастицы данного типа. Для возбуждений бозевского типа понятие "спектр возбуждения" и закон дисперсии квазичастицы совпадают; для возбуждений фермиевского типа спектр возбуждения равен сумме функций, задающих законы дисперсии квазичастицы (положительного) и квазидырки (отрицательного). Закон дисперсии квазичастицы определяется главным образом характером взаимодействия между структурными элементами системы (если существенно самосогласованное взаимодействие между квазичастицами, то может появиться и зависимость от плотности квазичастиц, т.е. от температуры системы).

10.11.3. Фонон. При нагревании твёрдого тела в нём возникают возбуждённые состояния структурных частиц. Это возбуждение не остаётся локализованным, а передаётся от одной частицы к другой благодаря смещению частиц относительно своих положений равновесия. Можно говорить, что по кристаллической решётке перемещаются возбуждения в виде упругих волн. Это приводит к нарушению идеального расположения частиц в твёрдом теле. Рассматриваемое дефектное образование в кристаллической решётке назвали «фононом». Одним из способов создания фононов является нагревание твёрдого тела, что сопровождается увеличением его размеров, удалением структурных элементов друг от

друга, ослаблением связи между ними. Результатом этого является уменьшение ширины энергетических зон.

Поэтому фонон можно определить как квант колебаний кристаллической решетки (по аналогии с квантом электромагнитного поля – фотоном). Рассмотрение колебаний кристаллической решетки основано на адиабатическом приближении (см. главы 4 и 5), в рамках которого совокупности ее структурных элементов (атомов, молекул, ионов) можно приписать потенциальную энергию U , зависящую только от координат ядер. Эта энергия далее разлагается в ряд по степеням малых смещений из положения равновесия:

$$U = U_0 + U_1 + U_2 + U_3 + \dots \quad (10.163)$$

Постоянный член разложения U_0 (энергия кристалла в равновесном состоянии) устраняется выбором нулевого уровня отсчета энергии, т.е. $U_0 = 0$, а линейный член U_1 обращается в нуль, так как разложение ведется около положения равновесия. Если смещения малы, то можно ограничиться гармоническим приближением $U = U_2$. Приведение квадратичной формы U_2 к сумме квадратов смещений соответствует введению нормальных координат (см. главу 6). При этом кристалл становится эквивалентным системе независимых гармонических линейных осцилляторов, а его состояние в общем случае описывается суперпозицией нормальных колебаний. В частности, уровни энергии колебаний кристалла, согласно законам квантовой механики, определяются формулой

$$E = \sum_{\beta=1}^{3NM} \hbar \omega_{\beta} (v_{\alpha} + 1/2), \quad (10.164)$$

где $v_{\alpha} = 1, 2, 3, \dots$ – колебательное квантовое число; β – индекс нормального колебания. Число независимых нормальных колебаний равно числу координат ядер, т.е. $3NM$ для кристалла, содержащего NM атомов (N элементарных ячеек, по M атомов в каждой ячейке).

Отдельное нормальное колебание обычно представляется стоящей волной, которая может быть разложена на две бегущих волны, распространяющихся в противоположных направлениях. Каждая бегущая волна характеризуется квазиволновым вектором \mathbf{k} и частотой $\omega(\mathbf{k})$. Зависимость $\omega(\mathbf{k})$ – неоднозначная функция и состоит из $3M$ ветвей. При малых \mathbf{k} ($\mathbf{k} \cdot \mathbf{a} \leq 1$, \mathbf{a} – постоянная решетки) три из этих ветвей характеризуются линейным законом дисперсии $\omega(\mathbf{k}) = C(\mathbf{n})k$, где $C(\mathbf{n})$ – скорости звука, $\mathbf{n} = \mathbf{k}/k$, $k = |\mathbf{k}|$. Они называются акустическими и соответствуют упругим волнам обычной теории упругости. Для остальных $3(M-1)$ ветвей $\omega(0) \neq 0$, причем смещения атомов происходит так, что центр масс отдельной элементарной ячейки покоится. Если в ячейке имеются ионы противоположного знака (как, например, в ионных кристаллах), то движение такого типа можно возбудить переменным электрическим полем, например световой волной (соответствующие частоты, как правило, расположены в инфракрасной области). Поэтому ветви с $\omega(0 \neq 0)$ называют оптическими.

Функция $\omega(\mathbf{k})$, задающая зависимость частоты ω от квазиволнового вектора \mathbf{k} , – симметричная и периодическая функция:

$$\omega(-\mathbf{k}) = \omega(\mathbf{k}) = \omega(\mathbf{k} + 2\pi\mathbf{b}_s), \quad (10.165)$$

где \mathbf{b}_s ($s = 1, 2, 3$) – векторы обратной решетки; любые два значения \mathbf{k} , отличающиеся на вектор обратной решетки, эквивалентны. Для устранения многозначности, связанной с периодичностью, ограничивают область значений \mathbf{k} первой зоной Бриллюэна или любой другой эквивалентной областью (см. подраздел 10.3.1).

Каждой плоской бегущей волне с квазиволновым вектором \mathbf{k} , согласно квантовомеханическому принципу соответствия, можно сопоставить совокупность движущихся квазичастиц или квантов с квазиимпульсом $\hbar\mathbf{k}$ и энергией $\hbar\omega(\mathbf{k})$, которые и называются фононами. Термин «фонон» и «волна решетки» близки по смыслу, но не являются синонимами. Возбужденные состояния решетки можно представить как идеальный газ фононов, свободно движущихся в объеме кристалла. Формула (10.164) для полной энергии системы вполне соответствует такому представлению, причем ν_β имеет смысл числа фононов с квазиимпульсом \mathbf{k} . Так как числа ν_β могут принимать любые значения, то фононы подчиняются статистике Бозе–Эйнштейна (независимо от статистики, которой подчиняются структурные элементы решетки). Полное число частиц N_f в равновесном газе фононов не является заданным и определяется условиями равновесия; поэтому его химический потенциал равен нулю. Следовательно, N_f зависит от температуры. Для всех твердых тел $N_f \sim T^3$ при $T \leq \theta_D$ и $N_f \sim T$ при $T \gg \theta_D$ (θ_D – температура Дебая). Фононы – «тепловой» резервуар твердого тела. Теплоемкость кристаллического тела практически совпадает с теплоемкостью газа фононов, теплоемкость кристалла можно описать как теплоемкость газа фононов.

Представление колебаний решетки в виде идеального газа фононов связано с представлением потенциальной энергии в виде U_2 . Это приближение, достаточно для вычисления теплоемкости, упругих и оптических свойств кристаллов. Учет ангармонизма, т.е. высших членов разложения U_3 и U_4 , соответствует введению взаимодействия между фононами, в процессе которого они могут возникать, аннигилировать или рассеиваться друг на друге с изменением частоты. При этом суммарная энергия и квазиимпульс сохраняются.

Ангармоническое взаимодействие является единственным механизмом, посредством которого распределение фононов может быть приведено в состояние термодинамического равновесия. Оно играет важную роль в определении времени жизни фононов, которое существенно зависит от температуры. При высоких температурах ($k_B T \sim \hbar\omega$) среднее время жизни τ пропорционально $1/T$, при низких температурах ($k_B T \ll \hbar\omega$) для идеальных кристаллов достаточно больших размеров (когда можно пренебречь рассеянием на дефектах и на поверхности) $\tau \sim \exp(\gamma\hbar\omega/k_B T)$. При комнатной температуре для объемных кристаллов $\tau \sim 10^{-12}$ с, при $T \sim 188$ К время жизни $\tau \sim 10^{-11}$ с.

Взаимодействие между фононами позволяет объяснить тепловое расширение, различие и температурную зависимость удельных теплоемкостей при постоянном давлении ($\langle\langle C_p \rangle\rangle$) и постоянном объеме ($\langle\langle C_v \rangle\rangle$). При этом смещения атомов из положений равновесия по-прежнему предполагаются малыми по сравнению с межатомными расстояниями. В обычных твердых телах это условие выполняется вплоть до точки плавления. Используя представление о взаимодействии с фононами могут быть сформулированы многие задачи о взаимодействии различного рода излучений с колеблющимися атомами кристалла, а также рассеяние электронов на тепловых колебаниях решетки в металлах и полупроводниках. Только учет электрон-фононного взаимодействия позволяет объяснить сверхпроводимость (см. главу 13).

Очевидно, что никакие модели не в состоянии заменить знание точного фононного спектра. Экспериментальный метод его определения основан на измерении неупругого (однофононного) некогерентного рассеяния медленных нейтронов в зависимости от энергии, переданной кристаллу. Из опытов по когерентному однофононному рассеянию медленных нейтронов для достаточно простых кристаллов можно определить также закон дисперсии фононов. Это наиболее прямой метод, отличающийся значительной точностью. Некоторые сведения о фононном спектре могут быть получены также из экспериментов по определению интенсивности инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния, теплоемкости, вероятности эффекта Мёссбауэра и др.

Введение примесных атомов может существенно изменить фононный спектр даже при малой их концентрации и привести к появлению новых частот (локальные уровни) или к возрастанию статистического веса некоторых участков исходного фононного спектра, что, в свою очередь, сказывается на термодинамических и других свойствах твердого тела.

Фононы взаимодействуют с друг с другом и с другими квазичастицами (электронами проводимости, магнонами и др.), а также с дефектами кристаллической решетки (с вакансиями, дислокациями, с границами кристаллитов, поверхностью образца, чужеродными включениями). Рассеяние электронов проводимости при взаимодействии с фононами – основной механизм электросопротивления кристаллических проводников. Электроны, излучая и поглощая фононы, притягиваются друг к другу. При низких температурах это приводит для многих металлов к сверхпроводимости. Испускание фононов возбужденными атомами и молекулами обеспечивает возможность безызлучательных электронных квантовых переходов. При релаксационных процессах в твердых телах фононы обычно служат «стоком» для энергии и импульса, запасенных другими степенями свободы кристалла (в частности, электронными), играя роль внутреннего термостата. Как правило, именно с помощью фононов осуществляется связь всех квазичастиц твердого тела с окружающей средой. В аморфных телах понятие фонона удается ввести только для длинноволновых акустических колебаний с малой величиной \mathbf{p} , малочувствительных к взаимному расположению атомов.

10.11.4. Полярон. Под воздействием электрического поля электрона структурные частицы кристаллической решетки в той или иной степени поляризуются. Таким образом, вокруг электрона возникает поляризованная область, обращенная к электрону положительным эффективным зарядом. В зависимости от свойств структурных частиц эта поляризованная область может своим полем захватить и электрон, который создал ее внутри твердого тела. Возникает особое, поляризованное состояние, включающее в себя как электрон, так и некоторую область самой решетки. Это состояние получило название поляризованного состояния, а локализованный поляризованной областью решетки электрон, выполняющий роль «потенциальной ямы», – поляроном. Такой электрон не является свободным, т.е. его нельзя считать находящимся в зоне проводимости (ЗП). Вместе с тем он не находится и в валентной зоне (ВЗ). Поэтому его состояние изображается в запрещенной зоне (ЗЗ) так, как это сделано на рис. 10.29, поляронные состояния находятся в запрещенной зоне вблизи её верха. Но эти состояния не образуют зон, так как поляроны находятся далеко друг от друга и практически не взаимодействуют между собой. Говорят, что поляронные состояния – это локальные (местные) состояния.

В силу близости поляронного уровня ко дну зоны проводимости полярон может под воздействием внешнего электрического поля разорвать связь с «поляронной ямой», перейти в зону проводимости и участвовать в электропроводности (рис. 10.29 а). Однако всё-таки такой электрон нельзя считать (при малых внешних полях) свободным, так как вслед за движущимся поляроном будет перемещаться и поляризованная область. При выключении внешнего электрического поля электрон снова «втянется» в поляризованную

область. На зонной схеме этот процесс можно изобразить переходом электрона из зоны проводимости в запрещенную зону на поляронный уровень (рис. 10.29 б). Таким образом, полярон может излучать и поглощать энергию. Полярон – одно из основных представлений современной теории полупроводников и диэлектриков с ионной решёткой, позволившее по-новому истолковать электрические, фотоэлектрические и оптические явления в этих веществах. Полярны обнаружены экспериментально в щёлочно-галогидных кристаллах, BaO, NiO, PbS, InSb, GaAs и др.

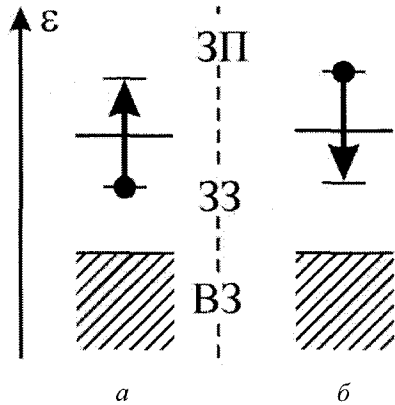


Рис. 10.29. Переход электрона с поляронного уровня в зону проводимости (а) под воздействием внешнего электрического поля и «втягивание» электрона в поляризованную область при выключении внешнего электрического поля (б).

В однородной диэлектрической среде, например в кристалле, возможно поступательное движение полярона как целого. При таком движении область локальной поляризации перемещается вместе с движущимся в ней электроном. Движение полярона подобно движению частицы по инерции. В присутствии приложенного внешнего электрического и магнитного полей полярон движется ускоренно, как заряженная частица с инертной эффективной массой m^* , которая может иногда в сотни и более раз превышать массу электрона. Спин полярона равен $1/2$, поэтому ансамбль их подчиняется статистике Ферми – Дирака. Полярон может поглощать и излучать свет при переходе электрона с одного дискретного уровня на другой в поляризационной потенциальной яме. В ряде случаев поляронное поглощение света является доминирующим (например, в металл-аммиачных растворах).

10.11.5. Экситон. В некоторых кристаллах при возбуждении электрона из валентной зоны возможно образование энергетической связи между электроном и «дыркой», возникшей в валентной зоне. В первую очередь такое состояние возникает благодаря кулоновскому притяжению разноименно заряженных электрона и «дырки». Образуется сложный дефект кристаллической решётки, названный экситоном. Как и в случае полярона, электрон экситона оказывается связанным (в случае полярона – поляронной потенциальной ямой, в экситоне – электростатическим полем «дырки»), поэтому его энергетические состояния располагаются в запрещенной зоне (рис. 10.30).

Экситон по своей структуре напоминает водородный атом, роль ядра (положительно заряженного протона) выполняет «дырка». Возбужденные уровни экситона вплотную подходят к дну зоны проводимости. При дополнительном возбуждении экситон может распасться, и тогда его электрон, перейдя в зону проводимости, становится свободным. Именно такой механизм объясняет один из интересных этапов так называемого внутреннего фотоэффекта, когда фототок появляется не во время освещения фотоэлемента светом, а некоторое время спустя. В результате облучения сначала возникают нейтральные экситоны, не участвующие в электропроводности, и только затем, после их распада, образуются свободные носители заряда – электроны в зоне проводимости

сти и «дырки» в валентной. Впервые экситоны экспериментально были обнаружены в 1951 г. в кристалле Cu_2O .

Различают экситоны большого радиуса, когда его размеры превышают период решетки твердого тела (экситоны Ванье – Мотта), и экситоны малого радиуса (экситоны Френкеля), когда электрон и дырка находятся на одном атоме или в пределах одной молекулы, находящейся в узле кристаллической решетки.

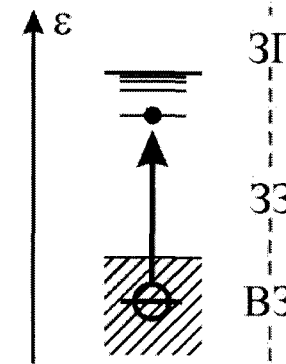


Рис. 10.30. Расположение экситонного уровня в запрещенной зоне.

Эффективную энергию связи E^* и эффективный радиус a^* экситона Ванье – Мотта можно оценить по формуле Бора для атома водорода с учетом того, что эффективные массы электронов проводимости m_e^* и m_h^* отличаются от массы свободного электрона m_e и что кулоновское притяжение электрона и дырки ослаблено в соответствии с диэлектрической проницаемостью ϵ полупроводника, по формулам

$$E^* = \frac{m^* e^4}{2\epsilon^2 \hbar^2} \approx \frac{m^*}{m_e \epsilon^2} \cdot 13,6 \text{ эВ}, \quad (10.163)$$

$$a^* = \frac{\epsilon \hbar^2}{m^* e^4} \approx \frac{m_e \epsilon}{m^*} \cdot 5 \cdot 10^{-9} \text{ см}, \quad (10.164)$$

где $m^* = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$ – приведенная масса экситона, e – заряд электрона. Учет сложной зонной структуры и взаимодействия электронов и дырок с фононами существенно влияет на порядок величин E^* и a^* . Для германия, кремния и полупроводников типа $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^V$ обычно $m^* \sim 0,1 m_e$, $\epsilon \sim 10$ при этом $E^* \sim 10^{-2} \text{ эВ}$ и $a^* = 10^{-6} \text{ см}$. Отсюда видно, что энергия связи экситона Ванье – Мотта во много раз больше межатомных расстояний в кристалле.

Большие значения a^* означают, что в полупроводнике экситон – макроскопическое образование. Эффективная масса, соответствующая движению его как целого равна $M = m_e^* + m_h^*$. Для щёлочно-галогидных кристаллов и кристаллов благородных газов $E^* \sim 1 \text{ эВ}$, $a^* = 10^{-7} - 10^{-8} \text{ см}$; такие экситоны занимают промежуточное положение между экситонами Френкеля и экситонами Ванье – Мотта. Образование экситона сопровождается деформацией элементарной ячейки. Время жизни экситона невелико: электрон и дырка рекомбинируют с излучением фотона за время $\tau \sim 10^{-5} - 10^{-7} \text{ с}$. Кроме того, экситон может погибнуть безызлучательно, например при захвате дефектами решетки.

При малых концентрациях экситоны ведут себя в кристалле подобно газу. При больших концентрациях становится существенным их взаимодействие и возможно образование связанного состояния – экситонной молекулы (биэкситона). При достижении некоторой критической концентрации в полупроводнике происходит «сжижение» электронного газа – образование относительно плотной электронно-дырочной фазы (электронно-дырочных капель), обладающей металлическими свойствами. При этом расстояние между частицами порядка радиуса экситона. Электронно-дырочные капли обладают высокой плотностью при малой средней по объему концентрации экситонов, большой подвижностью в неоднородных полях.

Экситон состоит из двух фермионов, поэтому его можно рассматривать как бозон. Это означает, что в принципе возможна бозе-конденсация экситонов (либо биэкситонов), приводящая к существованию в кристалле потоков энергии, не затухающих в течение времени жизни экситонов. Однако это явление пока не наблюдалось.

10.11.6. Плазмон. Под плазмоном понимается элементарное возбуждение поля плазменных колебаний в том же смысле, в каком фотон – элементарное возбуждение электромагнитного поля или фонон – поля колебаний решетки кристалла. Теория плазменных колебаний электронного газа постоянной плотности (с равномерно распределенным нейтрализующим положительным зарядом) приводит к следующему выражению для частоты ω :

$$\omega^2 = 4\pi n e^2 (1 + \alpha q^2 D^2) / m_e, \quad (10.165)$$

где n – концентрация электронов, e и m_e – заряд и масса электрона, α – численный коэффициент, приблизительно равный единице, q – волновой вектор плазмона, D – дебаевский радиус экранирования. Для невырожденного электронного газа $D = \sqrt{k_B T / 4\pi n e^2}$. При наличии вырождения в этой формуле $k_B T$ следует заменить на $2 / (3\varepsilon_F)$ (ε_F – энергия Ферми). Как видно из (10.165) энергия ε_0 плазмона, длина волны которого $\gg D$, равна

$$\varepsilon_0 = \hbar\omega = \hbar\sqrt{4\pi n e^2 / m_e}. \quad (10.166)$$

Из теории плазменных колебаний следует, что плазмон можно считать квазичастицей при условии $qD \ll 1$. При нарушении этого условия, когда длина волны плазмона становится порядка D или меньше, плазменные волны сильно затухают.

Экспериментально существование плазмонов в твердых телах проявляется при прохождении электронного пучка через тонкие пленки. Энергетический спектр электронов, прошедших через пленку указывает на существование дискретных потерь, кратных некоторой характерной для данного вещества энергии ε_0 (см. рис. 10.31).

Величина ε_0 почти не зависит от начальной энергии электронов, которая в таких экспериментах меняется от 10 до 100 кэВ. Экспериментальные данные показывают, что число электронов, принимающих участие в колебаниях, обычно больше числа электронов проводимости, если в формуле (10.166) считать, что m_e – масса свободного электрона. Для ряда веществ получается хорошее согласие между наблюдаемой энергией ε_0 и энергией плазмона по (10.166), если принять, что в колебаниях принимают участие все валентные электроны.

Такое согласие можно истолковать с помощью следующих качественных соображений. Пусть энергия (10.166) плазмона гораздо больше, чем энергия связанных валентных электронов, но гораздо меньше энергий остовных состояний. Тогда валентные

электроны могут принимать участие в плазменных колебаниях практически как свободные, а электроны остовных уровней связаны настолько сильно, что вовсе не участвуют в колебаниях. Вещества, перечисленные в табл. 10.1, обладают тем свойством, что их валентные электроны связаны гораздо слабее, чем электроны остовных уровней. Для веществ, не обладающих этим свойством (например, для переходных металлов), хорошего согласия, как правило, не наблюдается, а линии резонансных потерь оказывается гораздо более размытыми.

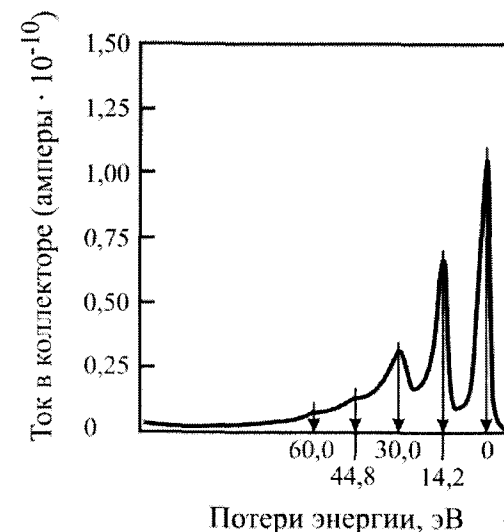


Рис. 10.31. Спектр энергии электронов с первоначальной энергией 45 кэВ после их прохождения через пленку толщиной 15 мкг/см². Правый пик отвечает электронам, не испытавшим потерь энергии. Другие пики с интервалами ~15° эВ соответствуют возбуждению плазмонов.

Таблица 10.1

Сравнение теоретически рассчитанной энергии плазмонов ($\hbar\omega$) с экспериментально определенным значением (ε_0) для твердых тел, в которых валентные электроны слабо связаны, а электроны остовных уровней связаны сильно (Z – число валентных электронов на атом, участвующих в плазменных колебаниях)

Элемент	Be	C	Mg	Al	Si	Ge
Z	2	4	2	3	4	4
$\hbar\omega$, эВ	19	25	11	16	17	16
ε_0 , эВ	19	25	10	15	17	17

10.11.7. Дырка. Если электроны валентной зоны в результате какого-либо физического воздействия получают добавочную энергию, равную или большую ширины запретной зоны, то они способны преодолеть запретную зону и перейти в зону проводимости. При этом в кристаллической решетке образуются дефекты: свободные электроны в зоне проводимости и «дырки» в валентной зоне (рис. 10.32).

Электроны, оказавшиеся в зоне проводимости, имеют возможность при последующем возбуждении, например, во внешнем электрическом поле, прийти в направленное движение, получая дополнительный импульс от внешнего поля. Аналогично и электроны в валентной зоне способны при возбуждении перемещаться по свободным состояниям, по «дыркам». Как уже говорилось выше, вместо движения электронов в валентной зоне удобнее говорить об эквивалентном движении «дырок». Если электроны движутся в

направлении против внешнего поля, то «дырки» перемещаются в противоположную сторону, по полю. «Дырка» ведёт себя, как будто она является частицей, это позволяет приписать ей положительный заряд, ввести эффективную массу и ряд других физических характеристик. И всё же «дырка» – это свободное состояние в валентной зоне. Поэтому «дырка» – это не реальная частица, а квазичастица. Только используя это понятие, можно в дальнейшем объяснить ряд физических явлений, в том числе электропроводность полупроводников.

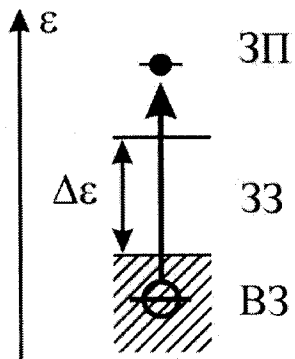


Рис. 10.32. Схема, поясняющая появление свободного электрона в зоне проводимости и дырки в валентной зоне.

10.11.8. Вакансии. Дефектом кристаллической решетки является нарушение ее регулярности (правильности) как при выходе структурной частицы из узла в междоузлие или на поверхность кристалла, так и внедрение в междоузельное пространство или замещение в узле структурной частицы чужеродным атомом или ионом. Свободные узлы кристаллической решетки получили название вакансий. Подобные дефекты (вакансии, междоузельные частицы, собственные или чужеродные) оказывают существенное влияние практически на все свойства твердых тел, на их механические, тепловые, электрические и оптические свойства. Подобные дефекты обладают своими энергетическими состояниями, некоторые из них на зонной схеме попадают в запрещенную зону, где у идеальной кристаллической решетки никаких состояний не может быть. При этом различаются два крайних случая. Если дефектный уровень располагается в запрещенной зоне вблизи ее дна и, притом, на нем нет электрона, то на этот уровень могут перейти электроны валентной зоны и закрепиться на нем. Возникшая в валентной зоне «дырка» может принять участие в электропроводности. Такой дефектный уровень получил название акцепторного, а дефект, его создающий – акцептора (рис. 10.33).

Акцептором может быть замещающая примесь с валентностью, меньшей, чем валентность структурных частиц решетки (например, трехвалентный индий в узле вместо четырехвалентного германия). Но это условие не обязательно, чтобы дефект оказался акцептором. Если же примесный уровень располагается в запрещенной зоне вблизи ее верха и на нем есть электрон, то последний может возбудиться и перейти в зону проводимости. Там этот электрон свободен и может участвовать в электропроводности. Такой дефект (примесный атом или ион) называется донором, а его уровень – донорным (рис. 10.34).

Донором будет пентавалентный мышьяк в решетке четырехвалентного германия. Однако, как и в случае с определением акцептора, примесь и с иной валентностью, чем указано выше, может проявлять донорные свойства. Это зависит как от свойств кристаллической решетки, так и от места расположения примесного уровня в запрещенной зоне. Если же примесный уровень оказывается в области запрещенной зоны или валентной зоны основной решетки, то соответствующая примесь не является ни донором, ни акцеп-

тором. Вероятность перехода электрона из валентной зоны на акцепторный уровень или электрона с донорного уровня в зону проводимости больше вероятности перехода электрона непосредственно из валентной зоны в зону проводимости во столько раз, во сколько значение $\exp(-\Delta\varepsilon'/k_B T)$ больше величины $\exp(-\Delta\varepsilon_g/k_B T)$, где $\Delta\varepsilon'$ – расстояние (в энергетической шкале) от донорного (акцепторного) уровня до дна зоны проводимости (верха валентной зоны). Именно поэтому присутствие донорной или акцепторной примеси в кристалле может существенно изменить свойства этого кристалла.

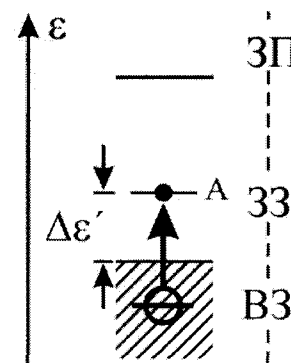


Рис. 10.33. Эффект создания акцепторного уровня.

Донорные и акцепторные уровни являются локальными, они не трансформируются в энергетические зоны. Причиной этого является значительная (по масштабам кристаллической решетки) удаленность одного примесного атома (иона) от другого. Если в одном кубическом сантиметре твердого тела содержится около 10^{23} структурных частиц, то при максимальной концентрации примеси порядка $10^{17}-10^{18}$ см^{-3} атомы ее в среднем удалены друг от друга на сотни и тысячи постоянных решеток. Практически между этими примесными атомами нет взаимодействия, а именно сильное взаимодействие структурных частиц твердого тела приводит к коллективизации энергетических состояний, к образованию энергетических зон.

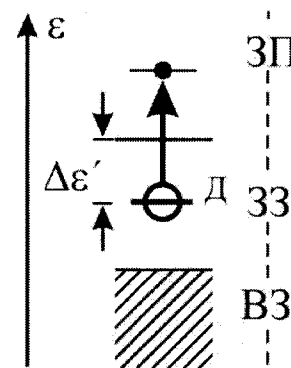


Рис. 10.34. Эффект создания донорного уровня.

Как было указано выше, вакансии в ионных кристаллах обладают эффективными электрическими зарядами (можно провести аналогию с возникновением эффективного заряда у «дырки»). Так галоидная вакансия в щелочно-галоидных кристаллах проявляет себя так, как если бы она имела положительный электрический заряд. Соответственно,

вакансия щелочного металла имеет отрицательный эффективный заряд. Благодаря кулоновскому взаимодействию, разноименные вакансии могут образовать сложный нейтральный дефект, также оказывающий значительное влияние на многие свойства щелочно-галогидных кристаллов. С другой стороны, вакансии иона галоида, также благодаря кулоновскому взаимодействию, может образовать с электроном нейтральный дефект, получивший название F-центра окраски. Это название связано с оптическими свойствами F-центра: при наличии в кристаллической решётке F-центров щелочно-галогидные кристаллы приобретают видимую окраску. Облучая кристалл белым светом, можно его обесцветить: в результате поглощения энергии света электрон F-центра возбуждается и переходит в зону проводимости, F-центр разрушается, кристалл обесцвечивается, возникает электронная проводимость.

10.11.9. Люминесценция в твердых телах. Используя зонную схему, легко объяснить явление люминесценции в твердых телах, заключающуюся в том, что в результате облучения светом, рентгеновскими или гамма-лучами, потоком частиц, при трении, под воздействием электрического поля и т.д. ряд веществ испускает электромагнитное излучение (иногда в видимой части спектра), не будучи нагретыми. Это холодное свечение и названо люминесценцией. Рассмотрим зонную схему явления люминесценции (рис. 10.35).

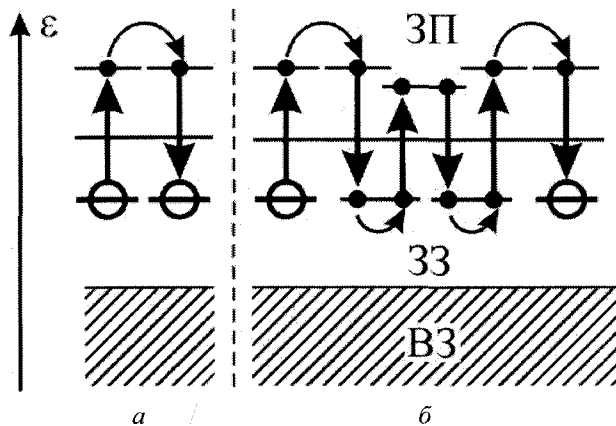


Рис. 10.35. Схема возникновения флуоресценции (а) и люминесценции (б) в твердом теле.

В результате внешнего физического воздействия электрон примеси (рис. 10.35 а) возбуждается и переходит в зону проводимости. Блуждая по кристаллу (на рисунке, перемещаясь в зоне проводимости по направлению стрелки), он может встретить примесь и перейти на её уровень. При этом излучается квант света. Такой процесс обычно завершается за миллиардную долю секунды. Поэтому свечение является кратковременным, т.е. практически прекращается вслед за прекращением внешнего воздействия. Этот случай люминесценции имеет свое название – флуоресценция. Длительная люминесценция (называемая фосфоресценцией) возникает тогда, когда в запрещенной зоне есть дополнительные, дефектные уровни между дном зоны проводимости и уровнем чужеродного атома, называемого в данном явлении активатором (рис. 10.35 б). Электрон чужеродного иона, оказавшись в ЗП, имеет возможность закрепиться на одном из промежуточных уровней (их называют уровнями ловушек). Только в результате взаимодействия с фононами (см. подраздел 10.11.3) такой электрон получает возможность вернуться в зону проводимости, а затем или снова повторится его захват ловушкой, или он перейдет на уровень активатора. В последнем случае рождается квант света.

Длительность всего процесса определяется продолжительностью пребывания электронов на уровнях ловушек.

10.11.10. Возникновение электрентного состояния. Воспользуемся зонной схемой диэлектрика и объясним возникновение электрентного состояния в твердом теле под действием света и сильного внешнего электрического поля. В результате поглощения кванта света электрон из валентной зоны переходит в зону проводимости, а оттуда на один из дополнительных уровней примеси в запрещенной зоне (рис. 10.36 а).

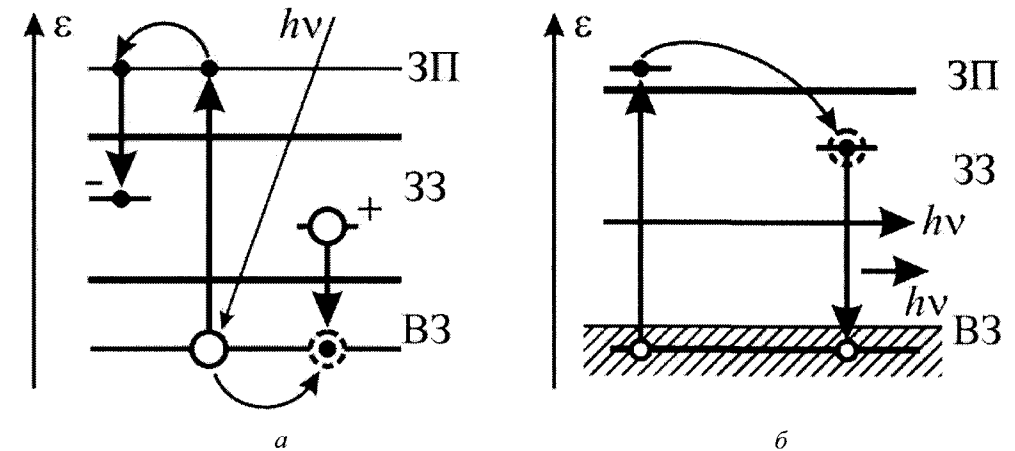


Рис. 10.36. Схема возникновения (а) и разрушения (б) электрентного состояния в твердом теле под действием света и сильного внешнего электрического поля.

Под действием электрического поля электрон, находясь в зоне проводимости, перемещается в кристалле против поля. Одновременно по направлению поля происходит перемещение «дырки» и затем переход её на уровень примеси (рис. 10.36 а), создающей локальное состояние в запрещенной зоне. На противоположных сторонах кристалла возникают нескомпенсированные разноименные электрические заряды. Диэлектрик оказывается в поляризованном состоянии, которое называется электрентным. Благодаря тому, что примесные уровни в запрещенной зоне являются локальными, это состояние может сохраняться долго. Однако при нагреве или при освещении светом электрентное состояние может быть разрушено.

10.11.11. Магنون. Элементарным (простейшим) движением магнитных моментов в магнетиках является спиновая волна, которая, как всякая волна, характеризуется зависимостью частоты ω от волнового вектора \mathbf{k} (законом дисперсии). В сложных магнетиках (кристаллах с несколькими магнитными подрешётками) могут существовать несколько типов спиновых волн; их закон дисперсии существенно зависит от магнитной структуры тела. Спиновая волна – возбуждение, характерное для магнитоупорядоченных сред – ферромагнетиков, антиферромагнетиков, ферримагнетиков, ферми-жидкости (в магнитном поле), в которых нарушение магнитного порядка не локализуется, а распространяется в виде волны.

Спиновые волны допускают наглядную классическую интерпретацию. Рассмотрим цепочку из N атомов в магнитном поле \mathbf{H} (рис. 10.37), расстояния между которыми равны a . Если волновой вектор $\mathbf{k} = 0$, это означает, что все спины синфазно прецессируют вокруг направления поля \mathbf{H} . Частота этой однородной прецессии равна ларморовой частоте ω_0 . При $\mathbf{k} \neq 0$ спины совершают неоднородную прецессию:

прецессии отдельных спинов (1, 2, 3 и т.д.) не находятся в одной фазе, сдвиг фаз между соседними атомами равен $\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}$ (рис. 10.37).

Частота $\omega(\mathbf{k})$ неоднородной прецессии больше частоты однородной прецессии ω_0 . Зная энергию взаимодействия между спинами, можно рассчитать зависимость $\omega(\mathbf{k})$. В ферромагнетиках для длинных спиновых волн ($\mathbf{k} \cdot \mathbf{a} \ll 1$) эта зависимость проста

$$\omega(\mathbf{k}) = \omega_0 + \omega_e (\mathbf{a} \cdot \mathbf{k})^2. \quad (10.167)$$

Как правило, $\omega_e \gg \omega_0$. Частота однородной прецессии ω_0 определяется анизотропией кристалла и приложенным к нему магнитным полем \mathbf{H} : $\omega_0 = g(\beta M + H)$, где g – магнитомеханическое отношение, β – константа анизотропии, M – намагниченность при $T = 0 \text{ K}$. Квантовомеханическое рассмотрение системы взаимодействующих спинов позволяет вычислить законы дисперсии.

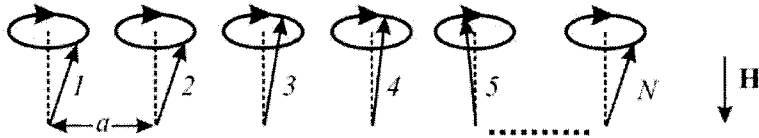


Рис. 10.37. Неоднородная прецессия магнитных моментов вокруг направления внешнего магнитного поля.

Спиновой волне ставят в соответствие квазичастицу, называемую магноном. При $T = 0 \text{ K}$ в магнетиках нет магнонов, с ростом температуры они появляются и число магнонов растет – в ферромагнетиках оно приблизительно пропорционально $T^{3/2}$, а в антиферромагнетиках T^3 . Рост числа магнонов приводит к уменьшению магнитного порядка. Так, благодаря возрастанию числа спиновых волн с ростом температуры уменьшается намагниченность ферромагнетика, причём изменение намагниченности (закон Блоха) $\Delta M(T) \sim T^{3/2}$.

Спиновые волны проявляют себя в тепловых, высокочастотных и других свойствах магнетиков. При неупругом рассеянии нейтронов магнетиками в последних возбуждаются спиновые волны. Рассеяние нейтронов – один из наиболее результативных методов экспериментального определения законов дисперсии спиновых волн.

Спиновые волны в немагнитных металлах – колебания спиновой плотности электронов проводимости, обусловленные обменным взаимодействием между ними. Существование спиновых волн в немагнитных металлах проявляется в некоторых особенностях электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), в частности в селективной прозрачности металлических пластин для электромагнитных волн с частотами, близкими к частоте ЭПР.

Многие свойства магнитоупорядоченных кристаллов – ферромагнетиков, антиферромагнетиков и ферритов (в первую очередь высокочастотные характеристики), а также термодинамические и кинетические свойства) определяются в области низких температур спиновыми волнами, способными распространяться в этих телах и представляющими собой передающиеся от атома к атому колебания атомного магнитного момента. Феноменологическая теория, базирующаяся на уравнениях электромагнитного поля Максвелла и уравнении движения магнитного момента, позволяет исследовать высокочастотные характеристики магнитоупорядоченных кристаллов, в частности

однородный и неоднородный ферромагнитный и антиферромагнитный резонансы, поверхностный импеданс, параметрическое возбуждение спиновых волн, когерентное усиление спиновых волн потоками заряженных частиц). Она позволяет также, с привлечением теории упругости, развить теорию связанных магнитоупругих волн, в частности теорию магнитоакустического резонанса.

Фундаментальной проблемой в микроскопической теории спиновых волн является проблема их квантования, сводящаяся к представлению операторов спина с помощью бозевских операторов рождения и уничтожения магнонов. Микроскопическая теория спиновых волн позволяет исследовать термодинамические и кинетические свойства магнитоупорядоченных кристаллов в области низких температур. При исследовании термодинамических свойств магнитоупорядоченный кристалл можно рассматривать как совокупность идеальных газов магнонов, фононов и электронов проводимости.

Исследование спиновых волн с большими волновыми векторами позволяет получать информацию о таких параметрах материала, как константа обменного взаимодействия, и дает возможность проверять и напрямую сравнивать результаты теоретических расчетов динамических свойств ультратонких магнитных пленок с экспериментом. Спектроскопия энергетических потерь спин-поляризованных электронов может стать незаменимым методом изучения свойств низкоразмерных магнитных структур.

В качестве инструмента для исследований магнитных материалов удобно использовать нейтронные пучки. Как и электроны, нейтроны наделены спином. Если пучок нейтронов направить на магнитный материал, то спины нейтронов будут взаимодействовать со спинами исследуемого материала так же, как два магнетика. После взаимодействия нейтроны отклоняются от прежнего пути, и их исследование позволяет судить о магнитных свойствах изучаемого материала. Более того, так как нейтроны плохо поглощаются большинством веществ, они обычно проникают глубоко в образцы, поэтому с их помощью можно получать информацию о физических свойствах объемного материала. Неупругое рассеяние нейтронов является наиболее информативным методом, позволяющим определить закон дисперсии спиновых волн и оценить время жизни всех типов магнонов. Использование поляризованных нейтронов, кроме того, даёт возможность получить сведения о поляризации. Исследованы спектры сотен магнетиков, в том числе сложных.

Неупругое рассеяние нейтронов не позволяет исследовать спектр спиновых волн при предельно малых квазиволновых векторах \mathbf{k} , так как в этом случае пик неупругого рассеяния накладывается на пик упругого рассеяния. Ферро- и антиферромагнитные резонансы дают возможность измерить значение частот однородной прецессии ω_0 , т. е. щелей $h\nu_0$ в спектре магнонов.

На рис. 10.38 изображена спиновая волна в антиферромагнетике MnF_2 . Сферы меньшего радиуса – это ионы Mn^{2+} , а большего – ионы F^- . Направления спинов (толстые черные стрелки) в вершинах куба и внутри куба противоположны. При спин-волновом возбуждении (намагничивании) спины как бы прецессируют по конусу.

Кристалл MnF_2 , хорошо изученное вещество, принадлежит к антиферромагнетикам. В нем каждый ион Mn^{2+} наделен спином, ориентированным в противоположном направлении по сравнению со спином соседнего иона. Легко вырастить большой высокочистый кристалл этого материала с почти идеальной структурой, свойства которого в физике твердого тела удобно исследовать.

В объемных материалах закон дисперсии спиновых волн можно исследовать с помощью неупругого рассеяния нейтронов (та же ситуация имеет место для фононов). Однако статические и динамические свойства ультратонких магнитных пленок во многих случаях существенно отличаются от свойств объемных материалов, а из-за слабости взаимодействия нейтронов со спиновыми волнами нет возможности использовать

рассеяние нейтронов для изучения спиновых волн в тонких пленках и на поверхности материалов. Конечно, использование нейтронов – не единственная возможность; для исследования длинноволновых спиновых волн в ультратонких пленках успешно применяются оптические и другие методы, однако до последнего времени не существовало экспериментальной методики, позволявшей изучать спиновые волны с большими волновыми векторами в таких структурах. В последнее время для исследования спиновых волн с большими волновыми векторами в пленке кобальта нанометровой толщины была использована спектроскопия потерь энергии электронов.

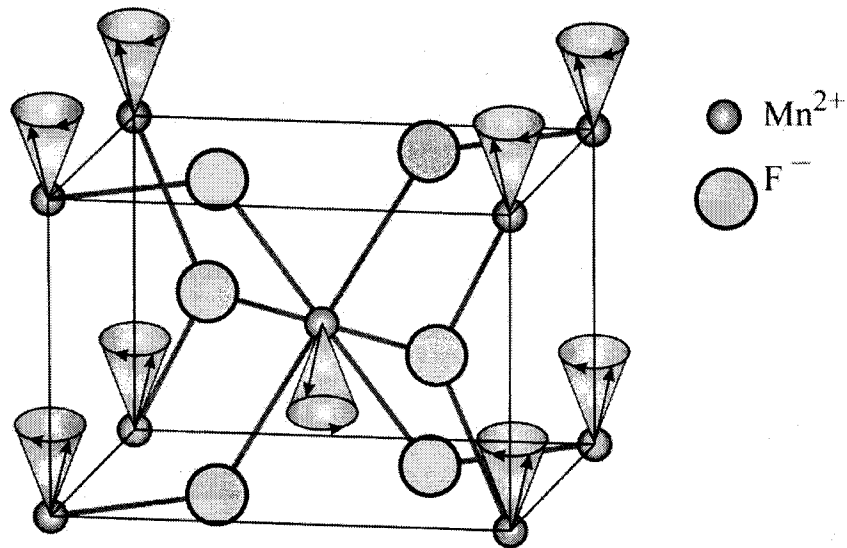


Рис. 10.38. Схематическое изображение спиновой волны в антиферромагнетике MnF_2 .

Спектроскопия потерь энергии электронов – исследование неупругого рассеяния электронов – широко используется для исследования различных электронных возбуждений в твердом теле; при небольших энергиях электронов, когда дебройлевская длина волны электрона порядка десятка ангстрем, спектроскопия потерь энергии наиболее чувствительна к свойствам поверхности твердого тела. В таких условиях использование спектроскопии энергетических потерь спин-поляризованных электронов (когда контролируется не только энергия, но и спиновые состояния рассеянных электронов) позволяет исследовать магнитные свойства приповерхностных слоев вещества и тонких пленок. Высокая чувствительность экспериментальной установки позволяет исследовать закон дисперсии спиновых волн в ультратонкой пленке с помощью этого метода.

Пленка кобальта толщиной 8 монослоев была нанесена на подложку Cu (001) с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии; затем пленка была намагничена вдоль оси [110]. Поток спин-поляризованных электронов генерировался при освещении катода из GaAs циркулярно-поляризованным светом, затем происходила монохроматизация пучка и поток электронов с энергией менее 10 эВ в определенном спиновом состоянии падал на поверхность кристалла (с нанесенной на нее ультратонкой пленкой). Исследователи регистрировали энергетический спектр отраженных электронов (энергетическое разрешение составляло 40 мэВ) при различных ориентациях спина падающих электронов. При рождении магнона энергия электрона изменяется и помимо основного пика в спектре

появляется дополнительный пик, связанный с неупруго рассеявшимися электронами. Поскольку при возбуждении магнона должна изменяться намагниченность образца, интенсивность сигнала зависит от взаимной ориентации спина падающих электронов и магнитного момента пленки. При изменении угла падения пучка электронов на пленку изменяется передаваемый магнону (за счет изменения компоненты импульса электрона в плоскости пленки) импульс и, регистрируя положение пика в спектре потерь энергии, можно, таким образом, вычислить зависимость энергии магнона от волнового вектора (т.е. определять закон дисперсии спиновых волн) (рис. 10.39) вплоть до границы зоны Бриллюэна.

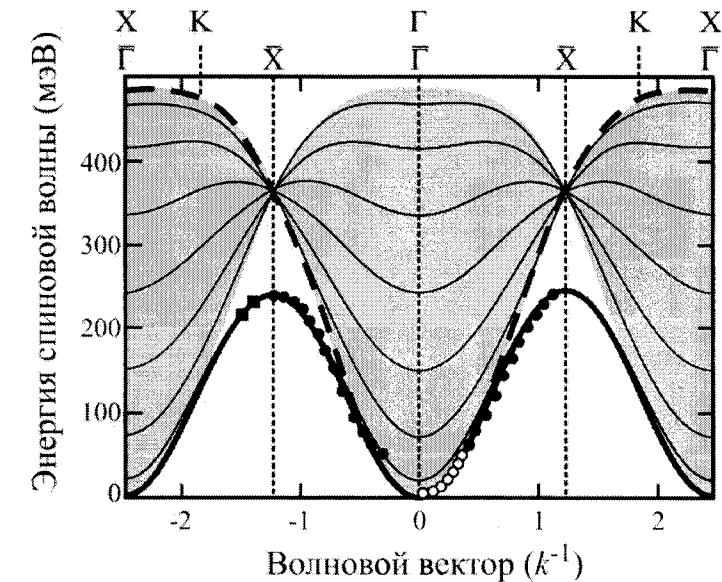


Рис. 10.39. Зависимость энергии спиновой волны от волнового вектора.

ГЛАВА 11

МАГНЕТИЗМ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

11.1. Введение

Явление магнетизма получило название от свойства кусков железной руды – магнетита ($\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$), которые были обнаружены вблизи древнего города Магнезия. Все вещества – изоляторы, полупроводники, металлы, – обладают магнитными свойствами и подразделяются на: ферромагнитные – Fe, Co, Ni, ... (притягиваются к области сильного внешнего магнитного поля); антиферромагнитные – Dy, Ho, Er, MnO, FeO, ... (отталкиваются от области сильного внешнего магнитного поля); парамагнитные – Ti, V, ... (притягиваются к области сильного внешнего магнитного поля, но гораздо слабее, чем ферромагнитные); диамагнитные – Cu, Zn, ... (слабо отталкиваются от полюсов магнитного поля и выталкиваются в область слабого магнитного поля). Магнетизм может быть понят только в рамках квантовой механики. Согласно классическим представлениям магнитный момент системы в термодинамическом равновесии должен быть равен нулю даже во внешнем магнитном поле (теорема Бора – ван Левена). Если бы постоянная Планка \hbar обратилась в нуль, то не было бы науки о магнетизме, и это оказалось бы одной из тех «катастроф», которые затронули бы все явления.

11.2. Общие магнитные характеристики

Магнетизм свободного атома имеет 3 главных источника: спин электронов, которым обладают все электроны; орбитальный момент количества движения (угловой момент) электронов, связанный с их движением вокруг ядра; изменение в орбитальном моменте, индуцированное при наложении внешнего магнитного поля.

Не подтвердившееся представление о неких магнитных зарядах (монополи Дирака не обнаружены до настоящего времени) оказалось, тем не менее, удобной абстракцией. В частности, по аналогии с кулоновским взаимодействием силу f взаимодействия двух магнитных зарядов m_1 и m_2 можно записать в виде

$$f = Km_1m_2/r^2, \quad (11.1)$$

где r – расстояние между зарядами, а K – постоянная, $K=1$ в системе СГС и $K=1/4\pi\mu_0$ в системе СИ, где μ_0 – магнитная постоянная (см. ниже). Напряженность магнитного поля – есть сила, действующая на единичный положительный заряд m_0 :

$$H = m_0/r^2, \quad (11.2)$$

при этом сила, действующая на магнитный заряд m в магнитном поле напряженности \mathbf{H} , равна

$$\mathbf{F} = m\mathbf{H}. \quad (11.3)$$

Магнитный момент диполя определяется выражением

$$\mathbf{p} = m\mathbf{l}, \quad (11.4)$$

где \mathbf{l} – вектор, связывающий точечные магнитные заряды m и $-m$. На магнитный диполь с моментом \mathbf{p} , помещенный в однородное магнитное поле \mathbf{H} , действует момент сил

$$\mathbf{L} = [\mathbf{H} \times \mathbf{p}]. \quad (11.5)$$

На магнитный диполь с моментом \mathbf{p} , помещенный в неоднородное магнитное поле, действует сила

$$\mathbf{F} = \mathbf{p} \cdot \nabla \mathbf{H}. \quad (11.6)$$

Для материалов или сред вводится понятие намагниченности \mathbf{M} как предел отношения магнитного момента \mathbf{p} малого объема к величине этого объема при стремлении последнего к нулю, т.е.

$$\mathbf{M} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\mathbf{p}}{\Delta V}. \quad (11.7)$$

Зависимость между вектором намагниченности \mathbf{M} и вектором напряженности внешнего магнитного поля \mathbf{H} в общем случае очень сложная. Она нелинейная и зависит от предшествующего состояния среды (явление гистерезиса). В изотропных средах, находящихся в слабых магнитных полях,

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}. \quad (11.8)$$

Коэффициент пропорциональности χ между \mathbf{M} и \mathbf{H} называется магнитной восприимчивостью среды. Согласно (11.8) направление векторов \mathbf{M} и \mathbf{H} совпадают. Намагниченность таких веществ не зависит от направления магнитного поля, и они называются изотропными магнетиками (определение магнетиков дано ниже).

В ряде магнитных кристаллов направление векторов \mathbf{M} и \mathbf{H} не совпадают. В таких кристаллах намагниченность зависит от направления поля относительно кристаллографических осей кристалла. Эти вещества получили название анизотропных магнетиков.

При нарушении линейной зависимости между \mathbf{M} и \mathbf{H} вводится понятие дифференциальной восприимчивости

$$\chi = d\mathbf{M}/d\mathbf{H}. \quad (11.9)$$

В общем случае χ – тензор, безразмерная величина. Иногда для удобства вводят восприимчивость, относя величину χ к единице массы или к молю вещества. В последнем случае ее называют молярной восприимчивостью и обозначают через χ_M . Магнитный момент 1 грамма вещества иногда обозначают через σ .

Также вводится понятие магнитной индукции \mathbf{B} , связанной с намагниченностью соотношением

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M} \text{ (СГС)}, \quad (11.10 \text{ а})$$

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \text{ (СИ)}. \quad (11.10 \text{ б})$$

Коэффициент пропорциональности μ между \mathbf{B} и \mathbf{H}

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \quad (11.11)$$

называется магнитной проницаемостью. Из соотношений (11.10 а) и (11.10 б) следует, что для изотропных магнетиков направления векторов \mathbf{M} и \mathbf{H} одинаковы, а для анизотропных – могут различаться.

Из (11.10 а) и (11.10 б) и (11.11) следует

$$\mu = 1 + 4\pi\chi \text{ (СГС)}, \quad \mu = \mu_0(1 + \chi) \text{ (СИ)}. \quad (11.12)$$

Первые два источника магнетизма приводят к возникновению парамагнитной составляющей намагниченности, а третий – к диамагнитной составляющей. В основном состоянии атома водорода (1 s-состояние) орбитальный момент электрона s равен нулю и магнитный момент атома связан главным образом со спином электрона, магнитный момент которого параллелен слабому индуцированному диамагнитному моменту. В состоянии $1s^2$ атома гелия спиновый S и орбитальный L моменты равны нулю и возможен, таким образом, лишь индуцированный момент. У атома с заполненными электронными оболочками спиновый и орбитальный моменты также равны нулю; неравенство их нулю обычно связано с незаполненными электронными оболочками.

Все вещества можно сгруппировать в 5 групп: 1) диамагнетики, 2) парамагнетики, 3) ферромагнетики, 4) ферримагнетики, 5) антиферромагнетики.

Среды, для которых $\chi > 0$ и $\mu > 1$, называются парамагнитными или парамагнетиками. Среды, для которых $\chi < 0$ и $\mu < 1$, называются диамагнитными или диамагнетиками (рис. 11.1). Парамагнетики намагничиваются вдоль магнитного поля, а диамагнетики – противоположно ему. В вакууме $\chi = 0$ и $\mu = 1$.

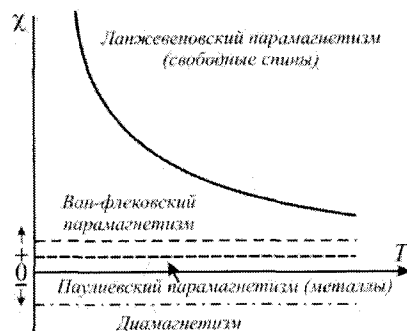


Рис. 11.1. Типичный ход температурной зависимости магнитной восприимчивости диамагнитных и парамагнитных веществ.

Во всех веществах существуют мельчайшие электрические токи, замыкающиеся в пределах каждого атома, молекулы или иона. Эти токи называются молекулярными токами. Если магнетик не намагничен, то он не создает магнитного поля, т.е. магнитные токи расположены в нем беспорядочно, так что создаваемые ими суммарное магнитное поле равно нулю. При намагничивании магнетика расположение молекулярных токов становится частично или полностью упорядоченным, возникает внутреннее магнитное поле, которое можно представить как сумму мельчайших магнитных полей, создаваемых молекулярными токами (рис. 11.2). Магнитное действие индивидуального замкнутого поля характеризуют его магнитным моментом

$$\mathbf{p}_m = I\mathbf{S}\mathbf{n}, \quad (11.13)$$

где I – сила тока, S – площадь, охватываемая током, \mathbf{n} – единичный вектор нормали к плоскости витка с током (рис. 11.3).

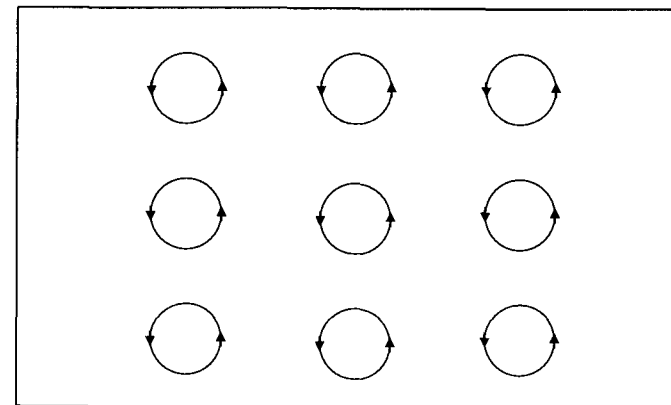


Рис. 11.2. Внутреннее поле как сумма упорядоченных магнитных токов.

Материалы или среды, способные намагничиваться в магнитном поле, называются магнетиками. К магнетикам относятся парамагнетики, диамагнетики и ферромагнетики. Ферромагнетиками называются среды, в которых собственное магнитное поле значительно превосходит (в 10^2 – 10^3 раз) вызывающее его внешнее магнитное поле. Собственным или внутренним магнитным полем среды называют магнитное поле, создаваемое ее молекулами, атомами или ионами.

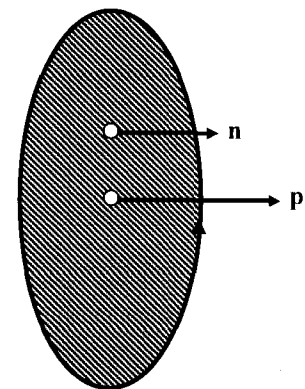


Рис. 11.3. Магнитный момент замкнутого кругового тока.

С магнитными моментами ядер связано явление ядерного парамагнетизма. Магнитные моменты ядер в тысячу раз меньше магнитного момента электрона.

11.3. Система единиц, применяемая в теории магнетизма

Единицей магнитного момента \mathbf{p}_m в системе СИ, согласно (11.13), является ампер·квадратный метр:

$$[\mathbf{p}_m] = \text{А} \cdot \text{м}^2, \quad (11.14)$$

а в качестве единиц напряженности магнитного поля \mathbf{H} и магнитной индукции \mathbf{B} используют:

$$[H] = \frac{A}{m}, \quad [B] = \text{Тл}. \quad (11.15)$$

Тесла (Тл) есть магнитная индукция \mathbf{B} такого однородного магнитного поля, при котором на 1 м длины прямого проводника, перпендикулярного вектору \mathbf{B} , с током в 1 А действует сила в 1 Ньютон (Н):

$$1 \text{ Тл} = \frac{H}{A \cdot m} = \frac{H \cdot c}{\text{Кл} \cdot m} = \frac{\text{кг}}{A \cdot c^2} = \frac{\text{Вб}}{m^2}. \quad (11.16)$$

Магнитная постоянная μ_0 в системе СИ измеряется в Генри на метр (Гн/м). Она равна

$$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Гн/м} = 1,2566 \cdot 10^{-6} \text{ Гн/м} \quad (11.17)$$

и не имеет физического смысла.

В физической литературе при изучении магнитных явлений часто используют систему единиц Гаусса. Она построена из трех основных единиц системы СГС (сантиметр, грамм, секунда) и дополнена единицами электрических и магнитных величин. Единицы электрических величин (заряд (q), напряженность электрического поля (E), электрический потенциал (φ), сила электрического тока (I), сопротивление проводника (R) и др.) совпадают с единицами СГСЭ, а магнитных величин (напряженность (H) и индукция магнитного поля (B), магнитный момент (p) и др.) – с единицами СГСМ. В системе СГСМ индукция \mathbf{B} магнитного поля измеряется в гауссах (Гс):

$$1 \text{ Гс} = 1 \frac{\text{дин} \cdot \text{с}}{\text{см} \cdot q(\text{СГСМ})} = 1 \frac{\text{г}}{\text{с} \cdot q(\text{СГСМ})} = 1 \frac{\text{г} \cdot \text{см}}{\text{с}^2 \cdot q(\text{СГСЭ})} = 1 \frac{\text{г}^{1/2}}{\text{см}^{1/2} \cdot \text{с}}. \quad (11.18)$$

Единицей напряженности \mathbf{H} в системе СГСМ является Эрстед (Э):

$$1 \text{ Э} = 1 \text{ см}^{-1/2} \cdot \text{г}^{1/2} \cdot \text{с}^{-1} = 1 \frac{\text{дин}}{\text{см} \cdot q(\text{СГСМ})}. \quad (11.19)$$

Таким образом, в системе единиц Гаусса:

$$[H] = \text{Э}, \quad [B] = \text{Гс}. \quad (11.20)$$

Единицы напряженности \mathbf{H} и магнитной индукции \mathbf{B} в системе СИ и системе Гаусса связаны между собой соотношениями

$$1 \frac{A}{m} = 4\pi \cdot 10^{-3} \text{ Э}, \quad 1 \text{ Тл} = 10^4 \text{ Гс}. \quad (11.21)$$

Максимальное поле, достигнутое в лабораторных условиях, составляет 110 Тл, обычное поле в сверхпроводящих катушках – 10 Тл, магнитное поле Земли – $\sim 50 \text{ мкТл} = 0,5 \text{ Гс}$. Типичное поле электромагнита с Fe-сердечником – $\sim 1 \text{ Тл}$.

Восприимчивость χ диамагнетиков, парамагнетиков, ферромагнетиков и ферримагнетиков составляет:
 диамагнетики (в единицах 10^{-5}): Cu = -1,0, Zn = -1,4, Au = -3,6, Hg = -3,2, H₂O = -0,9;
 парамагнетики (в единицах 10^{-5}): Li = +4,4, Na = +0,62, Al = +2,2, V = +38, Pd = +79,
 Nd = +34, воздух = +36 $\cdot 10^{-3}$;

ферромагнетики: Fe = $1,4 \cdot 10^6$, Co $\approx 10^3$, Ni $\approx 10^6$; 3,5 % Si + Fe = $7 \cdot 10^4$ (трансформаторное железо) и $\chi = 3,8 \cdot 10^6$ (монокристаллы железа);

ферримагнетики – Fe₃O₄ = 110;

ферриты = 5000.

11.4. Дифференциальные характеристики магнетизма

Энергия магнита с магнитным моментом \mathbf{p} , составляющим угол θ с направлением приложенного магнитного поля \mathbf{H} , равна

$$E = -\mathbf{pH} = -pH \cos \theta. \quad (11.22)$$

Намагниченность, т.е. магнитный момент единицы объема $\mathbf{M}(\mathbf{H})$, при $T = 0 \text{ К}$

$$\mathbf{M}_0(\mathbf{H}) = -\frac{1}{V} \frac{\partial E_0(\mathbf{H})}{\partial \mathbf{H}}, \quad (11.23)$$

где $E_0(\mathbf{H})$ – энергия основного состояния при $\mathbf{H} \neq 0$. В термодинамическом равновесии необходимо усреднить парциальные намагниченности $\mathbf{M}_n(\mathbf{H})$

$$\mathbf{M}(\mathbf{H}, T) = \frac{\sum_n \mathbf{M}_n(\mathbf{H}) \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)}, \quad (11.24)$$

$$\text{где } \mathbf{M}_n(\mathbf{H}) = -\frac{1}{V} \frac{\partial E_n(\mathbf{H})}{\partial \mathbf{H}}.$$

Формулу (11.24) можно также записать в виде соотношения

$$\mathbf{M}(\mathbf{H}, T) = -\frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial \mathbf{H}}, \quad (11.25)$$

где F – свободная энергия системы в магнитном поле, определенная фундаментальной формулой статистической механики (см. главу 8)

$$\exp\left(-\frac{F}{k_B T}\right) = \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right). \quad (11.26)$$

Для дифференциальной восприимчивости можно также ввести соотношение

$$\chi = \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial \mathbf{H}} = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 F}{\partial \mathbf{H}^2}. \quad (11.27)$$

Функция $\mathbf{M}(\mathbf{H})$ – линейна в широком диапазоне небольших напряженностей магнитного поля. Намагниченность можно измерить, найдя силу f , с которой неоднородное поле действует на образец

$$f = -\frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial x} = -\frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial \mathbf{H}} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial x} = \frac{V}{V} M \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial x} = M \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial x}. \quad (11.28)$$

11.5. Гамильтониан взаимодействия атомов и молекул с магнитным полем, расщепление уровней

В однородном магнитном поле гамильтониан системы изменяется следующим образом.

1. Импульс представляется в виде

$$\mathbf{p}_i \rightarrow \mathbf{p}_i + e/c \mathbf{A}(\mathbf{r}_i), \quad (11.29)$$

где \mathbf{A} – векторный потенциал, который равен

$$\mathbf{A} = -1/2[\mathbf{r} \times \mathbf{H}], \quad (11.30)$$

так что

$$\text{rot } \mathbf{A} \equiv [\nabla \mathbf{A}] = \mathbf{H} \quad \text{и} \quad \text{div } \mathbf{A} \equiv \nabla \mathbf{A} = 0. \quad (11.31)$$

2. В гамильтониан \hat{H} должна быть включена поправка, учитывающая энергию взаимодействия поля со спином

$$\Delta H = g_0 \mu_B \mathbf{H} \mathbf{S}, \quad (11.32 a)$$

где \mathbf{S} – спиновый механический момент многоэлектронной системы (атома или молекулы). Если магнитное поле, как обычно, направлено вдоль оси z , то выражение (11.32 a) удобно переписать в виде

$$\Delta H = g_0 \mu_B H S_z \quad (11.32 б)$$

где $S_z = \sum_i s_z^i$ – z -проекция спинового механического момента многоэлектронной системы, представленная в виде суммы z -проекций спиновых механических моментов отдельных электронов, $\mu_B = e\hbar/2m_e c = 0,927 \cdot 10^{-20}$ эрг/Гс = $0,579 \cdot 10^{-8}$ эВ/Гс – магнетон Бора, g_0 – электронный g -фактор $g_0 = 2[1 + \alpha/2\pi + O(\alpha^2) + \dots] = 2,0023$, $\alpha = e^2/\hbar c \approx 1/137$ – константа сверхтонкого расщепления. Обычно полагают $g_0 \approx 2$.

В соответствии с (11.29) оператор кинетической энергии равен

$$\hat{T} = \frac{1}{2m_e} \sum_i \left[\mathbf{p}_i + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \right]^2 = \frac{1}{2m_e} \sum_i \left(\mathbf{p}_i - \frac{e}{2c} [\mathbf{r}_i \times \mathbf{H}] \right)^2 \quad (11.33)$$

Формулу (11.33) можно представить в виде

$$\hat{T} = \hat{T}_0 + \mu_B \mathbf{L} \mathbf{B} + (e^2/8m_e c^2) B^2 \sum_i (x_i^2 + y_i^2), \quad (11.34)$$

где \hat{T}_0 – оператор кинетической энергии в отсутствие поля, \mathbf{L} – суммарный орбитальный (механический) момент электронов:

$$\hbar \mathbf{L} = \sum_i [\mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i]. \quad (11.35)$$

В формуле (11.34) x_i и y_i – координаты i -го электрона относительно оси z , проходящей через ядро атома параллельно полю. Учитывая (11.34), получаем, что зависимость

поправки (11.32) от магнитного поля определяется следующими членами в гамильтониане:

$$\Delta H = \mu_B \left((\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) \mathbf{B} + (e^2/8m_e c^2) B^2 \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \right). \quad (11.36)$$

Изменение энергии (11.36) от введения в гамильтониан поправки, учитывающей энергию взаимодействия поля со спином, оказывается малым по сравнению с энергией атомных возбуждений, поэтому для ее вычисления можно применить теорию возмущений. Поскольку восприимчивость $\chi = \frac{\partial^2 F}{\partial B^2}$, то необходимо учесть члены до 2-го порядка по B включительно:

$$E_n \rightarrow E_n + \Delta E_n; \quad \Delta E_n = \langle n | \Delta H | n \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | \Delta H | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}}, \quad (11.37)$$

где использованы обозначения Дирака $\langle n | \Delta H | n \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(\mathbf{r}) |\Delta H| \psi(\mathbf{r}) dV$.

Подставляя (11.36) в (11.37) и учитывая только линейные и квадратичные члены по H , получаем:

$$\Delta E_n = \mu_B \mathbf{H} \langle n | \mathbf{L} + g_0 \mathbf{S} | n \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | \mu_B \mathbf{H} (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}} + (e^2/8m_e c^2) H^2 \left\langle n \left| \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \right| n \right\rangle. \quad (11.38)$$

Выражение (11.38) лежит в основе теоретического описания восприимчивости отдельных атомов, ионов и молекул. На нем базируется также теория восприимчивости ионных и молекулярных кристаллов, т.е. тех твердых тел, которые могут быть представлены как совокупность слабо деформированных свободных атомов или ионов. В этих случаях восприимчивость вычисляется посредством суммирования вкладов от отдельных атомов или ионов.

Линейный член по H в (11.38) почти всегда доминирует, даже при очень сильных полях ($\sim 10^4$ Гс), если, конечно, он не обращается в нуль. В этом случае $\langle n | \mathbf{L}_z + g_0 \mathbf{S}_z | n \rangle \sim 1$ и тогда

$$\mu_B \mathbf{H} \langle n | \mathbf{L} + g_0 \mathbf{S} | n \rangle = O(\mu_B H) \sim \hbar \left(\frac{eH}{2m_e c} \right) \sim \hbar \omega_c, \quad (11.39)$$

где $\omega_c = \frac{eH}{2m_e c}$ – ларморова частота прецессии. При $H \sim 10^4$ Гс эта величина $\sim 10^4$ эВ, т.е.,

в соответствии с ранее сказанным о малости магнитных сдвигов, значительно ниже тепловой энергии (при комнатной температуре она равна 25 мэВ) и, тем более, энергии возбуждения атомных уровней и энергий межзонных переходов, которые по порядку величины составляют несколько эВ.

Рассмотрим третий член в (11.38), который содержит интеграл $\left\langle n \left| \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \right| n \right\rangle$.

Сумму $x_i^2 + y_i^2$ представим как площадь круга радиуса ρ_i , ограниченного окружностью орбиты электрона с центром на ядре атома. Среднее значение квадрата радиуса можно выразить через средние значения $\langle x_i \rangle$ и $\langle y_i \rangle$, т.е. $\langle \rho_i^2 \rangle = \langle x_i^2 \rangle + \langle y_i^2 \rangle$. Для оценки среднего значения этого интеграла положим $\rho = a_0$, где a_0 – первый борковский радиус (см. главу 3), который равен $\frac{\hbar^2}{m_e e^2}$. Тогда имеем:

$$\begin{aligned} (e^2/8m_e c^2) H^2 \left\langle n \left| \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \right| n \right\rangle &= O \left[\frac{e^2 H^2}{8m_e c^2} \pi a_0^2 \right] \approx \\ &\approx \frac{\pi}{2} \left(\frac{eH}{2m_e c} \right)^2 m_e a_0 \sim \frac{\pi}{2} \omega_c^2 \frac{m_e \hbar^2}{m_e e^2} a_0 \sim \frac{\pi}{2} \hbar \omega_c \left(\hbar \omega_c / (e^2/a_0) \right). \end{aligned} \quad (11.40)$$

Поскольку $e^2/a_0 \approx 27$ эВ, то (11.40) меньше (11.39) в $\sim 10^5$ раз, даже в сильных полях $\sim 10^4$ Гс.

Можно показать, что второй член в (11.38) также меньше первого. Их отношение – величина порядка $\hbar \omega_c / \Delta$, где $\Delta = \min |E_n - E_{n'}|$ – типичная энергия атомного возбуждения. В большинстве случаев Δ достаточно велика, чтобы отношение $\hbar \omega_c / \Delta$ можно было считать весьма малым.

11.6. Диамагнетизм

11.6.1. Ларморовский диамагнетизм атомов с полностью заполненными внутренними оболочками. У ионов с полностью заполненными оболочками (например, F^- , Li^+ ...) спиновый S , орбитальный L и полный J механические моменты равны нулю. Следовательно, изменение энергии основного состояния под действием поля, определяется только 3-м членом в (11.38):

$$\Delta E_0 = \left(\frac{e^2}{8m_e c^2} \right) H^2 \left\langle 0 \left| \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \right| 0 \right\rangle = \frac{e^2 H^2}{12m_e c^2} \left\langle 0 \left| \sum_i r_i^2 \right| 0 \right\rangle. \quad (11.41)$$

Если при термодинамическом равновесии вероятность обнаружить ион в каком-либо состоянии, отличном от основного, пренебрежимо мала (это условие выполняется практически при всех не очень высоких температурах), то восприимчивость твердого тела, состоящего из N атомов или ионов, определяется выражением

$$\chi = -\frac{N}{V} \frac{\partial^2 \Delta E_0}{\partial H^2} = -\frac{e^2}{6m_e c^2} \frac{N}{V} \left\langle 0 \left| \sum_i r_i^2 \right| 0 \right\rangle. \quad (11.42)$$

Это формула Ланжевена для так называемого ларморовского диамагнетизма. Величины χ для некоторых атомов инертных газов и ионов щелочно-галогидных соединений приведены в табл. 11.1.

Таблица 11.1
Молярные восприимчивости атомов (в единицах 10^{-6} см³/моль) и ионов щелочно-галогидных соединений

	He	-1,9	Li ⁺	-0,7
F ⁻	Ne	-7,2	Na ⁺	-6,1
Cl ⁻	Ar	-19,4	K ⁺	-14,6
Br ⁻	Kr	-28,0	Rb ⁺	-22,0
I ⁻	Xe	-43,0	Cs ⁺	-35,1

Диамагнетизм – универсальное свойство, присущее всем веществам. Ларморовский диамагнетизм ассоциируется со стремлением электрических зарядов экранировать внутренний объем тела от воздействия внешнего магнитного поля, аналогично закону Ленца (наведенный ток препятствует изменению электрического потока через контур). В создании диамагнитного момента участвуют все электроны атома, а также свободные носители. Поэтому матричный элемент в (11.42) нормируют на полное число электронов Z

$$\langle r^2 \rangle = \langle 0 \left| \sum_i r_i^2 \right| 0 \rangle / Z, \quad (11.43)$$

а χ приводят, как в табл. 11.1, в молекулярных единицах. Таким образом

$$\chi_M = -ZN_A e^2 / (6m_e c^2) \langle r^2 \rangle = -0,79 \cdot Z \cdot 10^{-6} \langle (r/a_0)^2 \rangle \text{ см}^3/\text{моль}, \quad (11.44)$$

где N_A – число Авогадро. Отсюда следует, что $\chi^{mol} \sim 10^{-5}$, т.е. $M \ll H$, в соответствии с приводимыми ранее оценками и данными табл. 11.1. На квазиклассическом языке диамагнетизм атомов и молекул описывают, используя теорему Лармора: в магнитном поле движение электронов вокруг ядра в первом приближении по напряженности магнитного поля, то же, что и без магнитного поля, за исключением прецессии электронов с угловой частотой

$$\omega = \frac{eH}{2m_e c} \text{ (СГС)}, \quad \omega = \frac{eH}{2m_e} \text{ (СИ)}. \quad (11.45)$$

Если средний ток электронов, вращающихся вокруг ядра без наложения внешнего магнитного поля, равен нулю, то при его наложении возникает отличный от нуля ток вокруг ядра. Ток эквивалентен магнитному моменту, направленному против прикладываемого поля. Предполагается, что ларморовская частота намного меньше частоты исходного движения электрона в центральном поле ядра. Ларморовская прецессия Z электронов эквивалентна электрическому току, выражение для которого (в электромагнитных единицах) имеет вид

$$I = (\text{заряд}) \cdot (\text{число оборотов в единицах времени}) = (-Ze) \left(\frac{1}{2\pi} \frac{eH}{2m_e c} \right) \text{ (СГС)}. \quad (11.46)$$

Согласно (11.44) магнитный момент \mathbf{p} контура с током равен произведению силы тока на площадь контура. Если контур круговой (с радиусом ρ), то для p имеем:

$$p = -\frac{Ze^2 H}{4m_e c^2} / \langle \rho^2 \rangle \quad (\text{СГС}) \quad p = -\frac{Ze^2 H}{4m_e c} / \langle \rho^2 \rangle \quad (\text{СИ}), \quad (11.47)$$

где $\langle \rho^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle$ – средний квадрат расстояния электронов от оси z , проходящей через ядро параллельно полю. Средний квадрат расстояния электронов от ядра равен $\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle$. Если распределение электронной плотности вокруг ядра сферически симметрично, то $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle$ и $\langle r^2 \rangle = 3 \langle \rho \rangle / 2$. Полагая, что число атомов на единицу объема равно N , для диамагнитной восприимчивости единицы объема получаем:

$$\chi = \frac{Np}{H} = -\frac{NZe^2}{6m_e c^2} \langle r^2 \rangle \quad (\text{СГС}), \quad (11.48)$$

$$\chi = \frac{\mu_0 Np}{H} = -\frac{\mu_0 NZe^2}{6m_e} \langle r^2 \rangle \quad (\text{СИ}),$$

что совпадает с (11.44).

Таким образом, задача вычисления диамагнитной восприимчивости изолированного атома сводится к расчету величины $\langle r^2 \rangle$ для распределения электронов в атоме. Само распределение может быть вычислено из квантовохимических соображений.

11.6.2. Ларморовский диамагнетизм молекул. При выводе формулы Лармора предполагалось, что направление поля совпадает с осью симметрии системы. Для большинства молекул это условие не выполняется и поэтому необходимо воспользоваться общей теорией ван Флека.

В случае многоатомных молекул, у которых спиновое квантовое число равно нулю, а таких молекул подавляющее большинство, в рамках теории ван Флека для полной молярной восприимчивости получено выражение

$$\chi_M = -\frac{N_0 e^2}{6m_e c} \sum_i \langle r^2 \rangle + 2N_A \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle n | L_z | 0 \rangle|^2}{E_n - E_0}, \quad (11.49)$$

где $\langle n | L_z | 0 \rangle$ – матричный элемент z -компоненты орбитального момента для основного $|0\rangle$ и возбужденного $|n\rangle$ состояний, $E_n - E_0$ – разность энергий этих состояний. Вещество является диамагнитным или парамагнитным в зависимости от того, какой из членов в правой части (11.49) преобладает. О втором члене в (11.49) принято говорить как о ван-флековском парамагнетизме. Для основного состояния молекулы водорода H_2 расчеты по формуле (11.49) дали следующие результаты: $\chi_M = -4,71 \cdot 10^{-6} + -0,51 \cdot 10^{-6} = -4,20 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$. Экспериментальное значение колеблется в пределах от $-3,90 \cdot 10^{-6}$ до $-4,00 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$.

11.7. Парамагнетизм

Электронный парамагнетизм (положительный вклад в χ , $\chi \sim 10^{-3} - 10^{-2}$) обнаруживается в следующих системах:

1. В атомах, молекулах и в дефектах решетки, обладающих нечетным числом электронов, и следовательно, ненулевым полным спиновым моментом. Примеры:

свободные атомы Na, молекула NO в газовой фазе, F -центры в кристаллах галогенидов щелочных металлов.

2. В свободных атомах и ионах с частично заполненными внутренними оболочками: переходных элементах; ионах, изоэлектронных с переходными элементами; атомах редкоземельных элементов и актиноидах. Примеры: Mn^{2+} , Gd^{3+} , U^{4+} . Парамагнетизм проявляется во многих из этих атомов даже в том случае, когда они внедрены в решетку, но величина восприимчивости при этом изменяется.
3. В некоторых соединениях с четным числом электронов, включая молекулярный кислород и органические бирадикалы, когда имеются несколько неспаренных электронов.
4. Во многих металлах.

11.7.1. Парамагнетизм ван Флека. Полный угловой момент $\mathbf{J} = 0$. Это имеет место, например, в случае заполнения оболочки на один электрон меньше, чем наполовину заполненная ($\mathbf{L} = \mathbf{l}$, $\mathbf{S} = 2l \cdot 1/2 = \mathbf{l}$, $\mathbf{J} = |\mathbf{L} - \mathbf{S}| = 0$). Основное состояние не вырождено (кратность $2J + 1 = 1$). Линейный член в (11.38) обращается в нуль ($\mathbf{J} = 0$), как и в случае заполненной оболочки. Однако, в отличие от этого, 2-й член в (11.38) не должен обращаться в нуль, т.е. в этом случае (11.38) имеет вид

$$\Delta E_0 = -\frac{e^2}{8m_e c^2} H^2 \langle 0 | (x_i^2 + y_i^2) | 0 \rangle - \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \mu_B \mathbf{H} (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) | n \rangle^2}{E_n - E_0}. \quad (11.50)$$

При этом

$$\chi = -\frac{N}{V} \frac{\partial^2 \Delta E_0}{\partial H^2} = -\frac{N}{V} \left\{ \frac{e^2}{4m_e c^2} \langle 0 | (x_i^2 + y_i^2) | 0 \rangle - 2\mu_B^2 \sum_n \frac{\langle 0 | L_z + g_0 S_z | n \rangle^2}{E_n - E_0} \right\}. \quad (11.51)$$

Выше было показано, что первый член соответствует диамагнитной восприимчивости, а второй член имеет противоположный знак, так как $E_n > E_0$. Таким образом, этот член способствует ориентации магнитных моментов параллельно полю. Такое поведение соответствует парамагнетизму, в данном случае – парамагнетизму ван Флека. Этот вклад существенен при условии, что в термодинамическом равновесии вероятность всех состояний, кроме основного, мала, и, следовательно, условие ван-флековского парамагнетизма будет иметь вид

$$\Delta = E_n - E_0 \gg k_B T. \quad (11.52)$$

В противном случае ближайшие по энергии мультиполи $\mathbf{J} \neq 0$ будут давать вклад и описание усложняется.

Парамагнетизм ван Флека связан с возможностью перехода из возбужденных (деформированных, поляризованных) состояний в основное состояние системы слабозбужденных атомов и молекул, у которых оболочки не обладают сферической симметрией. Вещества, содержащие парамагнитные ионы с синглетным основным состоянием, называются поляризацитами или ван-флековскими парамагнетиками.

Примеры: соединения, содержащие ионы Eu^{3+} или Sm^{3+} , для которых $E_1 - E_0 \approx 300 \text{ см}^{-1}$ (0,04 эВ), поэтому $\chi_{para}^{VV} = \text{const}(T)$ при $T < 110 \text{ К}$ и $\chi_{para}^{VV} \approx 10^{-2}$ (VV сокращение от Van Vleck).

11.7.2. Парамагнетизм ионов с $\mathbf{J} \neq 0$. Рассмотрим атом с оболочкой $\mathbf{J} \neq 0$. В этом случае первый член в (11.38) $\mu_B \mathbf{H} \langle n | \mathbf{L} + g_0 \mathbf{S} | n \rangle$ не обращается в нуль и дает вклад настолько большой, что всеми остальными можно пренебречь. При этом основное состояние в

нулевом поле $(2J+1)$ -кратно вырождено, и задача состоит в вычислении и последующей диагонализации $(2J+1)$ -мерной квадратной матрицы с элементами

$$\langle JLSJ_z | (\tilde{L}_z + g_0 \tilde{S}_z) | JLSJ'_z \rangle; J_z, J'_z = -J, \dots, J, \quad (11.53)$$

где $\langle JLSJ_z | = \psi_{JLSJ_z}$.

Решение задачи упрощается, если использовать так званую теорему Вигнера–Экарта, согласно которой матричные элементы любого векторного оператора в $(2J+1)$ -мерном пространстве собственных функций операторов \hat{J}^2 и \hat{J}_z при заданном значении квантового числа J пропорциональны матричным элементам оператора \hat{J} . Отсюда:

$$\langle JLSJ_z | \mathbf{L} + g_0 \mathbf{S} | JLSJ'_z \rangle = g(JLS) \langle JLSJ_z | \hat{J} | JLSJ'_z \rangle. \quad (11.54)$$

Важное свойство этого результата заключается в том, что коэффициент пропорциональности $g(JLS)$ не зависит от J_z и J'_z . В частности, поскольку матричные элементы оператора \hat{J}_z имеют вид

$$\langle JLSJ_z | \hat{J}_z | JLSJ'_z \rangle = J_z \delta_{J_z, J'_z}, \quad (11.55)$$

то

$$\langle JLSJ_z | \tilde{L}_z + g_0 \tilde{S}_z | JLSJ'_z \rangle = g(JLS) J_z \delta_{J_z, J'_z}. \quad (11.56)$$

Таким образом, задача на собственные значения оказывается решенной, т.е. для состояний с определенным значением J_z -матрица уже диагональна, и, следовательно, $(2J+1)$ -кратно вырожденное основное состояние расщепляется на состояния с определенными значениями J_z , которые разделены одинаковыми энергетическими интервалами, равными $g(JLS)\mu_B H$. Фактор $g(JLS)$ называется g -фактором Ланде. Он равен

$$g(JLS) = (g_0 + 1)/2 - (g_0 - 1)[L(L+1) - S(S+1)] / (2J(J+1)), \quad (11.57)$$

или, полагая ($g_0 = 2$),

$$g(JLS) = 3/2 + [(S(S+1) - L(L+1)) / (2J(J+1))]. \quad (11.58)$$

Формула (11.45) имеет эквивалентное операторное представление

$$\langle JLSJ_z | \tilde{\mathbf{L}} + g_0 \tilde{\mathbf{S}} | JLSJ'_z \rangle = \langle JLSJ_z | g(LSJ) \hat{\mathbf{J}} | JLSJ'_z \rangle, \quad (11.59)$$

где оператор

$$\tilde{\mathbf{L}} + g_0 \tilde{\mathbf{S}} = g(LSJ) \hat{\mathbf{J}}. \quad (11.60)$$

Отметим, что это соотношение справедливо только в пределах $(2J+1)$ -мерного множества состояний, образующих вырожденное основное состояние атома в отсутствие поля. Соотношение (11.60) имеет смысл только для матричных элементов перехода между состояниями с одинаковыми J, L, S . Если расстояние между основным и первым возбужденным мультиплетом велико по сравнению с $k_B T$ (что бывает часто), то заметный вклад в свободную энергию вносят только $2J+1$ состояний мультиплета основного состояния. В

этом (и только в этом) случае можно считать, исходя из (11.60), что первый член в (11.38) отражает взаимодействие типа $(-\mathbf{pH})$ магнитного момента, пропорционального полному угловому моменту иона, с полем, причем

$$\mathbf{p} = -g(JLS)\mu_B \mathbf{J}. \quad (11.61)$$

Из-за того, что в отсутствие поля основное состояние вырождено, ни в коем случае нельзя вычислять восприимчивость, приравнивая нулю вторую производную свободной энергии основного состояния, поскольку при $H \rightarrow 0$, расщепление будет мало по сравнению с $k_B T$. Поэтому, чтобы найти восприимчивость, нужно провести дополнительный статистический анализ.

11.7.3. Закон Кюри–Бриллюэна. Если вероятность теплового возбуждения имеет заметную величину только для наиболее низких состояний (для $2J+1$ расщепленных магнитным полем уровней основного состояния), то свободная энергия (11.26)

$\left(\exp\left(-\frac{F}{k_B T}\right) = \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \right)$ определяется выражением

$$\exp(-\beta F) = \sum_{J_z=-J}^J \exp(-\beta \gamma H J_z), \quad (11.62)$$

где $\gamma = g(JLS)\mu_B$, $\beta = 1/k_B T$.

Геометрическая прогрессия в (11.62) суммируется, что дает

$$\exp(-\beta F) = \frac{\exp[\beta \gamma H (J+1/2)] - \exp[-\beta \gamma H (J+1/2)]}{\exp(\beta \gamma H J/2) - \exp(-\beta \gamma H J/2)}. \quad (11.63)$$

Отсюда получаем, что намагниченность равна

$$M = -\frac{N}{V} \frac{\partial F}{\partial H} = \frac{N}{V} \gamma J \cdot B_J(\beta \gamma J H). \quad (11.64)$$

Формула (11.64) задает закон Кюри–Бриллюэна, где

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \operatorname{cth} \frac{2(J+1)x}{2J} - \frac{1}{2J} \operatorname{cth} \frac{x}{2J} \quad (11.65)$$

– функция Бриллюэна (рис. 11.4), в которой $x = \beta \gamma J H$.

При фиксированном H , если $T \rightarrow 0$, то $M \rightarrow N/V \gamma J = N/V g \mu_B J$, т.е. моменты всех ионов оказываются выстроенными параллельно \mathbf{B} . При этом $|J_z|$ имеет максимальное значение, равное J . Этот случай реализуется только при $k_B T \ll \gamma H$. Однако, поскольку даже в полях 10^4 Гс, величина $\gamma B/k_B \approx \hbar \omega_c/k_B$ составляет примерно 1 К, то обычно, кроме сверхнизких температур или сверхсильных H , имеет место обратный случай.

При $\gamma H \ll k_B T$ можно произвести разложение по малому x

$$\operatorname{cth} \approx \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + O(x^3) \quad B_J(x) = \frac{J+1}{3J} x + O(x^3), \quad (11.66)$$

откуда получаем

$$\chi = \frac{N (g\mu_B)^2 J(J+1)}{V 3 k_B T} \quad (k_B T \gg g\mu_B B),$$

$$\chi^{mol} = \frac{N_A (g\mu_B)^2 J(J+1)}{3 k_B T} = \frac{N p^2 \mu_B^2}{3 k_B T} = \frac{C p^2}{T}, \quad (11.67)$$

где $p = g[J(J+1)]^{1/2}$ – эффективное число магнетонов Бора, $C = \frac{N\mu_B^2}{3k_B}$ – константа Кюри.

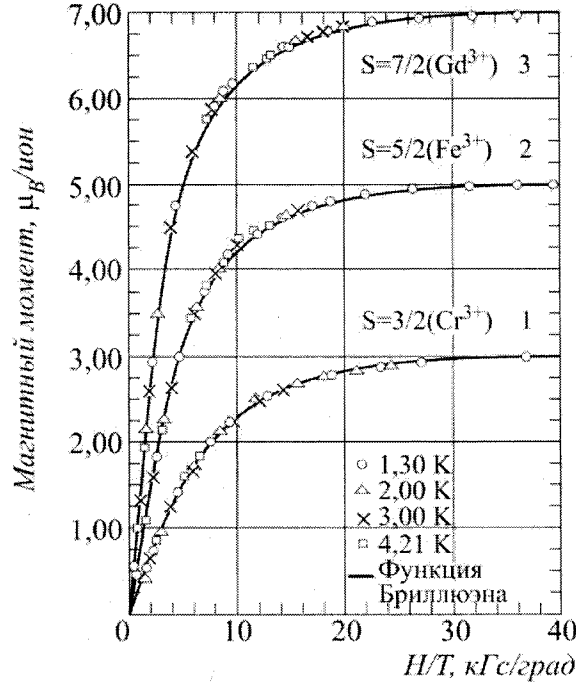


Рис. 11.4. Зависимости магнитного момента от отношения H/T для сферических образцов: хромокалиевые квасцы (1); железоммониевые квасцы (2); сульфат гадолиния (октагидрат) (3). Намагниченность, составляющая 99,5 % от насыщения, достигается при $T=1,3$ К в поле 50 кГс.

Экспериментально закон $\chi \sim C/T$ (закон Кюри) был открыт Кюри. Закон Кюри описывает парамагнитную систему, в которой магнитное поле способствует ее упорядочению, а тепловое движение – препятствует этому. Хотя закон Кюри выполняется в широком интервале полей и температур, важно не забывать, что этот закон справедлив для уровней с данным J .

Парамагнитная восприимчивость (11.67) примерно в 500 раз больше, чем ларморовская диамагнитная восприимчивость. Следовательно, в ионах с частично заполненной оболочкой с $J \neq 0$ эта оболочка вносит вклад в полную восприимчивость, намного превышающий диамагнитный вклад остальных заполненных оболочек. Диамагнитная восприимчивость $\chi \sim -10^{-5}$, $\chi_{para} \sim 10^{-2} - 10^{-3}$.

Уровни энергии магнитного диполя \mathbf{p} в магнитном поле \mathbf{H} , согласно (11.13), дается выражением

$$U = -\mathbf{p}\mathbf{H} = M_J g \mu_B H, \quad (11.68)$$

где M_J – магнитное квантовое число, принимающее значения от J до $-J$. Для одного электрона в $1s$ -состоянии $m_j = m_l = \pm 1/2$ (см. главу 3) и $g = 2$, поэтому:

$$U = \pm \mu_B H, \quad (11.69)$$

соответственно уровни расщепляются на величину $\Delta U = 2\mu_B H$. Это расщепление показано на рис. 11.5. В двухуровневой системе равновесное распределение определяется функцией Максвелла–Больцмана, что дает:

$$\frac{N_1}{N} = \frac{\exp(\mu_B H / k_B T)}{\exp(\mu_B H / k_B T) + \exp(-\mu_B H / k_B T)},$$

$$\frac{N_2}{N} = \frac{\exp(-\mu_B H / k_B T)}{\exp(\mu_B H / k_B T) + \exp(-\mu_B H / k_B T)}, \quad (11.70)$$

где N_1, N_2 – заселенности нижнего и верхнего уровней, $N_1 + N_2 = N$ – полное число атомов в системе (см. рис. 11.6). Проекция магнитного момента \mathbf{p} вышележащего состояния на направление поля равна $-\mu_B$, а нижележащего равна μ_B . Обозначая $x = \mu_B H / k_B T$, выражение для результирующей намагниченности можно представить в виде

$$M = (N_1 - N_2)\mu_B = N\mu_B \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = N\mu_B \text{th}(x). \quad (11.71)$$

При $x \ll 1$ $\text{th}(x) \approx x$, и тогда

$$M \approx N\mu_B (\mu_B H / k_B T), \quad (11.72)$$

т.е. полученная зависимость имеет вид закона Кюри. На рис. 11.7 а приведены результаты для парамагнитных ионов соли гадолиния, а на рис. 11.7 б – для ядер He^3 в твердом He^3 .

В магнитном поле атом с угловым моментом \mathbf{J} имеет $2J+1$ равноотстоящих энергетических уровней. Намагниченность в этом случае равна

$$M = NgJ\mu_B B_J(x), \quad (11.73)$$

где $x = gJ\mu_B H / k_B T$. Эта зависимость выражает закон Кюри–Бриллюэна для атомных систем, а функция $B_J(x)$, определенная в (11.65), – это функция Бриллюэна, которая при больших $J \rightarrow \infty$ переходит в так называемую функцию Ланжевена

$$B_J(x) \rightarrow L(x) = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} - \frac{1}{2J} \frac{2}{2x/2J} = \text{cth } x - 1/x, \quad (11.74)$$

при $J \rightarrow \infty$ и $x = g\mu_B JH / k_B T$. (Условия $x/2J \ll 1$) и $g\mu_B JH / (k_B T 2J) \ll 1$ дают $g\mu_B H \ll 2k_B T$.

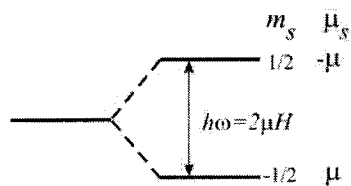


Рис. 11.5. Схема расщепления энергетических уровней для одного электрона с учетом лишь спинового момента количества движения. Магнитное поле H приложено в направлении, совпадающем с положительной осью z . Для электрона направление магнитного момента \mathbf{p} противоположно направлению спинового момента \mathbf{s} , поэтому $\mathbf{p} = -g\mu_B\mathbf{s}$. В низкоэнергетическом состоянии магнитный момент параллелен полю.

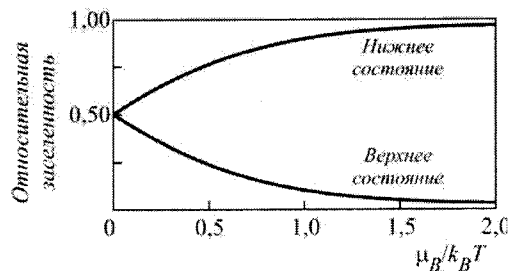


Рис. 11.6. Заселенности верхнего и нижнего уровней двухуровневой системы в состоянии термодинамического равновесия при температуре T в магнитном поле H . Величина магнитного момента пропорциональна разности ординат кривых.

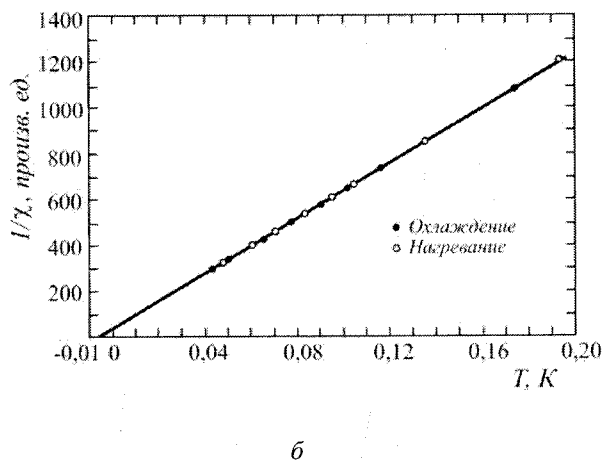
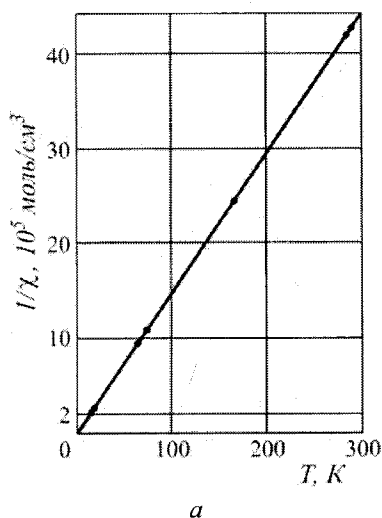


Рис. 11.7. Температурная зависимость обратной восприимчивости $1/\chi$ для: соли гадолиния $\text{Gd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а); твердого He^3 (б). Графики имеют вид прямых, т.е. отвечают закону Кюри.

11.7.4. Парамагнетизм в кристаллах. Если кристалл состоит из атомов, не имеющих недостроенные внутренние оболочки, то внутренние оболочки слабо подвержены влиянию соседних атомов решетки. В этом случае они, в основном, проявляют только диамагнитные свойства. Если в неметаллическом кристалле имеются атомы с частично заполненными внутренними оболочками, то вещество представляет собой парамагнетик. Однако магнитный момент кристалла может отличаться от суммы моментов всех входящих в него свободных атомов. Ван Флек предложил следующую классификацию кристаллических неметаллических парамагнетиков.

1. Кристаллы со слабой межионной связью. В этом случае парамагнитный момент равен сумме моментов свободных атомов, что имеет место во многих солях редкоземельных атомов.
2. Кристаллы с “замороженными” орбитальными моментами за счет сильного межатомного взаимодействия. Такая ситуация наблюдается в большинстве солей металлов переходной группы железа.
3. Кристаллы с “замороженными” орбитальными и спиновыми моментами. Очень сильное внутреннее магнитное поле реализуется в солях переходных металлов группы платины и группы палладия.

В металлах, помимо ионного вклада, имеется вклад электронов проводимости.

11.7.4.1. Парамагнетизм редкоземельных ионов. Закон Кюри $\chi \sim 1/T$ хорошо выполняется для редкоземельных (РЗ) ионов, содержащих частично заполненные оболочки, в диэлектрических кристаллах. Химические свойства РЗ-ионов очень похожи. Ионы имеют валентность равную трем и внутренние оболочки конфигурации $5s^25p^6$, как и нейтральный атом Хе. В лантане, с которого начинаются элементы группы редких земель, $4f$ -оболочка не заполнена, а ион Ce^{3+} имеет конфигурацию $4f^1$; далее число $4f$ -электронов возрастает непрерывно в группе, достигая конфигурации $4f^{13}$ в иттербии (Yb^{3+}) и $4f^{14}$ в лютеции (Lu^{3+}). Радиусы ионов со степенью окисления +3 плавно варьируются от 1,11 (Ce^{3+}) до 0,94 Å (Yb^{3+}) – “сжатие лантаноидов”.

Отличие магнитных свойств данного иона группы от другого обусловлено числом $4f$ -электронов и, таким образом, скрыто в особенностях внутренней электронной оболочки, радиус которой порядка лишь 0,3 Å. Даже в металлическом состоянии $4f$ -оболочка сохраняет свою целостность и атомные свойства.

Проведенное в подразделе 11.7.3 рассмотрение относилось к атомам, имеющим основное состояние, вырожденное с кратностью $2J+1$, а вырождение снималось магнитным полем. При этом влиянием всех более высоких уровней энергии системы пренебрегалось. Эти предположения, по-видимому, выполняются для ионов многих редкоземельных элементов (см. табл. 11.2).

При снятии $2J+1$ -кратного вырождения в магнитном поле, согласно закону Кюри – Бриллюэна (11.64), при $g\mu_B/k_B T \ll 1$ имеем

$$\chi = M/H = N/V p^2 \mu_B^2 / 3k_B T, \quad (11.75)$$

где, как и в формуле (11.67),

$$p = g[J(J+1)]^{1/2} \quad (11.76)$$

– эффективное число магнетонов Бора.

Приведенные в табл. 11.2 вычисленные значения эффективного числа магнетонов Бора получены для значений g , определяемых формулой Ланде (11.57), и для основного состояния, предсказываемого теорией спектральных термов Гунда (см. главу 3).

Расхождение между экспериментальными и вычисленными на основе указанных предположений значениями p особенно заметно для ионов Eu^{+3} и Sm^{+3} . Для этих ионов необходимо учитывать влияние высших уровней мультиплета $L-S$, поскольку энергетические расстояния между последовательными уровнями мультиплета невелики по сравнению с $k_B T$ при комнатных температурах. В результате при данных L и S возбуждаются состояния с различными J , которые перемешиваются.

Таблица 11.2

Эффективное число магнетонов Бора p для трехвалентных ионов группы лантаноидов

Ион	Электронная конфигурация	Терм основного состояния	p (расчет)*	p (эксп.)
Ce ⁺³	4f ¹ 5s ² 6p ⁶	² F _{5/2}	2,54	2,4
Pr ⁺³	4f ² 5s ² 6p ⁶	³ H ₄	3,58	3,5
Nd ⁺³	4f ³ 5s ² 6p ⁶	⁴ I _{9/2}	3,62	3,5
Pm ⁺³	4f ⁴ 5s ² 6p ⁶	⁵ I ₄	2,68	—
Sm ⁺³	4f ⁵ 5s ² 6p ⁶	⁶ H _{3/2}	0,84	1,5
Eu ⁺³	4f ⁶ 5s ² 6p ⁶	⁷ F ₀	0,00	3,4
Gd ⁺³	4f ⁷ 5s ² 6p ⁶	⁸ S _{7/2}	7,94	8,0
Tb ⁺³	4f ⁸ 5s ² 6p ⁶	⁷ F ₆	9,72	9,5
Dy ⁺³	4f ⁹ 5s ² 6p ⁶	⁶ H _{15/2}	11,63	11,6
Ho ⁺³	4f ¹⁰ 5s ² 6p ⁶	⁸ I ₅	11,60	11,4
Er ⁺³	4f ¹¹ 5s ² 6p ⁶	⁴ I _{15/2}	9,59	9,5
Tm ⁺³	4f ¹² 5s ² 6p ⁶	³ H ₆	7,57	7,3
Yb ⁺³	4f ¹³ 5s ² 6p ⁶	² F _{5/2}	4,54	4,5

* Расчет эффективного числа магнетонов Бора p проводился по формуле (11.76).

11.7.4.2. Парамагнетизм группы железа. Как показывает сопоставление магнитных моментов (чисел магнетонов p), рассчитанных по закону Кюри–Бриллюэна (11.64)

$$M \cong Np^2 \mu_B (\mu_B H / k_B T), \quad p = g[J(J+1)]$$

и экспериментальных p (эксп.), между ними имеется большое расхождение. Расчетные значения приведены в табл. 11.3 для двух альтернативных предположений, согласно первому из них эффективное число магнетонов определяется полным угловым моментом $p(J) = g[J(J+1)]^{1/2}$, согласно второму – спиновым моментом $p(S) = 2[S(S+1)]^{1/2}$. Из сравнения следует, что экспериментальные значения часто ближе к $p(S) = 2[S(S+1)]^{1/2}$, так словно орбитальные моменты не участвуют в формировании магнитного момента. В этом случае говорят, что орбитальные моменты "заморожены" или подавлены, погашены.

11.7.4.3. Расщепление внутрикристаллическим полем. Различие в поведении солей РЗ-элементов и группы железа объясняется тем, что ответственные за парамагнетизм 4f-оболочки РЗ-элементов лежат глубоко внутри электронного облака иона, окруженные 5s- и 5p-оболочками, в то время как ответственные за парамагнетизм в группе Fe 3d-оболочки являются внешними. В результате 3d-оболочка подвержена влиянию интенсивного неоднородного электрического поля, обусловленного соседними ионами. Это неоднородное поле называется внутрикристаллическим.

Взаимодействие парамагнитных ионов с кристаллическим полем приводит к двум главным эффектам: а) разрушению связи векторов L и S , так что состояния в этом смысле не определяются более значением J ; б) $2L+1$ -подуровни данного L , которые вырождаются в свободном ионе, могут расщепляться полем кристалла, как показано на рис. 11.8. Это расщепление уменьшает вклад в магнитный момент, обусловленный орбитальным движением.

Орбиталь p_z иона в поле положительных ионов, расположенных по оси z , имеют более низкую энергию, чем p_x и p_y . Если поле аксиально симметрично, то орбитали p_x и p_y – вырождены. Вырождение приводит к исчезновению вклада орбитального магнитного

момента L в p . Роль кристаллического поля в процессе замораживания магнитного момента заключается в расщеплении исходно вырожденных уровней на немагнитные уровни, разделенные энергией много большей pH , так что магнитное поле является малым возмущением по сравнению с внутрикристаллическим полем.

Таблица 11.3

Эффективное число магнетонов Бора, рассчитанное исходя из полного углового момента $p(J) = g[J(J+1)]^{1/2}$ и спинового момента $p(S) = 2[S(S+1)]^{1/2}$

Ион	Электронная конфигурация	Терм основного состояния	Расчет		p (эксп.)
			$p(J)$	$p(S)$	
Ti ³⁺ , V ⁴⁺	3d ¹	² D _{3/2}	1,55	1,73	1,8
V ³⁺	3d ²	³ F ₃ ²	1,63	2,83	2,8
Cr ³⁺ , V ²⁺	3d ³	⁴ F _{3/2} ³	0,77	3,87	3,8
Fe ³⁺ , Mn ²⁺	3d ⁵	⁶ F _{5/2}	5,92	5,92	5,9
Fe ²⁺	3d ⁶	⁵ D ₄	6,70	4,90	5,4
Co ²⁺	3d ⁷	⁴ F _{9/2}	6,63	3,87	4,8
Ni ²⁺	3d ⁸	³ F ₄	5,59	2,83	3,2
Cu ²⁺	3d ⁹	² D _{5/2}	3,55	1,73	1,9

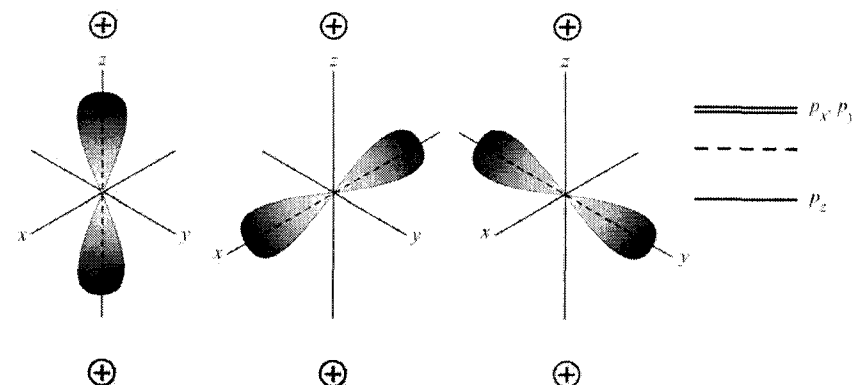


Рис. 11.8. Расщепление уровней энергии, которые в свободном атоме с $m = -1, 0, +1$ имеют одинаковую энергию, в аксиально симметричном поле. Энергетические уровни орбиталей атома в электрическом поле условно показаны в правой части рисунка; пунктирной линией отмечен уровень энергии трех вырожденных орбиталей в свободном атоме. Для поля, не обладающего аксиальной симметрией, все три орбитали будут иметь различную энергию.

11.7.4.4. Замораживание орбитального углового момента. В центральном поле, создаваемом фиксированным точечным зарядом, например ядром, плоскость классической орбиты фиксирована в пространстве, так что все компоненты L_x, L_y, L_z орбитального углового момента постоянны. В квантовой теории в центральном поле сохраняются одна

компонента углового момента, обычно L_x , и L^2 . В нецентральной поле орбитали перемещаются и компоненты углового момента не сохраняются, а усредняются до нуля. В кристалле L_x уже не интеграл движения, но L^2 в хорошем приближении остается таковым. Когда L_x усредняется до нуля, то говорят, что орбитальный угловой момент заморожен. Магнитный момент состояния определяется средним значением оператора магнитного момента $\mu_B(\mathbf{L} + g_0\mathbf{S})$. В магнитном поле вдоль направления z вклад орбитального момента в магнитный момент пропорционален математическому ожиданию L_x , т.е. орбитальный магнитный момент заморожен, если заморожен L_x . Если подключается спин-орбитальное взаимодействие, то спин может сориентировать орбитальный магнитный момент вдоль вектора \mathbf{S} ; если знак λB в спин-орбитальном взаимодействии (11.51) благоприятствует параллельной ориентации векторов \mathbf{S} и \mathbf{L} , то полный орбитальный магнитный момент будет больше, чем для одного спина, g -фактор, соответственно, будет больше, чем 2, и наоборот. Экспериментальные результаты находятся в соответствии с вариацией знака λ : $g > 2$, когда $3d$ -оболочка заполнена более чем наполовину, $g = 2$, когда оболочка заполнена на $1/2$, и $g < 2$ когда число заполнения $< 1/2$. В кристаллах с орторомбической симметрией ($a \neq b \neq c$) заряды соседних ионов создают около ядра электростатический потенциал ϕ вида

$$\phi = Ax^2 + By^2 - (A+B)z^2, \quad (11.77)$$

где A и B – константы. Это выражение есть низшим полиномиальным разложением по x , y , z , удовлетворяющим решению уравнения Лапласа $\nabla^2\phi = 0$, совместным с симметрией кристалла. Можно показать, что среднее значение L_x в таком потенциале равно нулю. Это соответствует, как уже было сказано, "замораживанию" орбитального углового момента.

Для ионов, размещенных в узлах решетки с кубической симметрией, член разложения с квадратичной зависимостью от x , y , z равен нулю. Основное состояние одиночного p -электрона (или дырки в p -оболочке) будет втроекратно вырождено. Однако энергия иона будет меньше, если ион сместится по отношению к окружающим атомам, при этом создавая потенциал с некубической симметрией типа (11.77). Такое спонтанное смещение, известное как эффект Яна–Теллера, часто бывает достаточно большим и важным, особенно с ионами Mn^{3+} и Cu^{2+} и с дырками в щелочно-галогенидных и других соединениях.

11.7.4.5. Ядерный магнетизм. Магнитные моменты ядер значительно меньше, чем магнитный момент электрона; количественно это соотношение описывается фактором, по порядку величины равным отношению масс электрона m_e и протона M_p ($\sim 10^{-3}$). Согласно формуле (11.67) парамагнитная восприимчивость системы ядер будет в $\sim 10^6$ раз меньше, чем восприимчивость системы из того же числа частиц, обладающих электронным парамагнетизмом. Магнитная восприимчивость твердого водорода, который является диамагнетиком, если рассматривать лишь его электронную подсистему, обладает ядерным (в данном случае протонным) парамагнетизмом, что подтверждается экспериментами, проведенными при очень низких температурах.

11.8. Парамагнитная и диамагнитная восприимчивость электронов проводимости

11.8.1. Парамагнетизм Паули. Известно, что классическая теория свободных электронов не может дать удовлетворительного описания парамагнитной восприимчивости электронов проводимости в металле. Каждый электрон обладает магнитным моментом, равным

одному магнетону Бора μ_B . Можно было бы ожидать, что электроны проводимости дадут в намагниченность металла парамагнитный вклад, описываемый законом Кюри (11.67), т.е.

$$M = \frac{N\mu_B^2}{k_B T} B. \quad (11.78)$$

Однако наблюдения показывают, что восприимчивость большинства нормальных неферромагнитных металлов не зависит от температуры, а величина ее может составлять лишь $1/100$ от значения, предсказываемого формулой (11.78) для комнатной температуры.

Паули показал, что правильные результаты теория дает, если учесть, что электроны в металле подчиняются статистике Ферми–Дирака (см. главу 8). Вначале дадим качественное объяснение этому факту. Из формулы (11.72) следует, что вероятность параллельной полю B ориентации атомного спина превышает вероятность антипараллельной ориентации примерно в $\mu_B B / k_B T$ раз. Если в единице объема имеется N атомов, то их суммарный вклад в намагниченность равен примерно $N\mu_B^2 B / k_B T$, т.е. при таком подходе получается стандартный результат классической теории. Однако для большинства электронов проводимости в металле вероятность того, что спиновый момент при включении внешнего поля повернется в направлении поля, равна нулю, поскольку состояния ниже уровня Ферми со спином вдоль поля в подавляющем числе уже заняты. Только у небольшой части электронов с энергиями порядка $k_B T$, находящихся в верхней части фермиевского распределения, спины могут повернуться в направлении поля, и таким образом, лишь доля T/T_F (T_F – температура Ферми, см. главу 10, формула (10.6)) от общего числа электронов дает вклад в восприимчивость. Следовательно,

$$M \approx \frac{N\mu_B^2 B}{k_B T} \cdot \frac{T}{T_F} = \frac{N\mu_B^2}{k_B T_F} B. \quad (11.79)$$

Отсюда видно, что восприимчивость, вычисленная по формуле (11.79), не зависит от температуры, а численная оценка дает значение наблюдаемого порядка величины.

При рассмотрении вклада электронов проводимости в магнитные свойства используется приближение свободных электронов (см. главу 10, раздел 10.1), учитывается только спиновый угловой момент и не принимается во внимание заряд электрона. Каждый электрон вносит вклад в намагниченность, равный $-\mu_B/V$, считая $g_0 = 2$, если векторы \mathbf{S} и \mathbf{B} параллельны, и $+\mu_B/V$, если векторы \mathbf{S} и \mathbf{B} антипараллельны; тогда намагниченность

$$M = \mu_B(n_+ - n_-), \quad (11.80)$$

где n_+ и n_- концентрации электронов со спинами параллельными и антипараллельными полю \mathbf{H} соответственно.

Пусть $g_{\pm}(E)dE$ – отнесенное к единице объема число электронов с определенным значением спина и с энергией в интервале от E до $E+dE$. В отсутствие поля

$$g_{\pm}(E) = g(E)/2 \quad (H = 0). \quad (11.81)$$

При параллельности векторов \mathbf{S} и \mathbf{H} имеем (см. рис. 11.9):

$$\Delta E = +g\mu_B H \quad (H \neq 0). \quad (11.82)$$

Тогда плотность энергетических уровней со спинами электронов параллельными \mathbf{B} будет равна

$$g_+(E) = g(E + \mu_B H) / 2, \quad (11.83 \text{ а})$$

а со спинами антипараллельными полю составит

$$g_-(E) = g(E - \mu_B H) / 2. \quad (11.83 \text{ б})$$

Концентрации электронов n_- и n_+ можно найти из формулы,

$$n_{\pm} = \int dE g_{\pm}(E) f(E), \quad (11.84)$$

если известно их распределение по энергии, в качестве которого Паули выбрал, как и положено для фермионов, распределение Ферми–Дирака $f(E) = 1 / \{ \exp[-\beta(E - \mu)] + 1 \}$.

Электроны с параллельными и антипараллельными направлениями спина перераспределяются так, что на поверхности Ферми их энергии равны.

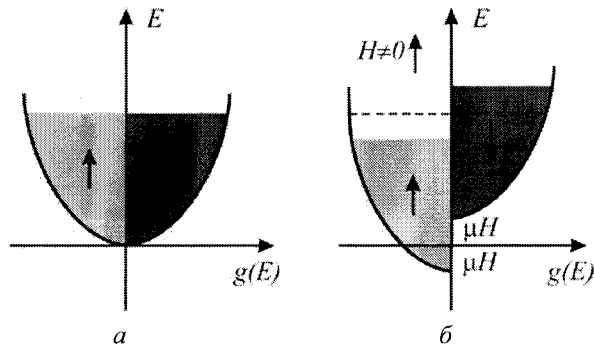


Рис. 11.9. Электронный парамагнетизм Паули при 0 К. Затененные области на схеме a изображают занятые уровни. Число электронов в подзонах со спинами, направленными «вверх» (левая область) и «вниз» (правая область), определяются тем, что наивысший занятый уровень (для обеих областей) есть уровень Ферми. Химический потенциал (энергия, отвечающая уровню Ферми) электрона со спином, направленным вверх, равен химическому потенциалу электрона со спином, направленным вниз. На схеме b показан избыток спинов, направленных вверх, что вызвано действием внешнего магнитного поля.

Воспользуемся равенством $N = n_- + n_+$, а также соотношениями (11.83) и (11.84), чтобы исключить химический потенциал μ . В невырожденном случае $E - \mu \gg k_B T$ и $f \approx \exp[-\beta(E - \mu)]$, что дает полученное ранее выражение для парамагнетизма диэлектриков с намагниченностью, совпадающей с формулой (11.64) (закон Кюри–Бриллюэна $M = \frac{N}{V} \gamma J \cdot B_J(\beta \gamma J H)$) с $J = 1/2$.

Однако чаще для металлов свойственно сильное вырождение. Плотность уровней энергий $g(E)$ существенным образом меняется только в масштабе E_F , а поскольку

$\mu_B H \sim 10^{-4} \cdot E_F$ даже в поле 10^4 Гс, то выражения для плотности состояний $g_{\pm}(E)$ можно разложить по малому параметру $\mu_B H$:

$$g_{\pm}(E) = \frac{g(E \pm \mu_B H)}{2} = \frac{g(E)}{2} \pm \frac{\mu_B H}{2} \frac{dg(E)}{dE} f(E). \quad (11.85)$$

Такое же разложение можно использовать и при вычислении концентрации электронов n_+ и n_-

$$n_{\pm} = \frac{\int g(E) f(E) dE}{2} \pm \frac{\mu_B H}{2} \int dE \frac{dg(E)}{dE} f(E). \quad (11.86)$$

При этом из (11.84) следует $N = \int g(E) f(E) dE$, что совпадает с формулой для $B=0$; поэтому можно считать, что химический потенциал имеет такое же значение, как и при нулевой напряженности магнитного поля:

$$\mu = E_F [1 + O((k_B T / E_F)^2)]. \quad (11.87)$$

Из (11.80) и (11.86) получаем

$$M = \mu_B^2 H \int \frac{dg(E)}{dE} f(E) dE \quad (11.88)$$

или, интегрируя по частям,

$$M = \mu_B^2 H \int g(E) (-df/dE) dE. \quad (11.89)$$

При $T = 0$ справедливо соотношение $-df/dE = \delta(E - E_F)$ и тогда:

$$M = \mu_B^2 H g(E_F) \chi = \mu_B^2 g(E_F). \quad (11.90)$$

Формулы (11.88) – (11.90) описывают парамагнетизм Паули. Поскольку температурные поправки к df/dE имеют порядок $(k_B T / E_F)^2$, то формула (11.90) остается справедливой до очень высоких температур ($T \approx 10^4$ К). В парамагнетизме Паули намагниченность M и магнитная восприимчивость χ от температуры практически не зависят, в противоположность парамагнетизму ионов ($\chi \sim 1/T$).

В случае свободных электронов $g(E_F) = m_e k_F / \hbar^2 \pi^2$ и, соответственно,

$$\chi_p = (\alpha / 2\pi)^2 (a_0 k_F), \quad \alpha = e^2 / \hbar c = 1/137, \quad \chi_p = (2,59 / (r_s / a_0)) \cdot 10^{-6} \sim 10^{-6}, \quad (11.91)$$

$$\chi_{par}^{Pauli} = \chi_{par}^{ion} (T / T_F), \quad \chi_p^{magn} \sim 0,66 \cdot 10^{-6}, \quad \chi_p^{kev} = 2,0 \cdot 10^{-4}.$$

11.8.2. Диамагнетизм Ландау. Помимо парамагнетизма Паули, электроны проводимости обладают диамагнетизмом, обусловленным взаимодействием спина электрона с внешним полем \mathbf{H} . В сильных полях при низких температурах и в чистых материалах имеют место осцилляции $M(\mathbf{H})$ – эффект де Гааза – ван Альфена – при выполнении равенства $\omega_c \tau = e \hbar \tau / m_e c \gg 1$. Обычно это условие не выполняется и осцилляторная зависимость не наблюдается, но среднее значение $M(\mathbf{H})$ не обращается в нуль и имеется результирующая намагниченность, антипараллельная направлению \mathbf{H} . Это явление называется

диамагнетизмом Ландау. Оно обусловлено изменением орбитального движения электронов в магнитном поле. Можно показать, что для свободных электронов

$$\chi_L = -\chi_p/3. \quad (11.92)$$

В эксперименте разделить вклады диамагнетизма Ландау, ларморовского диамагнетизма, парамагнетизма Паули и ионного (Ланжевена) – сложная задача. Один из способов заключается в использовании ядерного магнитного резонанса (ЯМР). С учетом диамагнетизма Ландау парамагнетизм электронов проводимости в металлах составляет $\chi_L = 2\chi_p/3$.

11.9. Основные результаты теории диа- и парамагнетизма

Резюмируя результаты рассмотрения парамагнитной и диамагнитной восприимчивости, можно сделать следующие обобщения.

1. Диамагнитная восприимчивость N атомов с атомным номером Z выражается формулой $\chi = -Ze^2 N \langle r^2 \rangle / 6m_e c^2$, где $\langle r^2 \rangle$ – средний квадрат атомного радиуса (Ланжевэн).
2. Атомы с постоянным магнитным моментом \mathbf{p} имеют парамагнитную восприимчивость, которая задается формулой $\chi = N\mu_B^2 / 3k_B T$ при условии $\mu_B H \ll k_B T$ (Кюри–Ланжевэн).
3. Для системы спинов $S=1/2$ точное выражение для намагниченности имеет вид: $M = N\mu \operatorname{th}(\mu H / k_B T)$, где $\mu = g\mu_B/2$ (Бриллюэн).
4. Основное состояние системы электронов данной электронной оболочки имеет максимальное значение спинового квантового числа S , допускаемое принципом Паули, и максимальное значение орбитального квантового числа L , совместимое с этим значением S . Величина J равна $L+S$, если оболочка заполнена более чем наполовину, и $|L-S|$, если оболочка заполнена менее чем наполовину.
5. Парамагнитная восприимчивость ферми-газа электронов проводимости $\chi = 3N\mu_B^2 / 2E_F$; она, таким образом, не зависит от температуры при условии, что $k_B T \ll \varepsilon_F$ (Паули).

11.10. Ферро-, антиферро- и ферримагнетизм

11.10.1. Ферромагнетизм. К ферромагнетикам относятся вещества, которые обладают так называемой спонтанной намагниченностью, $M \neq 0$ при $H=0$. Среди них 9 моноатомных металлов: Fe, Co, Ni (3d); Gd, Dy, Tb, Ho, Er, Tm (4f) и бесчисленное количество сплавов и химических соединений.

Наличие у вещества спонтанного магнитного момента означает, что электронные спины и магнитные моменты ориентированы в веществе упорядоченным образом. Упорядочение не обязательно имеет простой характер. Примеры спиновых расположений показаны на рис. 11.10; во всех случаях, за исключением простого антиферромагнетика (а также геликоида, если спины лежат в плоскости, перпендикулярной к его оси), существует конечный спонтанный магнитный момент, обычно называемый моментом насыщения.

Спиновая природа ферромагнетизма и аномальное гиромагнитное отношение $\frac{M_{\text{маг}}}{M_{\text{мех}}} = \frac{\mu_B}{\hbar c} = \frac{2e\hbar}{2m_e c \cdot \hbar} = \frac{e}{m_e c}$ были установлены в опытах Эйнштейна – де Гааза (рис. 11.11),

а также Барнетта. Сущность этого опыта сводится к следующему. Ферромагнитный стержень подвешивается на нитях так, что вращается вокруг оси. Если изменить направление продольного магнитного поля \mathbf{H} , то изменится направление намагничивания стержня, т.е. его магнитный момент $\mathbf{M}_{\text{маг}}$. Так как магнитный момент электронной

подсистемы пропорционален механическому $\mathbf{M}_{\text{мех}}$, то $\mathbf{M}_{\text{маг}} = -\frac{e}{2m_e c} \mathbf{M}_{\text{мех}}$, что влечет за

собой изменение и механического момента всех электронов стержня. В результате стержень придет во вращение и будет закручивать нить. Из этого кручения можно определить $\mathbf{M}_{\text{мех}}$, а вместе с тем проверить отношение $M_{\text{маг}}/M_{\text{мех}}$. Для электронов это отношение должно быть отрицательным (заряд электрона равен $-e$). Это и получилось из опыта Эйнштейна – де Гааза, показывая таким образом, что намагничивание куска ферромагнетика обусловлено движением электронов. Однако отношение получилось равным не $\frac{e}{2m_e c}$, а $\frac{e}{m_e c}$. Для орбитального движения при самых общих предположениях

и классическая, и квантовая теории ведут к значению $\frac{e}{2m_e c}$. Если же считать, что намагничивание обусловлено не орбитальным движением электрона, а его спином, то отношение $M_{\text{маг}}/M_{\text{мех}}$ должно быть равно $\frac{e}{m_e c}$, что и получается на опыте. Это

предположение позволило не только объяснить результаты опыта Эйнштейна – де Гааза, но и заложило основы современной теории ферромагнетизма. Природу упорядочения нескомпенсированных магнитных моментов отдельных атомов впервые установил П. Вейсс.

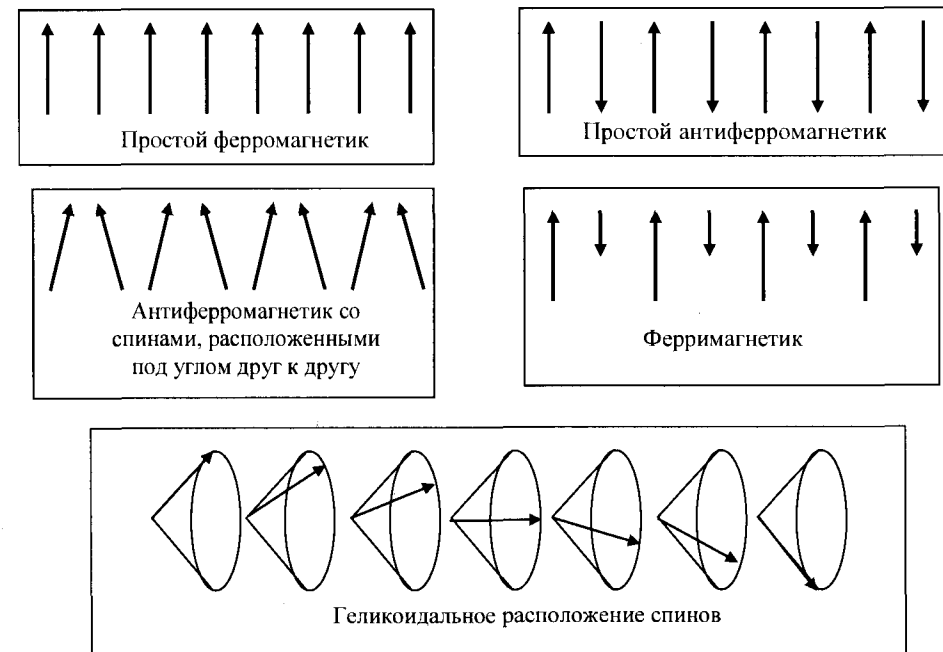


Рис. 11.10. Возможные типы упорядочения электронных спинов. В геликоидальной структуре результирующий магнитный момент направлен вдоль оси конусов.

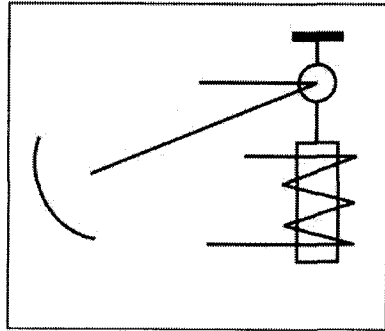


Рис. 11.11. Схема эксперимента Эйнштейна – де Гааза.

11.10.1.1. Внутреннее молекулярное поле Вейсса. Согласно Вейссу, внутреннее молекулярное поле в ферромагнетике, аналогично внешнему полю \mathbf{H} в парамагнетике, создает в кристалле ферромагнетика параллельную ориентацию магнитных моментов при $\mathbf{H} = 0$.

В приближении усредненного поля будем считать, что каждый магнитный атом испытывает действие некоторого поля $\mathbf{V}_{эфф}$, пропорционального намагниченности:

$$\mathbf{V}_{эфф} = \mathbf{H} + \lambda \mathbf{M}, \quad (11.93)$$

где λ – постоянная величина, не зависящая от температуры.

Согласно (11.93) каждый спин подвергается воздействию всех других спинов и это воздействие характеризуется эффективной намагниченностью. В действительности воздействие сводится в основном к эффектам от ближайших соседей, но описанная предельно упрощенная модель достаточно хороша для первичного простейшего анализа основных черт проблемы.

Точка Кюри T_c определяется как температура, выше которой самопроизвольная намагниченность исчезает. Эта точка разделяет на температурной шкале области неупорядоченной парамагнитной фазы ($T > T_c$) и упорядоченной ферромагнитной фазы ($T < T_c$).

Легко установить связь между T_c и коэффициентом λ в формуле (11.93). Рассмотрим парамагнитную фазу. Внешнее поле \mathbf{H} создает конечную намагниченность, а последняя, в свою очередь, – конечное усредненное поле $\mathbf{V}_{эфф}$. Если через χ_p обозначить парамагнитную восприимчивость, то имеем:

$$\text{(СГС)} \quad \mathbf{M} = \chi_p (\mathbf{H} + \mathbf{V}_{эфф}); \quad \text{(СИ)} \quad \mu_0 \mathbf{M} = \chi_p (\mathbf{H} + \mathbf{V}_{эфф}). \quad (11.94)$$

Выше было показано, что намагниченность можно записать как произведение постоянной восприимчивости на поле лишь в случае, когда степень упорядочения мала; это в сущности и означает, что образец находится в парамагнитном состоянии. Здесь восприимчивость описывается законом Кюри: $\chi_p = C/T$, где C – постоянная Кюри. Тогда, используя (11.93) и (11.94), имеем: $\mathbf{M}T = C(\mathbf{H} + \lambda \mathbf{M})$ и

$$\text{(СГС)} \quad \chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - C\lambda}. \quad (11.95)$$

При $T = C\lambda$ восприимчивость имеет особенность. При этой температуре (и при более низких температурах) существует спонтанная намагниченность, так как при $\chi \rightarrow \infty$

можно получить конечное значение M при $H = 0$. Из соотношения (11.95) вытекает закон Кюри–Вейсса:

$$\text{(СГС)} \quad \chi = \frac{C}{T - T_c}; \quad T_c = C\lambda. \quad (11.96)$$

Детальные расчеты для температур, близких к T_c , предсказывают для восприимчивости выражение

$$\chi \propto 1/(T - T_c)^{1.33} \quad \text{при } T \approx T_c. \quad (11.97)$$

Из определения константы Кюри $C = N(J+I)Jg^2\mu_B^2/3k_B T$ находим:

$$\lambda = T_c/C = 3k_B T_c / Ng^2 S(S+1)\mu_B^2. \quad (11.98)$$

Для Fe $T_c \approx 1000$ К, $g \approx 2$, $S=1$ $\lambda = 5 \cdot 10^3$ при $M_s \approx 1700$ Гс имеем $\mathbf{V}_{эфф} \approx \lambda \mathbf{M} \approx (5 \cdot 10^3) \cdot (1,7 \cdot 10^3) \sim 10^7$ Гс $\sim 10^3$ Тл, т.е. поле Вейсса намного больше, чем магнитное поле от других (парамагнитных) ионов (M_s – намагниченность насыщения).

Этот закон превосходно описывает наблюдаемую температурную зависимость восприимчивости в парамагнитной области, т.е. выше точки Кюри. Температура, при которой $T = C\lambda$, обычно обозначается как T_c . Температурная зависимость спонтанной намагниченности приведена на рис. 11.12 для $T < T_c = C\lambda$.

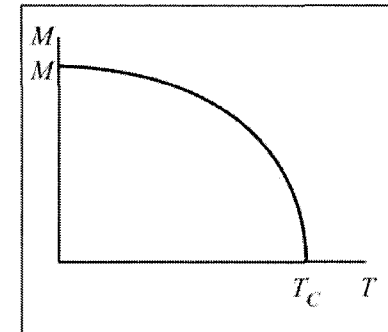


Рис. 11.12. Температурная зависимость спонтанной намагниченности при $\mathbf{V} = 0$.

11.10.1.2. Электростатическая природа поля Вейсса. Опыты Дорфмана (рис. 11.13) продемонстрировали немагнитную природу внутреннего молекулярного поля в ферромагнетике. Если фольга намагничена до насыщения и поле Вейсса имеет магнитную природу, то отклонение электронного пучка должно определяться эффективным полем $\mathbf{V}_{эфф}$, существенно более сильным ($V_{эфф} \sim 10^3$ Тл). В эксперименте Дорфмана же отклонение соответствовало эффективному полю $H \sim 1$ Тл, что свидетельствовало в пользу электростатической природы поля Вейсса.

В 1928 г. Френкель и Гейзенберг показали, что ферромагнетизм есть особое свойство электростатически взаимодействующих электронов, в результате которого более низкой энергии отвечает состояние с параллельной ориентацией спинов (рис. 11.14).

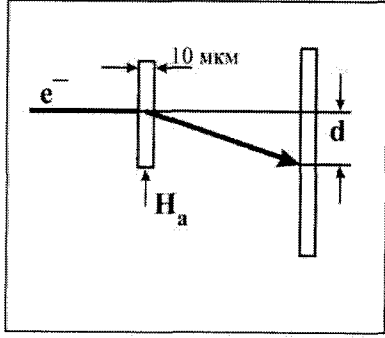


Рис. 11.13. Схема опыта Дорфмана.

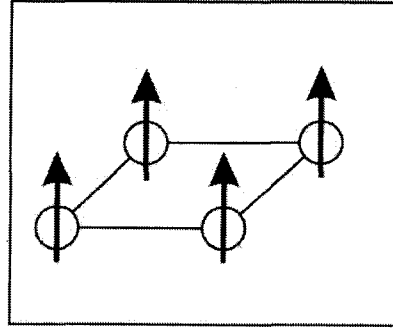


Рис. 11.14. Ориентация спинов в ферромагнетике.

11.10.1.3. Модель Гейзенберга. В главе 4 при рассмотрении молекулы водорода в приближении Гайтлера – Лондона потенциальная энергия системы H_2 содержала только кулоновские члены (см. (4.5)). Однако, согласно Гейзенбергу, наряду с классическим кулоновским взаимодействием двух атомов A и B , спиновые моменты которых S_1 и S_2 , гамильтониан системы должен содержать чисто квантовый член, зависящий от ориентации этих спинов. Этот вклад обусловлен обменным взаимодействием вида

$$\Delta H_{i,ai} = -J(S_1 S_2), \quad (11.99 \text{ а})$$

где J – обменный интеграл, величина которого зависит от степени перекрытия атомных орбиталей этих атомов. При наличии в системе двух электронов и условии $J > 0$ $\Delta E_{i,ai} = -2J(S_1 S_2)$. В этом случае $S_1 S_2 = 1/4$. При $J < 0$ произведение $S_1 S_2 = -1/4$. При наличии большого числа электронов обменная энергия составляет

$$\Delta E_{i,ai} = -\sum_{i,j \neq i} \alpha_{ij} J_{ij} (S_i S_j). \quad (11.99 \text{ б})$$

Для двух электронов реализуются 4 состояния (2 триплетных и 2 синглетных), для которых справедливо:

$$J = 1/2(E_S - E_T). \quad (11.100)$$

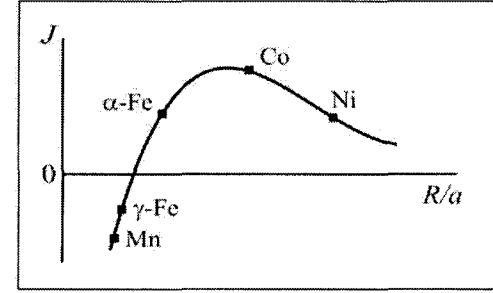
При $J > 0$ между энергиями триплетных E_T и синглетных E_S состояний существует соотношение $E_T < E_S$, а при $J < 0$ энергия триплетных состояний выше синглетных, т.е. $E_T > E_S$.

Для двух атомов водорода обменный интеграл имеет вид

$$J = e^2 \int (1/r - 1/r_{A2} - 1/r_{B1}) \Psi_A^*(1) \Psi_B^*(2) \Psi_A(2) \Psi_B(1) dr_1 dr_2. \quad (11.101)$$

Обозначения поясняются в главе 4 на рис. 4.1.

На рис. 11.15 схематически изображена зависимость $J(R/a)$, где R – расстояние между атомами, a – радиус недостроенной оболочки (d или f).

Рис. 11.15. Качественный вид зависимости обменного интеграла J от отношения R/a .

Найдем приближенно связь между обменным интегралом J в (11.99 а) и обменной константой λ в (11.93), т.е. постоянной усредненного поля. Предположим, что рассматриваемый атом имеет z ближайших соседей и обменное взаимодействие каждого из них с центральным атомом характеризуется величиной J . Для более далеких соседей центрального атома будем считать J равным нулю. Энергию U , требуемую для переворачивания данного спина в присутствии всех других спинов, можно записать (пренебрегая компонентами спина S , перпендикулярными к направлению средней намагниченности) в следующем виде:

$$U = 4JzS^2 = 2\mu B_{\text{эфф}} = 2\mu(\lambda M_S) = 2\mu(\lambda \mu / \Omega), \quad (11.102)$$

где S – среднее значение S в направлении намагниченности, Ω – объем, приходящийся на один атом, M_S – намагниченность насыщения, $\mu = gS\mu_B$ – средний магнитный момент электрона, обусловленный его спином. Намагниченность насыщения $M_S = \mu / \Omega$. Следовательно, для λ из (11.102) имеем:

$$\lambda = \frac{2Jz\Omega}{g^2 \mu_B^2}. \quad (11.103)$$

Используя (11.98) и $\Omega = 1/N$, получим результат теории усредненного поля:

$$J = \frac{3k_B T_c}{2zS(S+1)}. \quad (11.104)$$

Для гейзенберговской модели (11.99 а) в случае железа ($S = 1$) экспериментально наблюдаемой температуре Кюри отвечает $J = 1,19 \cdot 10^{-2}$ эВ.

11.10.1.4. Виды обмена спинами. Обычно рассматриваются три вида обмена спинами. Прямой обмен – непосредственный обмен между магнитными ионами (модель Гейзенберга). Сверхобмен – обмен через немагнитный атом-посредник. Косвенный обмен – обмен через электроны проводимости, который характерен для электронов редкоземельных элементов. Схематически эти виды обмена проиллюстрированы на рис. 11.16).

11.10.1.5. Спиновые волны. Магноны. Строго параллельная ориентация спинов соответствует минимуму энергии и температуре 0 К. С повышением температуры растет число "перевернутых" спинов. Состояния с антипараллельными спинами – это "возбужденные" состояния. Переворот одного спина требует затраты энергии

$$\Delta E = -J[(S(-S) + (-S)S)] - (-J[SS + SS]) \approx 4JS^2. \quad (11.105)$$

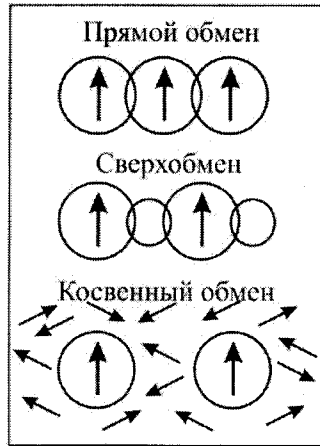


Рис. 11.16. Виды обмена спинами.

Состояния с перевернутыми спинами не выгодны энергетически. Соседние спины стремятся перевернуть (возвратить) спин в исходное положение. Обменное взаимодействие приводит к тому, что при этом спин переворачивается сам. По кристаллу пробегает волна перевернутых спинов (рис. 11.17), которая называется спиновой волной. Понятие спиновой волны было введено Ф. Блохом в 1930 г.

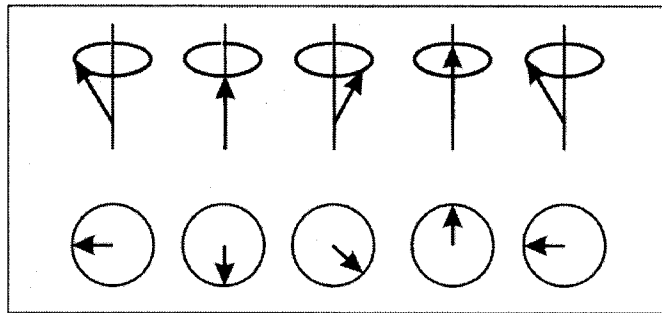


Рис. 11.17. Спиновая волна.

Квантом энергии спиновых волн являются магноны. Они схожи с колебаниями решетки или фононами.

Спиновые волны представляют собой колебания относительной ориентации спинов в решетке, точно такие же, как упругие волны в кристалле порождаются колебаниями атомов относительно своих равновесных положений в кристаллической решетке. При малой плотности магноны — идеальный газ, подчиняющийся статистике Бозе — Эйнштейна:

$$n(\mathbf{k}) = \langle n_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{\exp\left[\frac{E(\mathbf{k})}{k_B T} - 1\right]}, \quad (11.106)$$

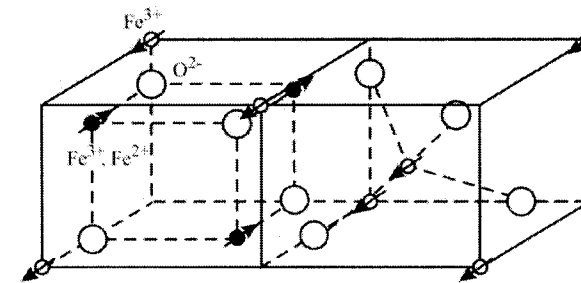
$$M(T) = M(0)[1 - 1/(NSn(\mathbf{k}))], \quad (11.107)$$

где $M(0) = g\mu_B(N/V)S$ — намагниченность насыщения. Число магнонов растет с температурой согласно закону $n_{маг} \propto T^{3/2}$, соответственно $M \propto 1/T^{3/2}$. При $T < T_C$ имеет место закон Блоха:

$$M(T) = M(0)[1 - \beta(T/T_C)^{3/2}], \quad \beta \approx 1. \quad (11.108)$$

11.10.2. Ферримагнетизм. Во многих ферромагнитных кристаллах намагниченность насыщения при абсолютном нуле температуры не отвечает параллельному расположению магнитных моментов составляющих кристалл парамагнитных ионов; это было замечено даже у таких кристаллов, для которых имелись убедительные свидетельства о том, что содержащиеся в них индивидуальные парамагнитные ионы имеют присущий им свой нормальный парамагнитный момент.

Наиболее известным и весьма типичным примером такого вещества является магнетит Fe_3O_4 или, точнее, $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 11.18). В нем трехвалентный ион Fe^{3+} находится в состоянии со спином $S=5/2$ и равным нулю орбитальным моментом. Каждый такой ион должен давать вклад в намагниченность насыщения, равный $5\mu_B$.

Рис. 11.18. Ферримагнитное упорядочение в магнетите $\text{Fe}^{2+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_3\text{O}_4$.

Двухвалентный ион Fe^{2+} имеет спин, равный 2, и его вклад должен составлять $4\mu_B$, если не учитывать некоторый возможный вклад за счет орбитального момента. Таким образом, эффективное число магнетонов Бора на формульную единицу (в случае магнетита это $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) должно, казалось бы, составлять $4\mu_B + (2 \cdot 5)\mu_B = 14\mu_B$, если все спины параллельны и одинаково ориентированы. Однако наблюдаемое значение для магнетита равно $4,1\mu_B$. Это противоречие снимается, если предположить, что магнитные моменты ионов Fe^{3+} попарно антипараллельны друг другу и, следовательно, наблюдаемый момент обусловлен лишь ионами Fe^{2+} (см. рис. 11.19).

Вещества с $M_{ост} \neq 0$ называются ферримагнетиками (ферритами). К ним относятся ферриты $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, где $\text{Me} = (\text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})$, или $\text{Me}^{2+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_3\text{O}_4$. В магнетите степени окисления атомов железа передаются формулой $\text{Fe}^{2+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_3\text{O}_4$ (рис. 11.18).

Термин «ферримагнетик» первоначально был введен для веществ со спиновым упорядочением типа наблюдавшегося в ферритах, т.е. типа, показанного на рис. 11.19, но затем этот термин приобрел более широкий смысл и его стали применять по отношению почти ко всем соединениям, в которых одна часть ионов имеет момент, антипараллельный моменту других ионов. Большинство ферримагнетиков являются плохими проводниками электричества, и это их качество используется в приборных применениях.

Кубические ферриты имеют кристаллическую структуру шпинели; модель этой структуры приведена на рис. 11.18. В элементарной кубической ячейке имеется 8 занятых тетраэдрических узлов (обозначаемых буквой A) и 16 занятых октаэдрических узлов (обозначаемых буквой B). Постоянная решетки равна примерно 8 Å. Важной особенностью ферритов со структурой шпинели является то, что все обменные взаимодействия AA , AB и BB приводят к антипараллельному расположению спинов, связанных этими

взаимодействиями. Наиболее сильным является взаимодействие AB ; в подрешетке из узлов A спины ориентированы одинаково (параллельны друг другу), то же в подрешетке узлов B , при этом все спины подрешетки A антипараллельны спином подрешетки B . Принято считать, что все обменные интегралы J_{AA}, J_{AB}, J_{BB} отрицательны. Отметим, что когда величина J (в 11.99) положительна, обменное взаимодействие называется ферромагнитным; когда величина J отрицательна, обменное взаимодействие называется антиферромагнитным.

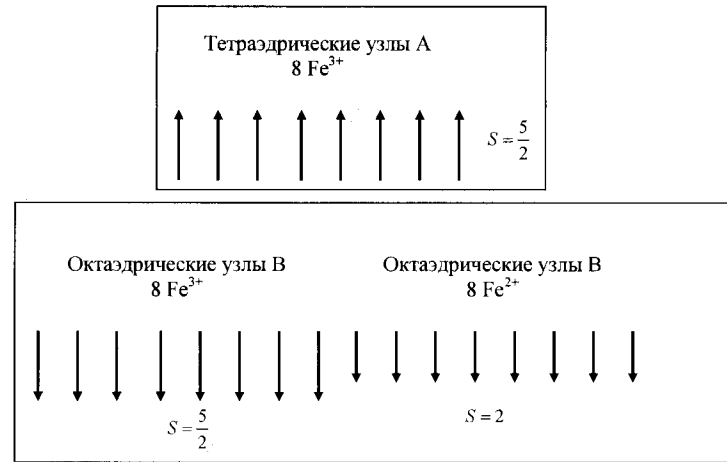


Рис. 11.19. Схема спиновых моментов в магнетите $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, показывающая, как компенсируют друг друга спины ионов Fe^{3+} . Остаются нескомпенсированными лишь спиновые моменты ионов Fe^{2+} .

11.10.2.1. Условия ферримагнетизма. Покажем теперь, как три антиферромагнитных взаимодействия AA, AB, BB могут дать результирующий ферримагнетизм. Усредненные поля, действующие на спины в подрешетках A и B , можно записать в виде

$$\mathbf{B}_A = -\lambda \mathbf{M}_A - \mu \mathbf{M}_B; \quad \mathbf{B}_B = -\nu \mathbf{M}_A - \mu \mathbf{M}_B, \quad \lambda, \mu, \nu > 0. \quad (11.109)$$

Антипараллельность ориентации спинов (антиферромагнитное взаимодействие) учтена знаками минус в правой части (11.109). Для плотности энергии взаимодействия имеем:

$$U = -1/2(\mathbf{B}_A \mathbf{M}_A + \mathbf{B}_B \mathbf{M}_B) = 1/2\lambda \mathbf{M}_A^2 + \mu \mathbf{M}_A \mathbf{M}_B + 1/2\nu \mathbf{M}_B^2; \quad (11.110)$$

при антипараллельной ориентации векторов \mathbf{M}_A и \mathbf{M}_B эта энергия меньше, чем при параллельной ориентации. При антипараллельном расположении энергия должна быть близка к нулю, поскольку возможное решение задачи на экстремум функции (11.110) дает $M_A = M_B = 0$. Следовательно, при

$$\mu M_A M_B > 1/2(\lambda M_A^2 + \nu M_B^2). \quad (11.111)$$

Это означает, что основному состоянию будет отвечать ситуация, в которой намагниченность \mathbf{M}_A направлена противоположно намагниченности \mathbf{M}_B . Возможны также условия, в которых реализуются неколлинеарные спиновые конфигурации с еще меньшей энергией.

11.10.2.2. Температура Кюри и восприимчивость ферримагнетиков. Для определения восприимчивости составных подрешеток ферримагнетиков введем отдельные постоянные Кюри C_A и C_B для узлов типа A и B . Введение отдельных постоянных C для двух подрешеток необходимо, потому что обычно подрешетки различаются как типом, так и числом парамагнитных ионов. Пусть все взаимодействия отсутствуют, за исключением антиферромагнитного взаимодействия между узлами A и B , т.е. $\mathbf{B}_A = -\mu \mathbf{M}_B$, $\mathbf{B}_B = -\mu \mathbf{M}_A$, где μ – положительная величина. В обоих выражениях в силу вида (11.110) стоит одна и та же постоянная μ . Исходя из тех же соображений, которые приводились выше в связи с выражениями (11.95) и (11.96), в приближении усредненного поля получим:

$$(СГС) \quad M_A T = C_A (B_{\text{эфф}} - \mu M_B); \quad M_B T = C_B (B_{\text{эфф}} - \mu M_A). \quad (11.112)$$

Эта система уравнений относительно M_A и M_B имеет нетривиальное решение в отсутствие внешнего поля при условии

$$\begin{vmatrix} T & \mu C_A \\ \mu C_B & T \end{vmatrix} = 0. \quad (11.113)$$

Отсюда ферромагнитная температура Кюри дается выражением

$$T_C = \mu (C_A C_B)^{1/2}. \quad (11.114)$$

Решая систему (11.112) для M_A и M_B , получим выражение для восприимчивости при $T > T_C$

$$\chi = (M_A + M_B) / B_{\text{эфф}} = ((C_A + C_B)T - 2\mu C_A C_B) / (T^2 - T_C^2). \quad (11.115)$$

Результат получился более сложный, чем для ферромагнетика (11.95). Экспериментальные значения $1/\chi$ для $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ приведены на рис. 11.20.

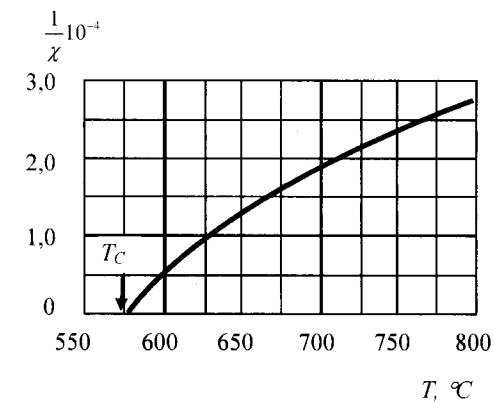


Рис. 11.20. Температурная зависимость обратной восприимчивости $1/\chi$ магнетита, $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, выше точки Кюри.

11.10.3. Антиферромагнетизм. Классическим примером магнитной структуры, определенной экспериментально методом дифракции нейтронов, является магнитная структура кристалла MnO , относящаяся к структурам типа NaCl .

Распределение ориентации спинов ионов Mn^{2+} в MnO , установленное методами дифракции нейтронов и показанное на рис. 11.21, согласуется с результатами магнитных

измерений. В атомной плоскости, параллельной грани (111), все спины ориентированы одинаково, а в соседней параллельной атомной плоскости ориентация спинов обратная и т.д. Следовательно, кристалл MnO – антиферромагнетик (см. схему на рис. 11.22).

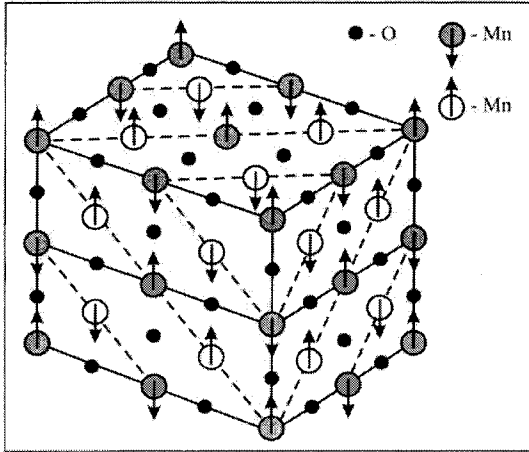


Рис. 11.21. Антиферромагнитное упорядочение в MnO.

В антиферромагнетике спины расположены попарно антипараллельно и суммарный магнитный момент кристалла равен нулю.

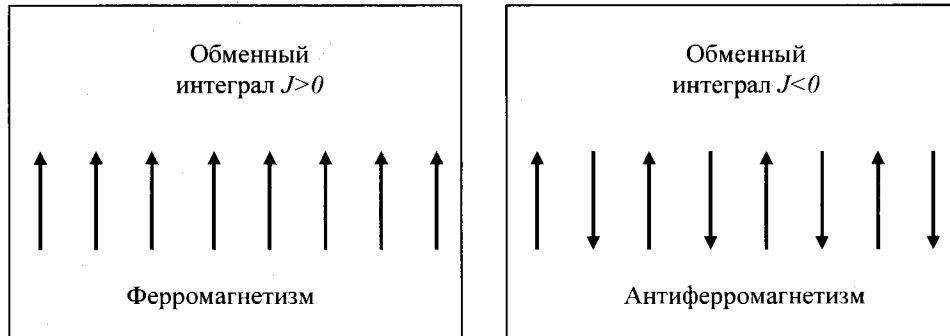


Рис. 11.22. Характер спинового упорядочения в ферромагнетике (обменный интеграл $J > 0$) и в антиферромагнетике ($J < 0$).

11.10.3.1. Точка Нееля. Антиферромагнитное упорядочение возникает в точке Нееля T_N и сохраняется ниже этой температуры. Магнитная восприимчивость антиферромагнетика при $T = T_N$ не бесконечна. Кривая зависимости $\chi(T)$ имеет при $T = T_N$ более или менее четко выраженный излом, как показано на рис. 11.23.

Антиферромагнетик можно рассматривать как частный случай ферримагнетика, в котором подрешетки A и B имеют равные намагниченности насыщения. Если в уравнении (11.112) положить $C_A = C_B = C$ и точку Нееля определить соотношением

$$T_N = \mu C, \tag{11.116}$$

где C относится к одной (любой из двух) подрешеток, то выражение для восприимчивости антиферромагнетика в парамагнитной области (при $T > T_N$) легко получить из формулы (11.115)

$$\chi = \frac{2CN - 2\mu C^2}{T^2 - (\mu C)^2} = \frac{2C}{T + \mu C} = \frac{2C}{T + T_N}. \tag{11.117}$$

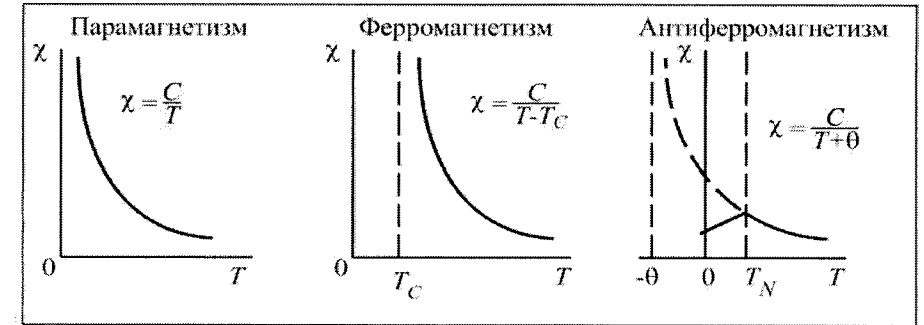


Рис. 11.23. Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ .

В ферромагнетиках в интервале температур $0 < T < T_C$ зависимость $\chi(T)$ носит сложный характер. В антиферромагнетиках ниже температуры Нееля спины ориентированы антипараллельно, восприимчивость достигает максимума при $T = T_N$, что на кривой $\chi(T)$ дает хорошо выраженный излом.

Экспериментальные результаты по зависимости $\chi(T)$ при $T > T_N$ хорошо описываются законом:

$$\chi = \frac{2C}{N + \theta}. \quad (\text{СГС}) \tag{11.118}$$

Экспериментальные значения отношения θ/T_N приведены в табл. 11.4, и часто довольно значительно отличаются от единицы, хотя из сопоставления (11.116) с (11.115) можно было бы ожидать, что отношение θ/T_N близко к единице. Значения θ/T_N , близкие к наблюдаемой величине, получаются из теории, если кроме взаимодействия ближайших соседей учесть взаимодействие данного атома с соседями, следующими за ближайшими, а также рассмотреть более общие случаи разбиения ионов на подрешетки.

11.10.3.2. Антиферромагнетик – скомпенсированный ферримагнетик. В качестве примера рассмотрим кристалл MnO (рис. 11.21), в котором спины ионов Mn^{2+} скомпенсированы. Переход из антиферромагнитной фазы в парамагнитную происходит при температуре Нееля T_N :

$$T_N = \mu C \chi = (2CT - 2\mu C^2)/(T^2 - (\mu C)^2), \text{ т.е. } \chi = 2C/(T + T_N) \text{ при } T > T_N. \tag{11.119}$$

В действительности экспериментальные значения хорошо описываются зависимостью

$$\chi = C/(T + \theta) \quad \text{при } T > T_N. \tag{11.120}$$

Отношение $\theta/T \sim 1 - 5$ и часто отличается от 1.

11.10.3.3. Восприимчивость антиферромагнетиков ниже температуры Нееля. Могут быть два различных расположения внешнего магнитного поля относительно оси спинов антиферромагнетика (оси антиферромагнетизма): 1) перпендикулярно оси и 2) параллельно оси. В самой точке Нееля восприимчивость почти не зависит от направления поля относительно оси антиферромагнетизма. В первом случае, когда магнитное поле перпендикулярно к оси антиферромагнетизма, восприимчивость можно вычислить, исходя из весьма простых соображений. Имея в виду, что в антиферромагнетике $|M_A|=|M_B|=M$, запишем выражение для плотности магнитной энергии. При наличии внешнего магнитного поля:

$$U = \mu \mathbf{M}_A \mathbf{M}_B - 1/2 \mathbf{B}_{\text{эфф}} (\mathbf{M}_A + \mathbf{M}_B) \cong \mu M^2 [1 - 1/2(2\varphi)^2] - 2\mathbf{B}_{\text{эфф}} M \varphi / 2, \quad (11.121)$$

где 2φ – угол между спинами S_A и S_B (рис. 11.24 а). Минимум энергии наблюдается при

$$dU/d\varphi = 0 = 4\mu M^2 \varphi - 2B_a M, \quad \text{что дает } \varphi = B_a / 2\mu M. \quad (11.122)$$

Отсюда получается выражение для перпендикулярной восприимчивости

$$(\text{СГС}) \quad \chi_{\perp} = 2M\varphi / B_a = 1/2\mu. \quad (11.123)$$

Таблица 11.4

Антиферромагнитные кристаллы

Вещество	Тип решетки парамагнитных ионов	Температура перехода, T_N , К	Параметр θ в законе Кюри–Вейсса, К	θ / T_N	$\frac{\chi(0)}{\chi(T_N)}$
MnO	ГЦК	116	611	5,3	2,3
MnS	ГЦК	160	528	3,3	0,82
MnTe	Гекс. слоевая	307	690	2,25	–
MnF ₂	ОЦ тетр.	67	82	1,24	0,76
FeF ₂	ОЦ тетр.	79	117	1,48	0,72
FeCl ₂	Гекс. слоевая	24	48	2,0	<0,2
FeO	ГЦК	198	570	2,9	0,8
CoCl ₂	Гекс. слоевая	25	38,1	1,53	–
CoO	ГЦК	291	330	1,14	–
NiCl ₂	Гекс. слоевая	50	68,2	1,37	–
NiO	ГЦК	525	~2000	~4	–
α -Mn	Сложная	~110	–	–	–
Cr	ОЦ	308	–	–	–
CrSb	Гекс. слоевая	723	550	0,76	0,25
Cr ₂ O ₃	Сложная	307	485	1,58	–
FeCo ₃	Сложная	35	14	0,4	0,25

Температура Нееля T_N данного вещества часто обнаруживает разброс для разных образцов, а в некоторых случаях наблюдается большой температурный гистерезис. Значения параметра θ определены из соотношения $\chi = C / (T + \theta)$, используя данные о восприимчивости выше истинной температуры перехода T_N .

Во втором случае, когда магнитное поле параллельно оси антиферромагнетизма (см. рис. 11.24 б), магнитная энергия не изменяется, если спины подрешеток А и В

составляют с полем равные углы. Следовательно, параллельная восприимчивость χ_{\parallel} $T = 0$ К равна нулю.

При увеличении температуры от абсолютного нуля до точки Нееля T_N параллельная восприимчивость плавно возрастает. Результаты измерений $\chi_{\perp}(T)$ и $\chi_{\parallel}(T)$, выполненные на кристалле MnF₂, показаны на рис. 11.25. В очень сильных полях параллельная (полю) ориентация спинов скачком переходит в перпендикулярную, поскольку такая конфигурация отвечает меньшей энергии.

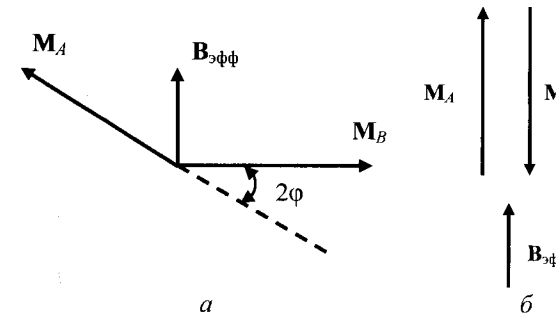


Рис. 11.24. Схема расположения намагниченностей подрешеток антиферромагнетика, поясняющая расчет перпендикулярной (а) и параллельной (б) восприимчивостей при 0 К в приближении усредненного поля.

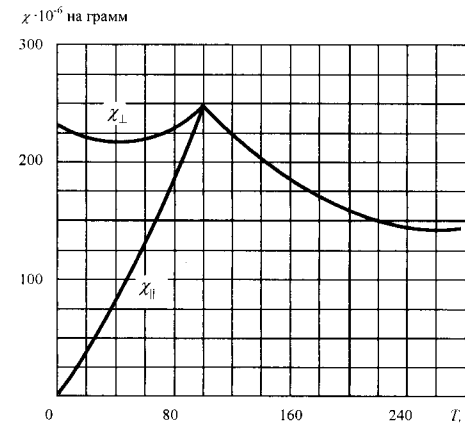


Рис. 11.25. Магнитная восприимчивость антиферромагнетика MnF₂ вдоль ($\chi_{\parallel}(T)$) и перпендикулярно ($\chi_{\perp}(T)$) тетрагональной оси.

11.11. Ферромагнитные домены

При $T < T_c$ все спиновые моменты атомов ферромагнетика, у которых имеются нестроенные d - или f -оболочки, в рамках микроскопически малых объемов выстроены в основном параллельно друг другу. Если же рассматривать образец в целом, то наблюдаемая его намагниченность может оказаться значительно меньше, чем ожидаемая намагниченность насыщения, для достижения которой необходимо приложить внешнего магнитного поля. Кроме того, оказывается, что в этом смысле «магнитное поведение» поликристаллических образцов аналогично поведению монокристаллов.

Объяснение этому дал Вейсс, предположив, что ферромагнитные образцы в магнитном отношении состоят из множества малых областей, названных доменами, в каждой из которых намагниченность равна намагниченности насыщения. Однако направление векторов намагниченности разных доменов не обязательно должны быть параллельны друг другу. Это предположение Вейсса было в 1935 г. теоретически обосновано Ландау и Лифшицем, которые показали, что нулевая намагниченность макроскопического образца,

состоящего из суммы доменов, может быть равна сумме намагниченностей насыщения каждого из доменов, но

$$M_{\Sigma} = \sum_i M_i = 0. \quad (11.124)$$

Домены образуются также в антиферромагнетиках, сегнетоэлектриках, антисегнетоэлектриках, сверхпроводниках, а иногда и в металлах в условиях, когда имеет место сильный эффект де Гааза – ван Альфена.

11.11.1. Движение границ при намагничивании. Намагниченность ферромагнитного образца, имеющего $M_{\Sigma} = 0$ при $H=0$, происходит за счет изменения формы и ориентации доменов. Уже в слабых полях наблюдается увеличение объема "выгодно" расположенных относительно внешнего поля доменов за счет доменов с "невыгодной" ориентацией, т.е. происходит процесс смещения (движения) границ доменов (рис. 11.26). Процесс смещения обратим (при малых H). Если внешнее поле снять, то домены восстановят исходную форму и размеры. Увеличение поля H приводит к тому, что рост выгодно ориентированных доменов осуществляется за счет необратимых процессов. Обратимому смещению границ доменов могут, например, препятствовать дефекты кристаллической структуры. Чтобы преодолеть их действие, граница домена должна получить от внешнего поля достаточно большую энергию. Это приводит к эффекту Баркгаузена – при плавном увеличении H намагниченность M изменяется скачкообразно (рис. 11.27). Если снять намагничивающее поле, то дефекты помешают границам доменов вернуться в исходное положение.

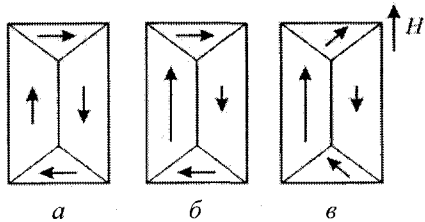


Рис. 11.26. Процессы при намагничивании ферромагнетика: $H = 0$ (а); смещение границ доменов (б); поворот вектора намагничивания (в).

Можно выделить следующие участки на кривой намагниченности, которые отражают соответствующие стадии процесса намагниченности: I – область линейного намагничивания (обратимого смещения границ доменов); II – необратимых смещений границ доменов; III – технического насыщения, когда происходят развороты векторов намагниченностей доменов вдоль поля H ; IV – очень медленный рост намагниченности за счет разворота по полю тех спинов внутри доменов, которые были разупорядочены благодаря конечной температуре. (рис. 11.27).

Кривая намагниченности описывается параметрами: намагниченность насыщения M_s и B_s ; остаточная намагниченность – M_r , B_r . Коэрцитивная сила – H_c (измеряется в единицах Ое) и определяется потерей энергии –

$$E_{пот} = \int_0^{M_s} H dM. \quad (11.125)$$

Коэрцитивная сила определяется как обратное поле, необходимое для того, чтобы довести до нуля магнитную индукцию (или намагниченность), перемещаясь по кривой намагниченности вниз от состояния насыщения. Обычно приведенное определение относится к петле гистерезиса (рис. 11.28), полученной в переменных B и H .

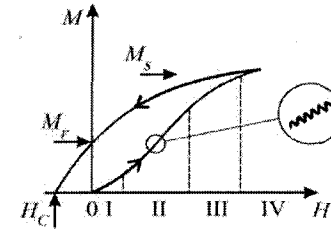


Рис. 11.27. Участки кривой намагниченности, эффект Баркгаузена.

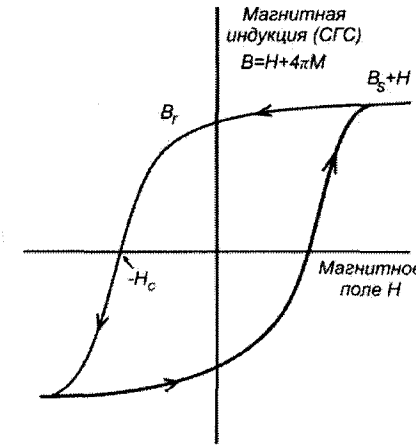


Рис. 11.28. Кривая намагниченности (петля гистерезиса). Коэрцитивная сила H_c – обратное поле, необходимое для того, чтобы уменьшить до нуля магнитную индукцию B ; остаточная индукция B_r – значение B при $H=0$; B_s – индукция насыщения, определяемое как предельное значение $(B-H)$ при больших H . Намагниченность насыщения M_s равна $B_s/4\pi$. В системе единиц СИ по вертикальной оси откладывают $B = \mu_0(H + M)$. (Масштаб по вертикальной оси сильно сжат).

В зависимости от величины коэрцитивной силы материалы подразделяются на магнитомягкие ($H_c < 800 \text{ A/m} \approx 11 \text{ Oe}$) и магнитожесткие материалы ($H_c > \sim 800 \text{ A/m} \approx 11 \text{ Oe}$).

11.11.2. Причины образования доменов. Ландау и Лифшиц показали, что образование доменной структуры является естественным следствием наличия различных конкурирующих вкладов в полную энергию ферромагнетика U . К этим вкладам относятся: 1) обменная энергия – $U_{обм}$; 2) энергия кристаллографической анизотропии – U_K ; 3) энергия магнитострикционной деформации – U_λ ; 4) магнитоупругая энергия – U_σ ; 5) магнито-статическая энергия – U_o ; 6) магнитная энергия – U_M :

$$U = U_{обм} + U_K + U_\lambda + U_\sigma + U_o + U_M. \quad (11.126)$$

11.11.2.1. Обменная энергия. Этот вклад, согласно Гейзенбергу, определяется выражением

$$U_{обм} = -\sum_{ij} J_{ij} (\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j), \quad (11.127)$$

где J_{ij} – обменный интеграл. Минимуму $U_{обм}$ в ферромагнетике соответствует состояние однородной намагниченности.

11.11.2.2. Энергия кристаллической магнитной анизотропии (или магнито-кристалльная энергия) – U_K . В ферромагнитном кристалле могут быть направления легкой и трудной намагниченности. Например, в объемноцентрированном кристалле α -Fe [110] – направление легкой, а [111] – трудной намагниченности, однако в гранецентрированном кристалле Ni – ситуация обратная (рис. 11.29). Для гексагонального

кристаллического кобальта "легкая" ось совпадает с с-осью [1100] (кривая *a*), а "трудное" направление лежит в базовой плоскости (кривая *б*).

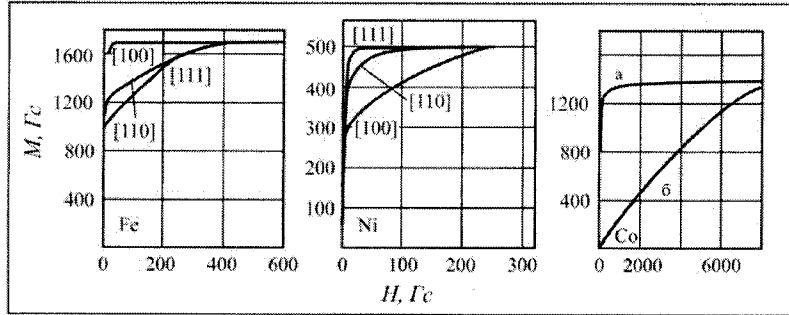


Рис. 11.29. Кривые намагниченности монокристаллов α -Fe, Ni и Co. Из кривых для железа следует, что направлением легкой намагниченности является [110], а трудной [111].

Одну из причин магнитной анизотропии иллюстрирует рис. 11.30. Намагниченность кристалла «чувствует» кристаллическую решетку благодаря перекрытию электронных орбит. Вследствие спин-орбитального взаимодействия распределение заряда имеет форму сфероида, а не сферы. Асимметрия в зарядовом распределении обусловлена симметрией кристалла, но также «отслеживает» ориентацию спина за счет L-S-взаимодействия. Вращение направления спина относительно кристаллографических осей изменяет обменную энергию, а также энергию электростатического взаимодействия зарядов в соседних парах атомов. Оба эффекта дают вклад в энергию кристаллической магнитной анизотропии.

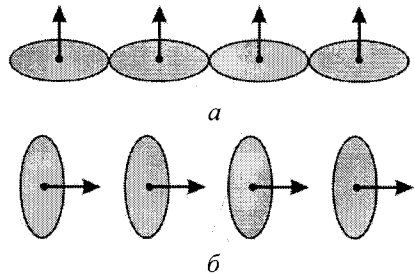


Рис. 11.30. Асимметрия перекрытия электронных оболочек соседних ионов как одна из причин кристаллографической магнитной анизотропии. Спин-орбитальное взаимодействие и изменение направления спина по отношению к осям кристалла изменяют обменную энергию, а также электростатическую энергию взаимодействия распределений заряда пар атомов. Энергия системы (а) иная, чем энергия системы (б).

Энергия анизотропии в одноосном кристалле может быть представлена в виде ряда

$$U_K = \sum_n K_n \alpha^{2n}, \quad (11.128)$$

где $\alpha = \cos \vartheta$ – направляющий косинус вектора магнитного момента \mathbf{M} относительно выделенной оси. Нечетные степени по α не включаются, ибо направления α и $-\alpha$ эквивалентны, K_n – константы кристаллографической анизотропии, не зависят от α и определяются из эксперимента. В большинстве случаев в разложении (11.128) достаточно взять три члена:

$$U_K = K_0 + K_1 \cos^2 \vartheta + K_2 \cos^4 \vartheta. \quad (11.129)$$

При $K_1 < 0, K_2 = 0$ получаем ферромагнетик с легкой осью, поскольку $\min(U_K)$ соответствует $\vartheta = 0$. Для кубического кристалла энергия анизотропии (комбинация $\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 = 1$) задается в виде

$$U_K = K_0 + K_1(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2. \quad (11.130)$$

Константы магнитоупругой анизотропии (в эрг/см³) составляют: Fe – $K_1 = 4,6 \cdot 10^5$, $K_2 = 1,5 \cdot 10^5$; Ni – $K_1 = -5,0 \cdot 10^4$, $K_2 = 2,3 \cdot 10^4$; Co – $K_1 = 4,1 \cdot 10^6$, $K_2 = 1,0 \cdot 10^6$.

Среди различных видов анизотропии следует отметить следующие. **Наведенная или ориентационная анизотропия** создается искусственно с помощью особой технологии обработки исходного материала, например, при холодной прокатке, отжиге в магнитном поле или в поле внешних упругих напряжений, перекристаллизации в магнитном поле, напылении пленок в присутствии магнитного поля, напылении пленок под углом и т.п. Один из механизмов формирования – направленное упорядочение дефектов, роль которых могут выполнять атомы замещения и внедрения в сплаве, вакансии, дислокации и т.п. Суть явления – диффузия примесных центров и их упорядочение вдоль таких направлений в кристалле, чтобы возникшая анизотропия стабилизировала имеющуюся ориентацию вектора намагниченности. Например, при отжиге в магнитном поле дефекты упорядочиваются и, таким образом, образуют одноосную анизотропию с направлением легкой оси, совпадающей с направлением магнитного поля.

Обменная или однонаправленная анизотропия осуществляется за счет обменных сил на границе двух магнитных фаз: ферромагнетика и антиферромагнетика.

Поверхностная анизотропия: поскольку молекулярное поле для ионов в объеме и на поверхности различается, то возникает поверхностная анизотропия, которая важна для тонких пленок. Неель показал, что,

$$U_{K, \text{нов}} = K_{\text{нов}} \cos \vartheta, \quad (11.131)$$

где ϑ – угол между вектором спонтанной намагниченности и нормалью к поверхности. Для Fe и Ni $U_{K, \text{нов}} \sim 0,1 - 1$ эрг/см².

11.11.2.3. Энергия магнитоупругой деформации – U_λ . Магнитоупругость – это изменение размеров l тела при намагничивании. Так, образец никеля – сжимается в направлении намагниченности и увеличивается в размерах в поперечном направлении, а образец железа в слабых полях увеличивается в направлении намагниченности. Величина $\Delta l/l = \lambda_s$ – константа магнитоупругости. Вообще говоря, константа магнитоупругости и, соответственно, магнитоупругая деформация, ϵ_y^M , являются тензорами:

$$\epsilon_{ij}^M = \sum_{k,l} \lambda_{ijkl} \alpha_k \alpha_l. \quad (11.132)$$

В случае кубической симметрии тензор λ_{ijkl} сводится к двум независимым константам $\lambda_{[100]}$ и $\lambda_{[111]}$. В этом случае λ можно представить в виде матрицы:

$$\begin{bmatrix} \lambda_{[100]} & -\lambda_{[100]}/2 & -\lambda_{[100]}/2 & 0 & 0 & 0 \\ -\lambda_{[100]}/2 & \lambda_{[100]} & -\lambda_{[100]}/2 & 0 & 0 & 0 \\ -\lambda_{[100]}/2 & -\lambda_{[100]}/2 & \lambda_{[100]} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3/4\lambda_{[111]} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 3/4\lambda_{[111]} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3/4\lambda_{[111]} \end{bmatrix}. \quad (11.133)$$

Если $\lambda_{[100]} = \lambda_{[111]} = \lambda$, то магнитострикция изотропна, что характерно для полиметаллов. В этом случае можно считать, что

$$\lambda = (2\lambda_{[100]} + 3\lambda_{[111]})/5. \quad (11.134)$$

Для Fe $\lambda_{[100]} = 19,5 \cdot 10^{-6}$ и $\lambda_{[111]} = -18,8 \cdot 10^{-6}$, что дает $\lambda = -3,48 \cdot 10^{-6}$.

Энергия магнитострикционной деформации равна

$$U_\lambda = E_\lambda \lambda_s^2 / 2, \quad (11.135)$$

где E_λ – модуль Юнга. Магнитострикционный эффект является обратимым.

Два соседних домена с противоположными векторами намагниченности $[110]$ и $[-110]$ не обладают упругой энергией, так как у них λ_s одинаковы (рис. 11.31 а). Энергия ферромагнитного образца понижается при образовании домена в форме трехгранной призмы, замыкающей магнитный поток (рис. 11.31 б). Замыкающий домен намагничен в направлении, перпендикулярном намагниченности двух доменов, т.е. по оси $[011]$. Поэтому он стремится удлиняться в направлении $[011]$, компенсируя сжатие в этом направлении, обусловленное расширением вдоль $[110]$. Таким образом, в замыкающем домене сосредоточен некоторый запас магнитоупругой энергии. Эта энергия пропорциональна объему замыкающего домена. Если остальные факторы не препятствуют, то образуется такое число доменов, при котором достигается минимум суммы этих двух энергий (рис. 11.31 в).

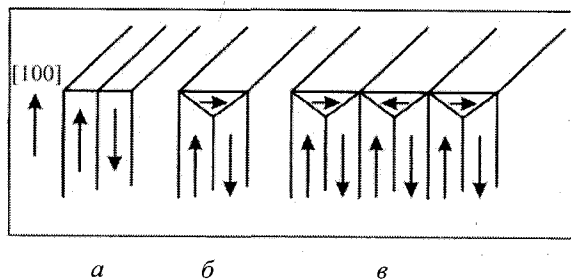


Рис. 11.31. Формирование доменной структуры.

11.11.2.4. Магнитоупругая энергия – U_σ . Магнитострикция – частный случай магнитоупругих взаимодействий. При наличии внешнего напряжения σ_{ij} эта энергия равна

$$U_\sigma = -\alpha \sigma_{ij} \varepsilon_{ij}^M. \quad (11.136)$$

11.11.2.5. Магнитостатическая энергия – U_0 . Появление магнитостатической энергии U_0 связано с тем, что при наличии свободных полюсов возникает размагничивающее поле. Для однодоменного кристалла сформированные на его поверхности полюса имеют большую магнитостатическую энергию, равную $(1/8\pi) \int B^2 dV \sim M_s^2 \approx 10^6$ эрг/см³, где M_s – намагниченность насыщения. Более точно

$$U_0 = N_p M_s^2 / 2, \quad (11.137)$$

где N_p – размагничивающий фактор. Магнитостатическая энергия уменьшается, если образец разбивается на антипараллельные намагниченные домены. В частности, для доменов с формой, изображенной на рис. 11.32 а, б, в энергии, соответственно, равны:

$$U_a \sim 0,85 M_s^2 d; \quad U_b \sim 0,53 M_s^2 d; \quad U_v \sim 0,374 M_s^2 d. \quad (11.138)$$

Магнитостатическая энергия может быть уменьшена до нуля при образовании доменов, замыкающих магнитные потоки внутри ферромагнитного вещества, как изображено на рис. 11.31. При $M_s = 1,7 \cdot 10^3$ Гс магнитостатическая энергия равна $U \sim 0,85 d^3 \cdot 10^6$ эрг/см³.

11.11.2.6. Магнитная энергия – U_M . Это энергия взаимодействия с внешним магнитным полем \mathbf{H} , которая, как известно, равна

$$U_M = -\mathbf{M}\mathbf{H}. \quad (11.139)$$

Минимуму полной энергии ферромагнетика соответствует не насыщенная конфигурация, а некоторая доменная структура.

11.11.2.7. Уравнение Ландау–Лифшица. Изменение намагниченности со временем (с учетом различных видов взаимодействия) описывается введением эффективного поля $\mathbf{H}_{эфф}$ и передается уравнением Ландау–Лифшица:

$$1/\gamma \cdot \partial \mathbf{M} / \partial t = [\mathbf{M}\mathbf{H}_{эфф}], \quad (11.140)$$

где $\gamma = eg/2m_e c$.

11.11.3. Стенки Блоха. Домены отделены друг от друга границами, в которых осуществляется изменение ориентации спина. Если вектора намагниченности при повороте не выходят из плоскости yz (см. рис. 11.32 а), то такие границы называют стенками Блоха. На рис. 11.32 а показана ситуация, имеющая место при скачкообразном повороте спинов на 180° , т.е. поворот происходит в одной плоскости. Для этого требуется энергия

$$\Delta E = -JS(-S) - [-JS^2] = 2JS^2. \quad (11.141)$$

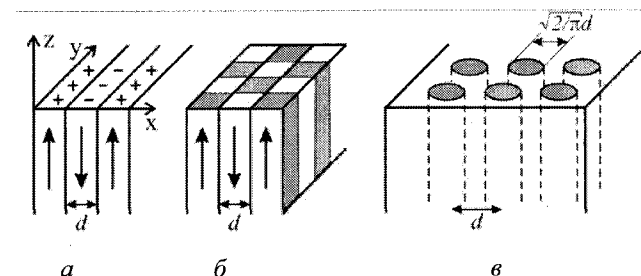


Рис. 11.32. Некоторые типы магнитных доменов и их магнитостатическая энергия.

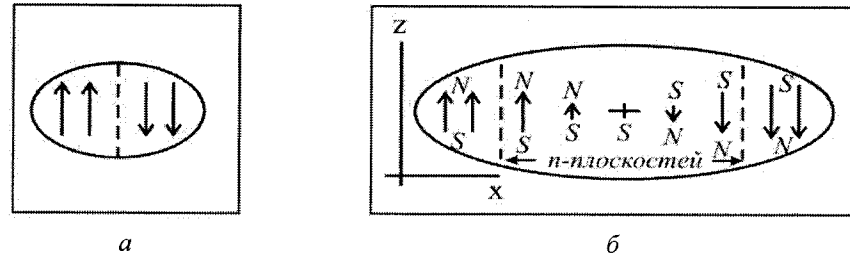


Рис. 11.33. Стенки Блоха.

Во втором случае (рис. 11.33 б) поворот осуществляется в стенке, состоящей из n -плоскостей, в каждой из которых спин поворачивается на угол π/n . Тогда обменная энергия между соседними спинами равна $\Delta E = -JS^2 \cos(\pi/n)$, а полная энергия обмена между всеми спинами составляет

$$\Delta E_{\text{об}} = n[-JS^2 \cos(\pi/n) - (-JS^2)] = nJS^2[1 - \cos(\pi/n)]. \quad (11.142)$$

При $n \gg l$ получаем:

$$\Delta E \approx \pi^2 / 2n \cdot JS^2. \quad (11.143)$$

Согласно (11.143) толщина стенки могла бы расти бесконечно, но этому препятствует энергия анизотропии: спин в стенке Блоха не ориентирован в направлении легкой намагниченности. Поэтому доля энергии анизотропии равна $\Delta E_K \sim n$. Баланс между обменной энергией и энергией анизотропии достигается в образцах Fe на толщине $\sim 300 a$ (a – период решетки):

$$W_{\text{wall}} \approx (\pi^2 / 2na^2) \cdot JS^2 + Kna. \quad (11.144)$$

Оценки показывают, что полная энергия стенки составляет $W_{\text{wall}} \sim 1$ эрг/см². Толщина стенки Блоха может быть определена из условия $\partial W_{\text{wall}} / \partial n = (-\pi^2 / 2n^2 a^2) \cdot JS^2 + Ka = 0$. Отсюда

$$n = (\pi^2 JS^2 / 2Ka^3)^{1/2}, \quad (11.145)$$

и, соответственно, толщина равна

$$\delta = na = (\pi^2 JS^2 / 2Ka)^{1/2} = \pi (A/K)^{1/2} = \pi \delta_0, \quad (11.146)$$

где

$$A = JS^2 / 2a \quad (11.147)$$

– плотность обменной энергии, а плотность энергии границы

$$\sigma = 2\pi (JKS^2 / 2a)^{1/2} = 2\pi (AK)^{1/2} = 2\pi \sigma_0. \quad (11.148)$$

Итак, поворот спина на 180° в блоховских границах происходит без выхода из плоскости намагниченности. При этом магнитостатическая энергия (энергия свободных полюсов) в объеме равна нулю, а на поверхности этой энергией можно пренебречь из-за

малости отношения $(S_{\text{полюс}}/V) \rightarrow 0$. В тонких пленках вкладом магнитостатической энергии поверхности пренебрегать можно не всегда. Впервые на значение магнитостатической энергии в тонких пленках указал Неель.

11.11.4. Неелевские границы. Неель, в частности, показал, что поворот вектора \mathbf{M} может осуществляться в плоскости пленки даже если векторы намагниченности лежат в плоскости пленки (рис. 11.34 б).

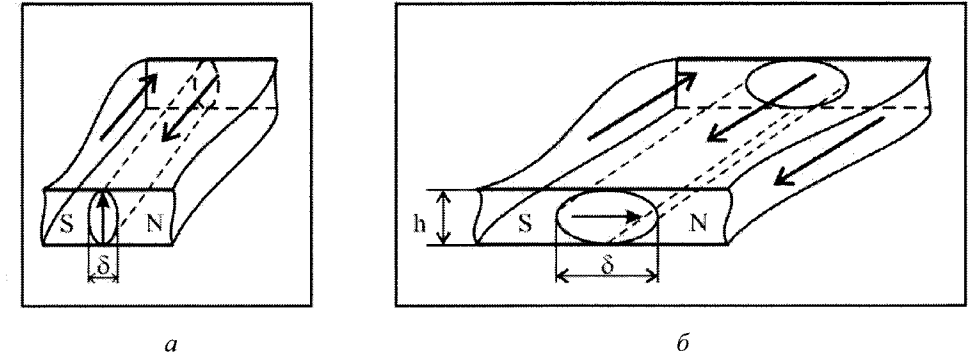


Рис. 11.34. Блоховские (а) и неелевские границы (б).

Блоховские границы выгоднее, чем неелевские, когда мал вклад магнитостатической энергии. В тонких пленках отношение $(S_{\text{полюс}}/V)$ для доменов перестает быть пренебрежимо малым, поэтому вклад магнитостатической энергии в блоховской границе возрастает. Аппроксимируя границу цилиндром эллиптического сечения, для магнитостатической энергии получаем:

$$U_0 = N_p M_{\text{эфф}}^2 / 2, \quad (11.149)$$

где $M_{\text{эфф}}$ – эффективная (средняя) намагниченность, изображенная вектором в стенке на рис. 11.34 б. Размагничивающий фактор в таком приближении будет равен для стенки Блоха

$$N_p = 4\pi\delta / (\delta + h), \quad (11.150 a)$$

для стенки Нееля

$$N_p = 4\pi h / (h + \delta), \quad (11.150 б)$$

где h толщина пленки. В обоих случаях $M_{\text{эфф}}^2$ примерно совпадают и равны $M_{\text{эфф}} \approx M_s / 2^{1/2}$, поэтому вклад магнитостатической энергии стенок в поверхностную плотность энергии $\sigma_0 = U_0 \delta$ равен

$$\sigma_0^{\text{Bl}} = \pi\delta^2 / (h + \delta) M_s^2, \quad (11.151)$$

$$\sigma_0^{\text{Neel}} = \pi h\delta / (h + \delta) M_s^2. \quad (11.152)$$

Из сопоставления этих выражений видно, что при $h < \delta$ плотность энергии неелевской границы меньше блоховской. В пленках Fe, Ni, пермаллоя неелевские границы

появляются при $h < 10^3 \text{ \AA}$. (Пермаллой – общее название группы сплавов Ni-Fe+Cu/Cr/Mo/Mn – обладает большой χ).

11.11.5. Страйп-структуры. Рассмотренные структуры, в том числе доменная структура Ландау–Лифшица с замкнутым магнитным потоком, имеют вид параллельных полос равной толщины. Структуры такого типа называют полосовыми доменными структурами или страйп-структурами. Их основные свойства следующие.

1. При $K_{\perp}/2\pi M_s^2 > 1$ ориентация \mathbf{M}_s в отдельных доменах не зависит от толщины пленки и вектор \mathbf{M}_s направлен вдоль оси легкого намагничивания, т.е. перпендикулярно поверхности пленки.
2. При $K_{\perp}/2\pi M_s^2 \leq 1$, если $h < h_{кр}$, вектор \mathbf{M}_s лежит в плоскости и домены разделены границами Нееля или типа колючей проволоки.
3. При $K_{\perp}/2\pi M_s^2 \leq 1$, если $h > h_{кр}$, возникают страйп-структуры с блоховскими границами, причем при $h \approx h_{кр}$ выход \mathbf{M}_s из плоскости пленки в страйп-доменах очень мал.
4. При $K_{\perp}/2\pi M_s^2 \ll 1$ расчет $h_{кр}$ удается провести точно:

$$h_{кр} = 2\pi (A/K_{\perp})^{1/2}, \quad (11.153 \text{ а})$$

где $A = JS^2/2a$ – плотность обменной энергии. Влияние магнитного поля учитывается соотношением

$$h_{кр} = 2\pi / (1-x) \cdot (A/K_{\perp})^{1/2}, \quad (11.153 \text{ б})$$

где $x = HM_s/2K_{\perp}$. Таким образом, появление страйп-структуры можно наблюдать при изменении магнитного поля, либо толщины образца.

5. Равновесная ширина домена страйп-структуры $d \approx h$. Эксперимент и теория дают зависимость типа $d \sim h^{1/2}$.
6. При дальнейшем увеличении толщины пленки наблюдается тенденция к переходу к доменным структурам замкнутого типа. Промежуточным этапом при переходе к доменной структуре Ландау–Лифшица является структура, изображенная на рис. 11.35. При $\varphi \rightarrow 0$ и $\Psi \rightarrow 0$ структура переходит в структуру Ландау–Лифшица. При $\varphi \rightarrow \pi/2$ и $\Psi \rightarrow \pi/2$ имеется возможность перейти в страйп-структуру с незамкнутым магнитным контуром.

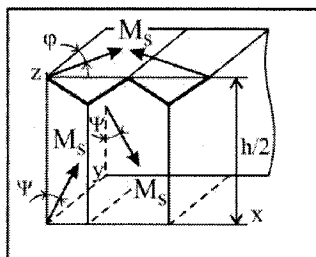


Рис. 11.35. Формирование доменной структуры в страйп-структуре.

11.11.6. Цилиндрические магнитные домены. При малом магнитном поле, таком, что $K_{\perp}/2\pi M_s^2 > 1$, намагниченность перпендикулярна плоскости параллельной оси легкой намагниченности и, обычно, лежит в плоскости пленки. Возникает структура с

незамкнутым потоком, относящаяся к разряду полосковых, однако полосковые домены сильно изгибаются и образуют структуру серпантинного типа (рис. 11.36 а). При возрастании поля длина доменов уменьшается и при $H > H_{\min}$ домены преобразуются в цилиндрические (рис. 11.36 б).

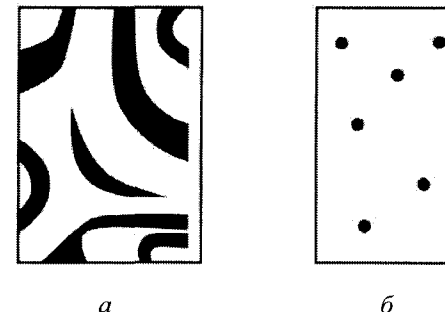


Рис. 11.36. Магнитные домены: серпантинного типа (а); цилиндрические (б).

11.12. Основные результаты теории ферро-, антиферро- и ферримагнетизма

1. Восприимчивость ферромагнетика выше точки Кюри в приближении усредненного поля выражается формулой: $\chi = C/(T - T_c)$.
2. В приближении усредненного поля эффективное магнитное поле связано с магнитным моментом ферромагнетика соотношением: $\mathbf{V}_{эфф} = \mathbf{H} + \lambda \mathbf{M}$, где $\lambda = T_c/C$.
3. Элементарные возбуждения в ферромагнетике – магноны. Дисперсионный закон для них в нулевом внешнем магнитном поле при $ka \ll 1$ имеет вид $\hbar\omega \approx Jk^2 a^2$. При низких температурах тепловое возбуждение магнонов дает вклад в теплоемкость и в изменение относительной намагниченности, пропорциональный $T^{3/2}$.
4. В антиферромагнетике две спиновые подрешетки одинаковы, но антипараллельны. В ферромагнетиках две подрешетки антипараллельны, но у одной из них магнитный момент больше, чем у другой.
5. В антиферромагнетике восприимчивость выше точки Нееля выражается формулой: $\chi = 2C/(T_c + \theta)$.
6. Домены с намагниченностью в разных направлениях отделены один от другого стенкой Блоха. Толщина стенки равна $\approx (J/Ka^3)^{1/2}$ постоянных решетки, энергия на единицу площади стенки $\approx (KJ/a)^{1/2}$, K – плотность энергии анизотропии.

ГЛАВА 12

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ТВЕРДЫЕ ТЕЛА

12.1. Общие свойства твердых тел

Под твердым телом понимают вещество, отличительным признаком агрегатного состояния которого при нормальных условиях является устойчивость формы. Для теплового движения структурных единиц твердого тела (атомов, ионов, молекул) характерно совершение малых колебаний относительно некоторых фиксированных положений равновесия. Свойства твердых тел определяются их химическим составом, видом межатомных связей, типом кристаллической структуры и степенью структурного совершенства, а также фазовым составом. В зависимости от количества образующих их элементов твердые тела можно подразделить на простые (однокомпонентные) и сложные (многокомпонентные), которые, в свою очередь, могут представлять собой химические соединения (неорганические или органические) либо твердые растворы различного типа (замещения, внедрения). Межатомные связи в твердых телах осуществляются в результате взаимодействия валентных электронов атомов (ионов), связь между атомами может быть ионной, ковалентной, металлической, а также ван-дер-ваальсовой или водородной (см. главу 3). Для многих твердых тел характерен смешанный тип химической связи.

Твердые тела бывают кристаллические и аморфные. Кристаллическое состояние характеризуется наличием дальнего порядка в расположении частиц, симметрией кристаллической решетки. Кристаллические твердые тела могут быть в виде монокристаллов или поликристаллов. Структурно-чувствительные свойства твердых тел, связанные с перемещением частиц и квазичастиц, а также магнитных и электрических доменов и др., существенно зависят от типа и концентрации дефектов кристаллической решетки. Равновесные собственные точечные дефекты (например, вакансии, межузельные атомы) термодинамически обусловлены и играют важную роль в процессах диффузии и самодиффузии в твердых телах. Это используется при гомогенизации, рекристаллизации, легирования и т.п. Ряд практически важных свойств твердых тел зависит от других видов структурных дефектов, имеющихся в кристаллах, – дислокаций, малоугловых и межзеренных границ, включений и т.д.

Для аморфного состояния твердого тела характерно наличие только ближнего порядка; оно термодинамически неустойчиво, однако при комнатных температурах переход в кристаллическое состояние обычно не реализуется и может осуществляться лишь при нагреве. Аморфные твердые тела, в отличие от большинства кристаллических, изотропны. По фазовому составу твердые тела разделяются на однофазные и многофазные. Форма и распределение фазовых составляющих могут оказывать сильное влияние на различные свойства многофазных твердых тел. К наиболее важным в практическом отношении свойствам твердых тел относят механические, электрические, тепловые, магнитные, оптические.

Механические свойства твердых тел – упругость, пластичность, твердость, хрупкость, прочность – характеризуют их способность сопротивляться деформации и разрушению при воздействии внешних напряжений. Для большинства твердых тел (за исключением некоторых полимерных материалов типа каучука) упругая деформация линейно зависит от величины приложенных напряжений (закон Гука). В монокристаллах и текстурированных поликристаллах упругая деформация анизотропна. Твердые тела с металлическим типом химической связи обычно более пластичны по сравнению с твердыми телами, имеющими ионный тип связи, и очень часто при больших напряжениях

испытывают вязкое разрушение (тогда как вторые обычно хрупкие). Пластичность твердых тел возрастает с повышением температуры.

Электрические свойства твердых тел, как и многие другие физические свойства, объясняются на основе квантовомеханических представлений, приведших к разработке зонной теории (см. главу 10), которая справедлива для кристаллических твердых тел. В случае аморфных твердых тел вследствие разупорядоченности их структуры разработка строгой теоретической зонной модели сталкивается со значительными трудностями. Обычно оперируют понятием квазизапрещенных зон, разделяющих разрешенные зоны, края которых вследствие возмущений, вызванных структурной разупорядоченностью, по сравнению с кристаллическим твердым телом несколько сдвигаются и размываются.

Тепловые свойства твердых тел находят объяснение на основе динамической теории кристаллических решеток, в соответствии с которой решетка представляет совокупность связанных квантовых осцилляторов различной частоты. Квант колебательной энергии представляется в виде фонона – квазичастицы, соответствующей волне смещения атомов (ионов) и молекул кристалла из положений равновесия. Энергия фонона $E_{\phi} = h\nu$, его импульс $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, где ν – частота колебаний, \mathbf{k} – волновой вектор акустической волны, соответствующей данному фонону. Среднее число фононов с энергией E_{ϕ} изменяется с температурой в соответствии со статистикой Бозе – Эйнштейна. Из энергий фононов складывается общая тепловая энергия твердого тела (за исключением энергии, которой оно может обладать при 0 К). Фононы взаимодействуют между собой, с другими частицами и квазичастицами, а также с дефектами кристаллической решетки твердого тела. Вследствие этого они часто играют роль внутреннего термостата, поглощая избыточную энергию возбужденных частиц и квазичастиц в процессах релаксации. Макроскопические свойства твердых тел описываются на основе представлений о газе фононов. Для аморфных твердых тел понятие фонона удается ввести только для низкочастотных акустических колебаний, которые слабо чувствительны к ближнему порядку в расположении структурных единиц твердого тела.

Теплоемкость твердых тел при высоких температурах определяется законами классической статистической механики, при низких – квантовой механики. Условной границей, разделяющей сферу действия этих законов, является температура Дебая.

Тепловое расширение твердых тел связано с агармонизмом тепловых колебаний атомов (см. главу 6). Коэффициент теплового расширения α тем меньше, чем прочнее межатомные связи в твердом теле. В кристаллических твердых телах с несимметричной структурой коэффициент α анизотропен.

Теплопроводность в твердом теле в общем случае складывается, в основном, из электронной и фононной составляющих. Вклад каждой из них зависит от природы твердого тела. В металлах основную роль в переносе тепла при обычных температурах играют электроны проводимости. В диэлектриках тепловая энергия передается преимущественно фононами и пропорциональна теплоемкости вещества, средней скорости и средней длине свободного пробега фононов. В полупроводниках преобладание того или иного механизма теплопроводности определяется наличием, типом и концентрацией примесей и, как и в других твердых телах, зависит от состояния кристаллической решетки (аморфное, моно- или поликристаллическое), а также присутствием структурных дефектов.

Магнитные свойства твердых тел (см. главу 11) определяются наличием или отсутствием у частиц, образующих твердые тела, магнитных моментов. Основную роль в формировании магнитных свойств твердых тел играют электроны, каждый из которых обладает собственным (спиновым) магнитным моментом (магнетон Бора). Дополнительный небольшой вклад в образование магнитных моментов может быть связан со спином нуклонов и орбитальным движением электронов. По магнитным свойствам

твердые тела разделяются на парамагнетики, диамагнетики, ферромагнетики, антиферромагнетики и ферримагнетики.

Оптические свойства твердых тел зависят от характера взаимодействия электромагнитного поля с веществом (см. секцию «Основы электродинамики дисперсных систем»). Поглощение излучения обусловлено переходом частиц, образующих твердое тело, в возбужденное состояние. С обратным переходом частиц из возбужденного состояния в невозбужденное связана люминесценция. Коэффициент поглощения зависит от длины волны излучения и природы твердого тела.

Для металлов, имеющих высокую концентрацию свободных электронов, свойственны высокие коэффициенты отражения излучения в широком спектральном диапазоне. Это связано с тем, что большая часть энергии, приобретенной свободными электронами поверхностного слоя металла, расходуется на генерацию вторичных волн, сложение которых образует отраженную волну. Вследствие этого, при переходах электронов в зоне проводимости металлов поглощаются сколь угодно малые кванты электромагнитной энергии, при взаимодействии внешнего электромагнитного поля с электронами в тонком поверхностном слое металла индуцируются токи (скин-эффект). Они играют экранирующую роль и приводят к резкому (экспоненциальному) затуханию волны внутри металла.

В полупроводниках и диэлектриках в зависимости от длины волны падающего электромагнитного излучения поглощение связано с одним из следующих основных механизмов: 1) собственное (фундаментальное) поглощение, вызванное возбуждением электронов из валентной зоны в зону проводимости; 2) экситонное поглощение, обусловленное образованием возбужденного состояния связанной пары электрон–дырка; 3) поглощение свободными носителями заряда; 4) поглощение на дефектах кристаллической решетки. Для кристаллического твердого тела (за исключением кристаллов кубической сингонии) характерна анизотропия оптических свойств, вызывающая такие явления, как поляризация света и двойное лучепреломление.

12.2. Типы кристаллов

Термин *кристалл* происходит от греческого *krystallos*; кристалл – первоначально лед, означает твердое тело, обладающее трехмерной периодической атомной (или молекулярной) структурой и, при определенных условиях, образования, имеющее естественную форму правильного симметричного многогранника (рис. 12.1). Каждому химическому веществу, находящемуся при данных термодинамических условиях (температуре и давлении) в кристаллическом состоянии, соответствует определенная кристаллическая структура и зависящая от нее внешняя огранка.

Кристалл, выросший в неравновесных условиях и не имеющий правильной огранки (или потерявший ее в результате обработки), сохраняет кристаллическую структуру и все определяемые ею свойства. На макроуровне, т.е. при рассмотрении участков кристалла, существенно превышающих расстояния между атомами и размеры элементарных ячеек, кристалл можно считать сплошной однородной твердой средой, физические, физико-химические и другие свойства которой обладают анизотропией и симметрией.

Большинство твердых материалов (например, многие горные породы, технические металлы и сплавы) являются поликристаллическими; они состоят из множества отдельных беспорядочно ориентированных мелких кристаллических зерен (кристаллитов). Крупные отдельные однородные кристаллы с непрерывной кристаллической решеткой называют монокристаллами. Таковы кристаллы минералов, например громадные (до сотен кило-

грамм) кристаллы кварца (горного хрусталя), флюорита, кальцита, полевого шпата или относительно мелкие кристаллы берилла, алмаза и др.

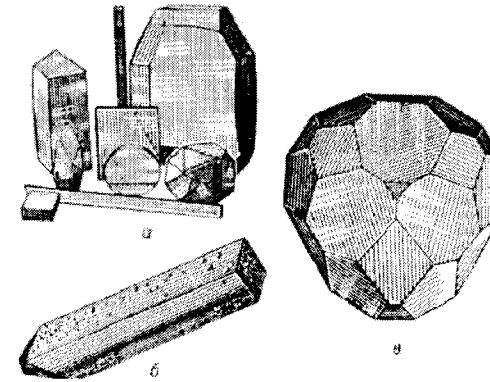


Рис. 12.1. Некоторые синтетические монокристаллы и изделия из них (кварц, гранат, K_2HPO_4 , алюмокалиевые квасцы и др., стержни рубина для лазеров, сапфировые пластинки (а); кристалл аспаргат-транс-аминазы (длина ~ 1 мм) (б); микромонокристалл Ge (размер ~ 5 мкм) (в).

Кристаллы образуются и растут чаще всего из жидкой фазы – раствора или расплава; возможно получение кристаллов из газовой фазы или при фазовом превращении в твердой фазе. Существуют промышленные и лабораторные методы выращивания синтетических кристаллов – аналогов природных кристаллов (кварц, рубин, алмаз и др.) и различных технических кристаллов, например кремния, германия, лейкосапфира, гранатов. Кристаллы образуются и из таких природных веществ, как белки, нуклеиновые кислоты, а также из вирусов. При определенных условиях можно получить кристаллы синтетических полимеров. Основные методы исследования кристаллов, их атомной структуры и ее дефектов – рентгенография, нейтронография, электронография, электронная микроскопия; используют также оптические и спектроскопические методы, в том числе ЭПР, ЯМР, электронную и мессбауэровскую спектроскопию и др.

12.3. Геометрия кристаллов

Выросшие в равновесных условиях кристаллы имеют форму правильных многогранников той или иной симметрии. До начала XX века основным методом описания кристаллов, их идентификации являлась гониометрия, основанная на измерении межгранных углов кристаллов, однако затем с появлением рентгеноструктурного анализа она практически потеряла свое значение.

Два основных закона геометрической кристаллографии – Стенона (Стено) и Гаюи. Первый (закон постоянства углов) гласит: углы между соответствующими гранями кристаллов одного и того же вещества постоянны, грани при росте кристаллов передвигаются параллельно самим себе. Закон рациональных параметров Гаюи утверждает, что если принять за оси координат три непараллельных ребра кристалла, то расположение любой грани кристалла можно задать целыми числами. Одна из граней кристалла $p'_1 p'_2 p'_3$ условно выбирается как единичная (рис. 12.2); отрезки $Op_1(a)$, $Op_2(b)$ и $Op_3(c)$, отсекаемые этой гранью на координатных ребрах, принимаются за единицы измерения вдоль осей координат. В общем случае оси координат не ортогональны и $a \neq b \neq c$. Отрезки, отсекаемые на осях координат любой гранью кристалла, относятся как целые числа p_1 , p_2 и p_3 , т.е. могут быть выражены как кратные некоторых осевых единиц a , b и c . Эти геометрические законы привели к выводу о существовании кристаллической решетки, что подтвердилось после открытия дифракции рентгеновских лучей.

Атомная структура кристаллов описывается как совокупность повторяющихся в пространстве одинаковых элементарных ячеек, имеющих форму параллелепипедов с

ребрами a , b , c (периоды кристаллической решетки). Расположение атомных плоскостей кристаллической решетки (которым могут соответствовать и грани кристалла) характеризуется кристаллографическими индексами (или индексами Миллера). Они связаны с отсекаемыми соответствующей плоскостью на трех осях кристаллографической системы координат отрезками, длины которых p_1 , p_2 и p_3 выражены в постоянных решетке a , b и c . Если величины, обратные p_1 , p_2 и p_3 , привести к общему знаменателю, а затем отбросить его, то полученные три целых числа $h=p_2p_3$, $k=p_1p_3$, и $l=p_1p_2$ и есть индексы Миллера. Они записываются в круглых скобках (hkl) . Как правило, кристалл имеет грани с малыми значениями индексов, например (100) , (110) и (311) . Равенство нулю одного или двух индексов означает, что плоскости параллельны одной из кристаллографических осей (осей координат). Если грань пересекает отрицательное направление оси, то над индексом ставится знак минус, например $(\bar{1}21)$. Периоды ячеек a , b и c , а также углы между ребрами α , β и γ измеряют рентгенографически.

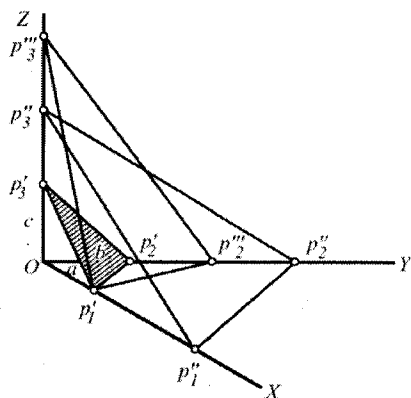


Рис. 12.2. Графическое изображение расположения граней в кристалле.

12.4. Симметрия кристаллов

При некоторых геометрических преобразованиях g_i кристалл способен совмещаться с самим собой, оставаясь инвариантным (неизменным). На рис. 12.3 *a* изображен кристалл кварца. Внешняя его форма такова, что поворотом на 120° вокруг оси 3 он может быть совмещен сам с собой (совместимое равенство). Кристалл Na_2SiO_3 (рис. 12.3 *б*) преобразуется сам в себя отражением в плоскости симметрии m (зеркальное равенство).

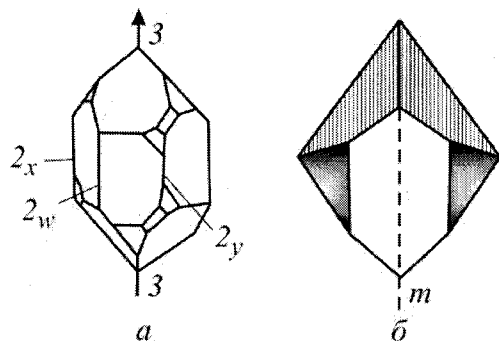


Рис. 12.3. Примеры кристаллов разной симметрии: кристалл кварца (3 – ось симметрии 3-го порядка; 2_x , 2_y , 2_w – оси 2-го порядка) (а); кристаллогидрат Na_2SiO_3 , (m – плоскость симметрии) (б).

Преобразования (операции) симметрии любого кристалла g_i – повороты, отражения, параллельные переносы или комбинации этих преобразований – составляют математи-

ческие группы $G(g_0, g_1, \dots, g_{n-1})$. Число n операций, образующих группу G , называется порядком группы. Группы преобразований кристаллов обозначают G_m^3 , где m – число измерений, в котором объект периодичен, верхний индекс 3 означает три измерения пространства, в которых эти группы определены. Кристаллический многогранник макроскопически неперiodичен, группы симметрии таких многогранников (точечные группы) обозначают G_0^3 . Микроструктура кристаллов на атомном уровне – трехмерно-периодическая структура, которая описывается как кристаллическая решетка соответствующей группы симметрии G_3^3 .

После преобразования симметрии части объекта, находившиеся в одном месте, совпадают с частями, находящимися в другом месте. Это означает, что симметричный объект состоит из равных – совместно и (или) зеркально – частей.

Симметрия кристаллов проявляется не только в их структуре и свойствах в реальном трехмерном пространстве, но и при описании энергетического спектра электронов кристалла, при анализе дифракции рентгеновских лучей и электронов в кристаллах в так называемом обратном пространстве и т.п.

Пример кристалла, которому присущи несколько операций симметрии, – кристалл кварца; он совмещается сам с собой при поворотах вокруг оси 3 на 120° (операция g_1), на 240° (операция g_2), а также при поворотах на 180° вокруг осей 2_x , 2_y , 2_w (операции g_3 , g_4 , g_5). Каждой операции симметрии может быть сопоставлен элемент симметрии – прямая, плоскость или точка, относительно которой производится данная операция. Например, оси 3, 2_x , 2_y , 2_w – оси симметрии, плоскость m – плоскость зеркальной симметрии и т.п. Последовательное проведение двух операций симметрии также является операцией симметрии. Всегда существует операция идентичности (отождествление) $g_0 = 1$, ничего не изменяющая в кристалле, геометрически соответствующая неподвижности объекта или повороту его на 360° вокруг любой оси.

12.4.1. Точечные группы симметрии. Операции точечной симметрии кристалла – повороты вокруг оси симметрии порядка N на угол, равный $360^\circ/N$, рис. 12.4 *a*; отражение в плоскости симметрии m (зеркальное отражение, рис. 12.4 *б*); инверсия $\bar{1}$ (симметрия относительно точки, рис. 12.4 *в*); инверсионные повороты \bar{N} (комбинация поворота на угол $360^\circ/N$ с одновременной инверсией, рис. 12.4 *г*). Геометрически возможные сочетания этих операций определяют ту или иную точечную группу симметрии. При преобразованиях точечной симметрии по крайней мере одна точка объекта остается неподвижной. В ней пересекаются все элементы симметрии.

Число точечных групп симметрии G_0^3 бесконечно. Однако в кристаллах, ввиду наличия кристаллической решетки, возможны только операции и соответствующие оси симметрии до 6-го порядка, кроме 5-го (в кристаллической решетке такая ось невозможна), которые обозначаются символами 1, 2, 3, 4, 6, а также инверсионные оси: $\bar{1}$ (она же – центр симметрии), $\bar{2}$ (она же – плоскость симметрии m), $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$. Поэтому число точечных групп симметрии кристаллов, иначе их называют кристаллографическими классами кристаллов, ограничено, их всего 32 (см. табл. 12.1). В международные обозначения точечных групп входят символы порождающих их операций симметрии. Эти группы объединяются по симметрии формы элементарной ячейки в 7 сингоний – триклинную, моноклинную, ромбическую, тетрагональную, тригональную, гексагональную и кубическую.

Совокупность кристаллографически одинаковых граней (т.е. совмещающихся друг с другом при операциях симметрии данной группы) образует так называемую простую форму кристалла. Всего существует 47 простых форм кристаллов, но в каждом классе могут реализоваться лишь некоторые из них. Кристалл может быть ограничен гранями

одной простой формы (рис. 12.5 а), но чаще комбинацией этих форм (рис. 12.5 б). Огранка каждого кристалла подчиняется описывающей его точечной группе симметрии при равномерном увеличении размеров кристаллического многогранника, когда он имеет идеальную форму (рис. 12.6).

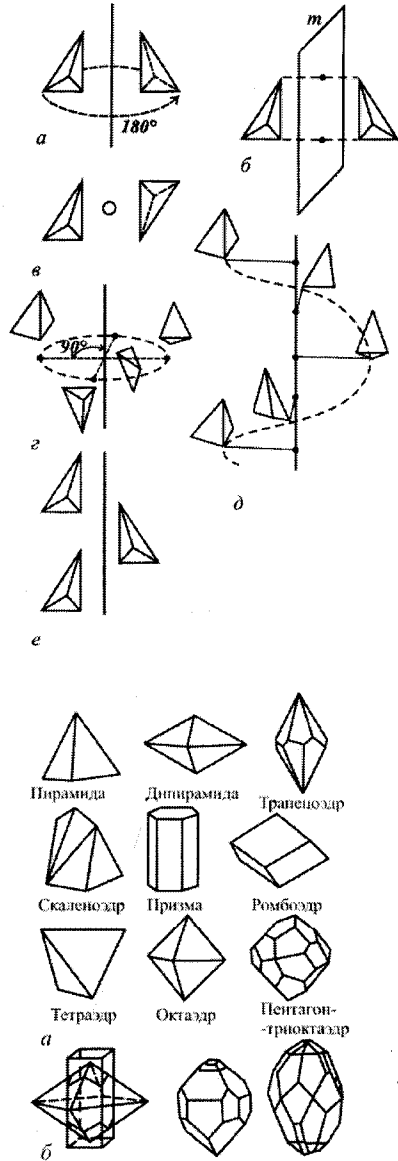


Рис. 12.4. Простейшие операции симметрии: поворот (а); отражение (б); инверсия (в); инверсионный поворот (г); винтовой поворот (д); скользящее отражение (е).

Группы, содержащие лишь повороты, описывают кристаллы, состоящие только из совместимо равных частей (группы 1-го рода; примеры таких операций даны на рис. 12.4 а, д). Группы, содержащие отражения или инверсионные повороты, описывают кристаллы, в которых есть зеркально равные части (группы 2-го рода; примеры на рис. 12.4 б, г, е). Кристаллы, описываемые группами 1-го рода, например кварца, винной кислоты,

могут кристаллизоваться в двух так называемых энантиоморфных формах (правой и левой), каждая из которых не содержит элементов симметрии 2-го рода.

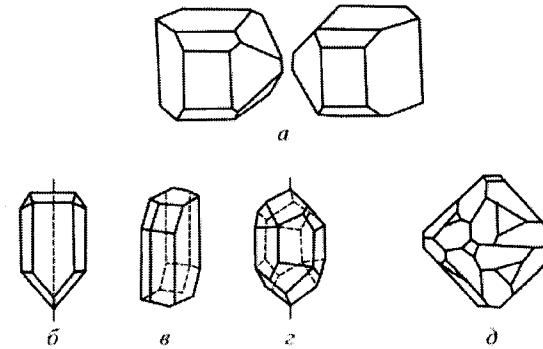


Рис. 12.6. Примеры огранки кристаллов, принадлежащих к разным точечным группам симметрии (классам): класс 2 (одна ось симметрии 2-го порядка, левая и правая формы (а)); класс m (одна плоскость симметрии) (б); класс $\bar{1}$ (центр симметрии) (в); класс 6 (одна инверсионная ось 6-го порядка) (г); класс 432 (оси 4-го, 3-го и 2-го порядков) (д).

Многие свойства кристаллов, принадлежащих к определенным точечным группам симметрии, описываются так называемыми предельными точечными группами, содержащими оси симметрии бесконечного порядка ∞ . Наличие оси ∞ означает, что объект совмещается сам с собой при повороте на любой, в том числе бесконечно малый, угол (изотропные твердые тела, текстуры). Таких групп 7 (рис. 12.7). Таким образом, всего имеется 39 точечных групп, описывающих симметрию свойств кристаллов.

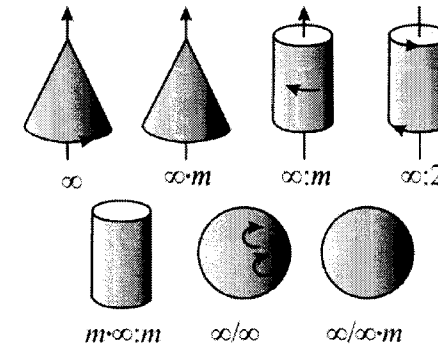


Рис. 12.7. Фигуры, иллюстрирующие предельные группы симметрии.

Симметрия структуры кристаллов (расположения атомов и молекул, электронной плотности) описывается пространственными группами симметрии (называемыми также федоровскими в честь установившего их Е.С. Федорова). Характерные для решетки операции – три некопланарных переноса a, b, c – называются трансляциями, они задают трехмерную периодичность атомной структуры кристаллов. Перенос структуры на векторы a, b, c или любой вектор $t = p_1a + p_2b + p_3c$, где p_1, p_2, p_3 – любые целые положительные или отрицательные числа, совмещает структуру кристалла с собой и, следовательно, является операцией (трансляционной) симметрии. Совокупность трансляций представляет собой группу переносов T_3 , которая является подгруппой $T_3 \subset G_3^3$ каждой федоровской группы (т.е. содержит часть операций G_3^3 – только трансляции); таких групп, называемых также типами решеток Браве, 14 (рис. 12.8). Они имеют элемен-

тарную ячейку, соответствующую данной сингонии, но могут отличаться центрированностью части или всех граней, или объемом ячейки. Вследствие возможности комбинирования в решетке трансляций и операций точечной симметрии в федоровских группах G_3^3 возникают операции и соответствующие им элементы симметрии с трансляционной компонентой – винтовые оси различных порядков и плоскости скользящего отражения (рис. 12.4 г – е). Всего известно 230 пространственных групп симметрии G_3^3 .

Таблица 12.1

Точечные группы симметрии

ОБОЗНАЧЕНИЯ ТОЧЕЧНЫХ ГРУПП СИММЕТРИИ					
Сингония	Символ вида симметрии		Сингония	Символ вида симметрии	
	международный (федоровский)	по Шенфлису		международный (федоровский)	по Шенфлису
Триклинная $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	1	C_1	Тригональная $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	3	C_3
	$\bar{1}$	$C_1 = S_2$ $C_{1h} = C_s$ $C_{1k} = C_s$		32	D_3
Моноклиная $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$	m	C_{2v} C_{2h}	Гексагональная $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$3m$	C_{3v}
	2	C_2		$\bar{3}$	C_{3i}
Ромбическая $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$2/m$	C_{2h}	Кубическая $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\bar{3}m$	D_{3d}
	$mm2$	C_{2v}		$\bar{6}$	C_{3h}
	222	$D_2 = V$		$\bar{6}m2$	D_{3h}
Тетрагональная $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	mmm	$D_{2h} = V_h$	6	C_6	
	4	C_4	622	D_6	
	$4/m$	C_{4h}	$6/m$	C_{6h}	
	$4mm$	C_{4v}	$6mm$	C_{6v}	
	422	D_4	$6mmm$	D_{6h}	
	$4/mmm$	D_{4h}	23	T	
	$\bar{4}$	S_4	$m\bar{3}$	T_h	
$\bar{4}2m$	$D_{2d} = V_d$	432	T_d		
			$\bar{m}3n$	O	
				O_h	

Примечание. Точечные группы симметрии чаще в литературе обозначают международными символами.

Трансляционные компоненты элементов микросимметрии макроскопически не проявляются, например винтовая ось в огранке кристалла проявляется как соответствующая простая поворотная ось. Поэтому каждая из 230 групп G_3^3 макроскопически сходственна (гомоморфна) с одной из 32 точечных групп G_0^3 . Например, на точечную группу

mmm гомоморфно отображается 28 пространственных групп: $Pmmm$, $Pnmm$, $Pcmm$, $Pbam$ и т.д.

12.4.2. Атомное строение кристаллов. Методы структурного анализа позволяют определить конкретную кристаллическую структуру любого вещества (расположение атомов в элементарной ячейке, расстояния между ними, параметры тепловых колебаний атомов кристаллов и т.д.). Примеры некоторых атомных структур кристаллов даны на рис. 12.9.

Кристаллические структуры классифицируют по их химическому составу, в основном определяющему тип химической связи, по взаимной координации атомов (слоистые, цепные, каркасные, координационные структуры). При изменении температуры или давления структура кристаллов может изменяться.

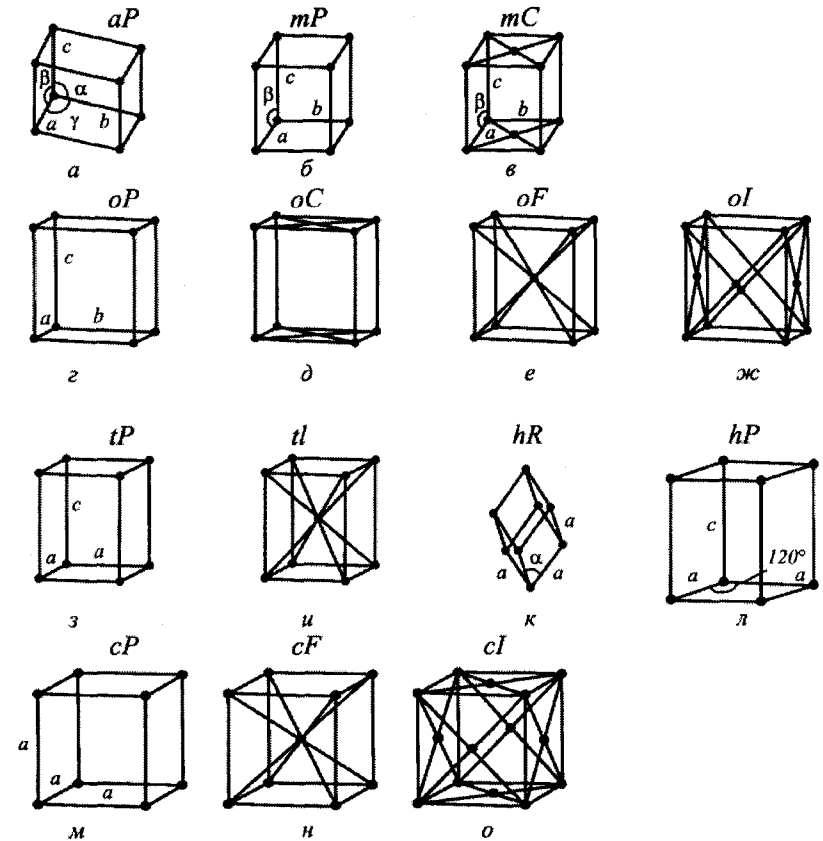


Рис. 12.8. Четырнадцать решеток Браве: триклинная (а); моноклинные (б, в); ромбические (г – ж); тетрагональные (з, и); тригональная (ромбоэдрическая) (к); гексагональная (л); кубические (м – о). Тип решетки: примитивный (а, б, г, з, к, м); базоцентрированный (в, д, л); объемноцентрированный (е, и, н); гранецентрированный (ж, о).

Существование у данного вещества нескольких кристаллических модификаций (фаз) называется полиморфизмом. Некоторые кристаллические структуры метастабильны,

например алмаз, который не переходит в графит при обычных условиях. В то же время разные соединения могут иметь одинаковую кристаллическую структуру (изоморфизм).

Распределение кристаллов по пространственным группам симметрии – по точечным группам (классам) и сингониям – неравномерно. Как правило, чем проще химическая формула вещества, тем выше симметрия его кристалла. Так, почти все металлы имеют кубическую или гексагональную структуру, основанную на так называемой плотной упаковке атомов. Усложнение химической формулы вещества ведет к понижению симметрии его кристалла и увеличению размеров элементарных ячеек. Молекулярные кристаллы почти всегда относятся к низшим сингониям.

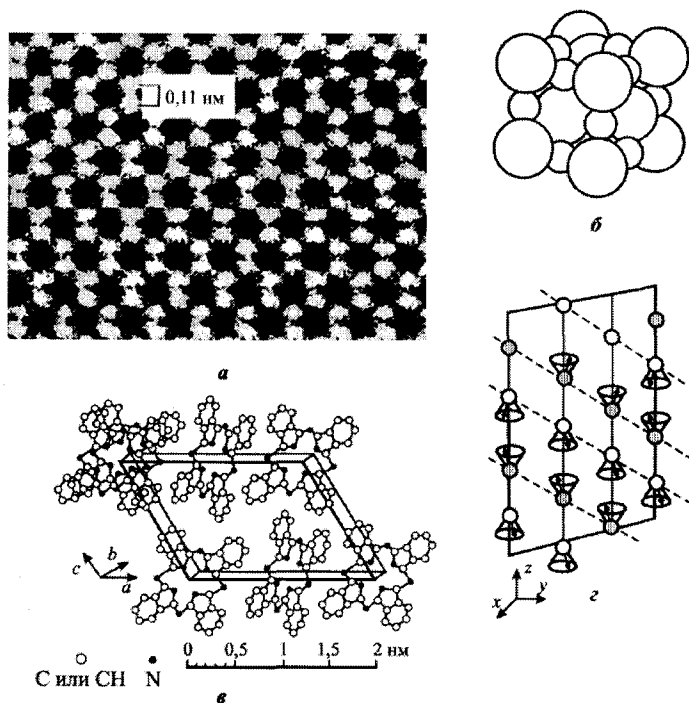


Рис. 12.9. Примеры атомных структур: алмаз (электронная микрофотография высокого разрешения, расположение атомов в проекции на плоскость (110)) (а); NaCl (изображение структуры в соприкасающихся шарах) (б); фталоцианин (расположение молекул в элементарной ячейке) (в); ферритмагнитный кристалл [распределение магнитных моментов (показаны стрелками) атомов в элементарной ячейке, описываемое с помощью обобщенной симметрии] (г).

Тип химической связи между атомами в кристаллах определяет многие их свойства. Ковалентные кристаллы имеют высокую твердость, малую электрическую проводимость, большие показатели преломления. Металлические кристаллы хорошо проводят электрический ток и тепло, пластичны, непрозрачны. Молекулярные кристаллы легкоплавки. Более низкую, чем кристаллы, атомную упорядоченность имеют жидкие кристаллы, вещества в аморфном состоянии, квазикристаллы, полимеры, жидкости.

Современные методы позволяют исследовать не только геометрическую атомную структуру кристаллов, но также магнитную или электрическую дипольную структуры. Например, распределение ядер и электронов в ферромагнитном кристалле можно описать

с помощью обычной пространственной симметрии, но если учесть распределение в нем магнитных моментов (рис. 12.9 г), то обычной классической симметрии уже недостаточно.

В этом случае используют понятия антисимметрии и цветной симметрии. Такую антисимметрию можно истолковать так: при применении преобразования симметрии часть фигуры может быть не только равна себе, но и "антиравна", что можно условно описать как изменение знака или цвета – черный на белый (рис. 12.10). Существует 58 групп точечной антисимметрии $C_3^{3,a}$ и 1651 пространственных групп антисимметрии $G_0^{3,a}$ (шубниковские группы). Если добавочная переменная приобретает не два значения, а несколько (возможны числа 3, 4, 6, 8, ..., 48), то возникает цветная симметрия Белова. Так, известна 81 точечная группа $G_0^{3,u}$ и 2942 группы $C_3^{3,u}$. Развита и аппарат симметрии в пространстве 4, 5 измерений, позволяющий описывать сверхпериодические, так называемые соразмерные и несоизмеримые структуры сегнетоэлектриков, магнитных и иных структур.

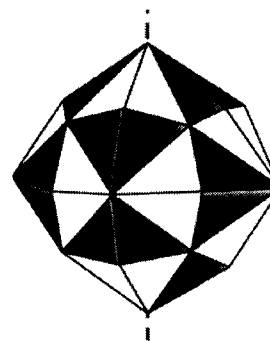


Рис. 12.10. Фигура, описываемая точечной группой антисимметрии.

12.5. Гексагональная структура с плотной упаковкой

Кристаллическую структуру вещества можно моделировать с помощью твердых шаров, располагая их определенным образом. Расположить одинаковые твердые шары в пространстве так, чтобы объем, остающийся между ними, был минимален, можно двумя способами (рис. 12.11). Первый способ приводит к структуре, обладающей кубической симметрией, а именно к гранецентрированной кубической структуре (кубическая структура с плотной упаковкой), другой – к структуре, обладающей гексагональной симметрией и носящей название гексагональной структуры с плотной упаковкой (рис. 12.12). Часть общего объема, занятая твердыми шарами, составляет 0,74, как для кубической, так и для гексагональной структур с плотной упаковкой.

На рис. 12.11 центры шаров помечены точками *A*. Шары второго слоя можно разместить над шарами первого слоя таким образом, что их центры займут положения *B* (или, что эквивалентно, положения *C*). Если шары второго слоя занимают положения *B*, то укладку шаров третьего слоя можно осуществить двумя способами: помещая их либо над *A*, либо над *C*. В первом случае получим последовательность слоев *ABABA...* и структура является гексагональной структурой с плотной упаковкой, во втором – последовательность слоев *ABCABCABC...* и структура является кубической структурой с плотной упаковкой. Плоскостью плотной упаковки является плоскость (111), как показано на рис. 12.13.

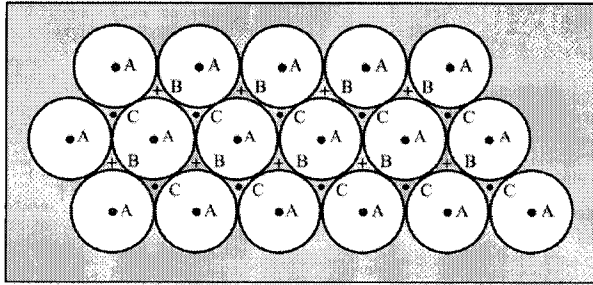


Рис. 12.11.
Плотнупакованные слои
твердых шаров.

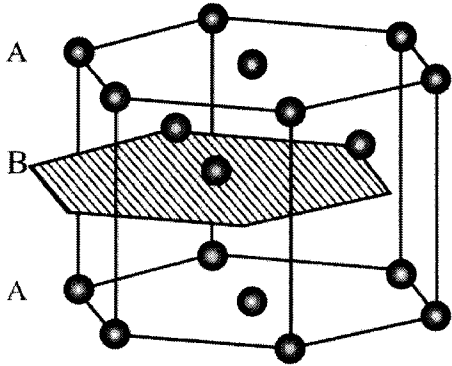


Рис. 12.12. Гексагональная структура с плотной упаковкой. Расположение атомов в этой структуре не отвечает пространственной решетке. Пространственной решеткой является простая гексагональная решетка, базис которой состоит из двух одинаковых атомов, связанных с каждой точкой решетки.

Шары можно уложить плотноупакованным плоским слоем так, чтобы каждый шар соприкасался с шестью другими. Этот слой может быть либо базисной плоскостью гексагональной структуры с плотной упаковкой, либо плоскостью (111) гранецентрированной кубической структуры. Второй такой слой можно уложить на первый таким образом, чтобы каждый его шар соприкасался с тремя шарами нижнего слоя, как показано на рис. 12.11. Следующий, третий слой может быть уложен двумя способами. В случае кубической гранецентрированной структуры шары третьего слоя расположатся над теми углублениями (лунками) первого слоя, которые не заняты шарами второго слоя; в случае гексагональной структуры шары третьего слоя расположатся непосредственно над шарами первого. Чередование слоев для кубической плотной упаковки можно, поэтому, записать *ABCABC...*, а для гексагональной *ABABAB...*

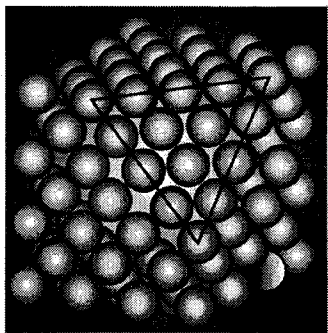


Рис. 12.13. Гранецентрированная кубическая структура. Один угол срезан, чтобы показать плоскость (111). Плоскости (111) являются плотно-упакованными слоями твердых шаров.

Элементарная ячейка гексагональной структуры с плотной упаковкой представляет собой примитивную гексагональную ячейку; в ее базисе два атома (рис. 12.14).

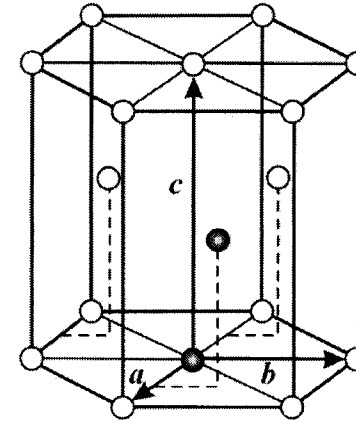


Рис. 12.14. Для примитивной ячейки $a = b$ и угол между a и b равен 120° . Ось c перпендикулярна к плоскости, в которой лежат a и b . Для идеальной гексагональной структуры с плотной упаковкой $c = 1,633 a$. Два атома, образующие базис, показаны на рисунке темными кружками.

Примеры кристаллов, имеющих гексагональную плотноупакованную структуру, приведены в табл. 12.2.

Таблица 12.2

Кристаллы, имеющие гексагональную плотноупакованную структуру

Кристалл	c/a	Кристалл	c/a	Кристалл	c/a
He	1,633	Zn	1,861	Zr	1,594
Be	1,581	Cd	1,886	Gd	1,592
Mg	1,623	Co	1,622	Lu	1,586
Ti	1,586	Y	1,570		

Отношение c/a для гексагональной плотноупакованной структуры равно $(8/3)^{1/2} = 1,633$. Условились относить кристаллы к классу, имеющему плотноупакованную гексагональную структуру, даже в том случае, когда отношение c/a несколько отличается от теоретического значения. Так, цинк, у которого отношение $c/a = 1,86$ ($a = 0,266$, $c = 0,494$ нм), должен быть отнесен к числу структур с гексагональной плотной упаковкой, хотя углы между атомными связями в его структуре значительно отличаются от тех, которые присущи идеальной гексагональной структуре с плотной упаковкой. Магний, у которого отношение $c/a = 1,623$, имеет почти идеальную структуру с гексагональной плотной упаковкой.

Примитивная ячейка, выбранная внутри гранецентрированной кубической ячейки так, как показано на рис. 12.15, содержит один атом.

Многие металлы при определенных температурах довольно легко изменяют свою структуру с гранецентрированной кубической на структуру с гексагональной плотной упаковкой и наоборот. Заметим, что координационное число, определяемое как число атомов, являющихся ближайшими соседями данного атома, одинаково для обоих видов структур с плотной упаковкой. Если бы энергия связи зависела только от числа

связей атома с соседями, то энергии гранецентрированной кубической структуры и структуры с гексагональной плотной упаковкой были бы одинаковы.

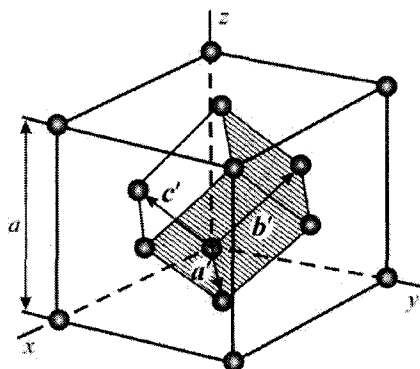


Рис. 12.15. Прimitивная ромбоэдрическая ячейка, построенная на базе гранецентрированной кубической кристаллической решетки. Векторы примитивных трансляций a' , b' , c' связывают между собой точку решетки в начале координат с точками решетки, расположенными в центрах граней куба.

12.6. Некоторые простые кристаллические структуры

Опишем кратко некоторые простые кристаллические структуры, представляющие общий интерес; к ним относятся, в частности, структуры хлористого натрия и алмаза.

12.6.1. Структура хлористого натрия. Структура хлористого натрия, NaCl, показана на рис. 12.16 и 12.17.

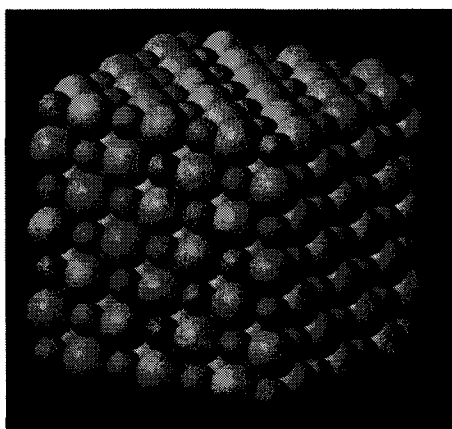


Рис. 12.16. Модель структуры хлористого натрия.

Решетка Браве NaCl – кубическая гранецентрированная. Базис состоит из двух атомов: одного атома Na и одного атома Cl, находящихся один от другого на расстоянии, равном половине длины пространственной диагонали элементарного куба. Элементарный куб содержит четыре молекулы NaCl. Атомы имеют следующие координаты:

Na	$0\ 0\ 0$; $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$; $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$; $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$;
Cl	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$; $0\ 0\ \frac{1}{2}$; $0\ \frac{1}{2}\ 0$; $\frac{1}{2}\ 0\ 0$.

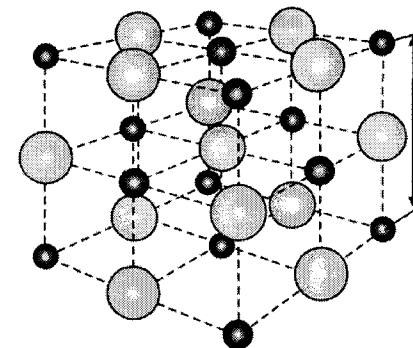


Рис. 12.17. Кристаллическая структура хлористого натрия. Пространственной решеткой является гранецентрированная кубическая решетка, а базис состоит из иона Na^+ с координатами 000 и иона Cl^- с координатами $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$.

Каждый атом имеет шесть ближайших соседей, являющихся атомами другого сорта.

Некоторые представители кристаллов, имеющих структуру типа NaCl, приведены в табл. 12.3.

Таблица 12.3

Кристаллы, имеющие структуру типа NaCl

Кристалл	a , нм	Кристалл	a , нм
LiH	0,408	AgBr	0,577
NaCl	0,563	MgO	0,420
KCl	0,629	MnO	0,443
PbS	0,592	KBr	0,659

12.6.2. Структура алмаза. Пространственная решетка алмаза является кубической гранецентрированной. С каждым узлом решетки связан примитивный базис, состоящий из двух одинаковых атомов с координатами 000 и $\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$ (рис. 12.18).

Тетраэдрическое расположение связей в структуре алмаза иллюстрируется схемой, приведенной на рис. 12.19. Каждый атом имеет четырех ближайших соседей и двенадцать соседей, следующих за ближайшими. Элементарный куб содержит восемь атомов. Решетка алмаза не относится к числу плотных: максимальный относительный объем, который может быть занят твердыми шарами, имитирующими атомы, составляет лишь 0,34, т.е. примерно 46 % от величины коэффициента заполнения, характерной для плотноупакованной структуры.

В структуре алмаза кристаллизуются углерод, кремний, германий и серое олово. В структуре алмаза атомы связаны между собой ковалентными связями.

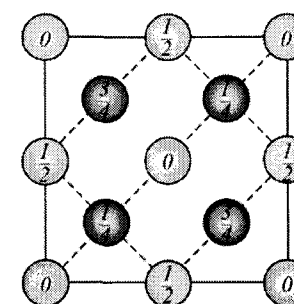


Рис. 12.18. Расположение атомов в элементарной кубической ячейке алмаза (проекция на грань куба). Значения дробей указывают высоту атомов над базисной плоскостью (за единицу длины принято ребро куба). Точки с высотой 0 и $\frac{1}{2}$ составляют гранецентрированную кубическую решетку; точки с высотой $\frac{1}{4}$ и $\frac{3}{4}$ образуют такую же решетку, смещенную вдоль пространственной диагонали куба на четверть ее длины. Базис состоит из двух одинаковых атомов, имеющих координаты 000 и $\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$.

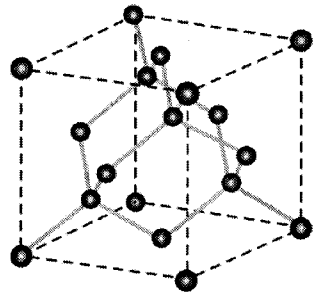


Рис. 12.19. Изображение кристаллической структуры алмаза, показывающее тетраэдрическое расположение связей.

12.7. Строение реальных кристаллов

Неравновесные условия кристаллизации приводят к различным отклонениям формы кристаллов от плоских граней – к округлым граням и ребрам (вициналям), возникновению пластинчатых, игольчатых, нитевидных (дендритных) кристаллов типа снежинок. Если в объеме расплава образуется сразу большое число центров кристаллизации, то разрастающиеся кристаллы, встречаясь друг с другом, приобретают форму неправильных зерен. Нередко возникают микроскопии, двойники и другие сростки. При выращивании кристаллов не стремятся обязательно получить их в правильной кристаллографической огранке, главный критерий качества – однородность и совершенство атомной структуры, отсутствие ее дефектов. Некоторым кристаллам при выращивании придается форма требуемого изделия – трубы, стержня, пластинки. Вследствие нарушения равновесных условий роста и захвата примесей при кристаллизации, а также под влиянием различного рода внешних воздействий идеальная трехмерно-периодическая атомная структура кристалла всегда имеет те или иные нарушения. К ним относят точечные дефекты – вакансии, замещения атомов основной решетки атомами примесей, внедрение в решетку инородных атомов, дислокации и др.

Введение небольшого числа атомов примеси, замещающих атомы основной решетки, используют в технике для придания нужных физических свойств кристаллам, как, например, в случае легирования. Захват атомов примесей гранями кристаллов приводит к секториальному строению. Может происходить и периодическое изменение концентрации захватываемой примеси. Кроме того, при росте кристаллов почти неизбежно образуются макроскопические дефекты – включения, напряженные области и т.д. Большинство реальных кристаллов имеют мозаичное строение: они разбиты на блоки мозаики – небольшие ($\sim 10^{-4}$ см) области, в которых порядок почти идеален, но которые разориентированы по отношению друг к другу на малые углы (приблизительно несколько минут). В то же время удается получить некоторые синтетические кристаллы высокой степени совершенства, например бездислокационные кристаллы Si, Ge и др. Изучение их составляет предмет кристаллохимии.

12.8. Физические свойства кристаллов

Физические свойства кристаллов обусловлены атомно-кристаллической структурой, ее симметрией, силами связи между атомами и энергетическим спектром электронов решетки, а некоторые из свойств – дефектами идеальной структуры. Поляризуемость, преломление и поглощение света, электро- и магнитоотрицательность, пьезоэлектричество и пьезомагнетизм, собственная проводимость математически описываются тензорами, ранг которых зависит от типа воздействия на кристалл и его отклика. При этом кристалл рассматривается как сплошная анизотропная среда. Анизотропию наглядно выражают

поверхности, описываемые уравнениями с коэффициентами соответствующего тензора. Для кристалла данного класса можно указать симметрию его свойств.

Симметрия физических свойств в кристалле описывается группами точечной симметрии – одной из 32 кристаллографических или 7 предельных (рис. 12.7). Так, в кристаллах кубической сингонии свойства, выражаемые тензорами 2-го ранга (например прохождение света, тепловое расширение), изотропны и характеристические поверхности являются сферами (группа ∞/∞ или $\infty/\infty \cdot m$), но эти кристаллы обладают анизотропией в отношении упругих, электрооптических, пьезоэлектрических свойств.

С понижением симметрии кристаллов, как правило, возрастает анизотропия их свойств. В некоторых кристаллах ионы, образующие решетку, располагаются так, что кристалл оказывается самопроизвольно (спонтанно) электрически поляризованным (пироэлектрики). Пироэлектричество возможно в 10 классах, имеющих одну ось симметрии или плоскость симметрии. Пьезоэлектричество возможно в кристаллах 20 классов без центра симметрии. Проводимость и другие электронные свойства кристаллов связаны с квантово-механическим характером движения в них свободных электронов, которые вследствие дифракции на кристаллической решетке в некоторых направлениях распространяться не могут, возникает так называемая запрещенная зона.

Кристаллы с полностью заполненными зонами валентных электронов – диэлектрики. В металлах электронов в зоне проводимости много, они хорошо проводят электрический ток. Ряд свойств кристаллов – прочность, пластичность, окраска, люминесцентные свойства и др. – зависят от количества и типов дефектов. В бездислокационных кристаллах (Ge, Si), а также в нитевидных прочность в 10 – 100 раз больше, чем в обычных кристаллах, и достигает теоретических значений. Окраска многих кристаллов связана с наличием в них тех или иных примесных атомов.

12.9. Применение кристаллов

Применение кристаллов основано на свойствах или сочетании свойств многих из них, например высокой твердости и прозрачности (алмаз), а также на способности откликаться на внешние воздействия, в частности преобразовывать одно физическое поле в другое.

Пьезо- (кварц и др.) и сегнетоэлектрические кристаллы (например BiTiO_3) применяют в радиотехнике, кристаллы с полупроводниковыми свойствами (Si, Ge и др.) – в электронике. Кристаллы галогенидов щелочных металлов, сапфира и др. используют как оптические материалы. Исключительное значение имеют ионные кристаллы для лазерной техники – рубин, иттрий-алюминиевый гранат и др., полупроводниковые лазерные кристаллы.

В технике управления световыми пучками используют кристаллы, обладающие электрооптическими свойствами. Для удвоения частоты лазерного излучения применяют оптические кристаллы (K_2HPO_4 и др.), для измерения слабых изменений температуры – пироэлектрические кристаллы, для осуществления и измерения малых механических и акустических воздействий – кристаллы пьезоэлектриков, пьезомагнетиков, пьезорезисторов и т.п.

Высокие механические свойства сверхтвердых кристаллов (алмаз) используют при обработке материалов и в бурении. Кристаллы корунда Al_2O_3 применяют в оптических лазерах, в ювелирном деле и др.

ГЛАВА 13

ЯВЛЕНИЕ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ

13.1. Открытие сверхпроводимости

В 1908 г. в физической лаборатории Лейденского университета под руководством Х. Камерлинг-Оннеса был получен жидкий гелий. Гелий отличается очень низкой температурой кипения (4,21 К), поэтому сжижение его позволило изучать свойства вещества при температурах, ранее недоступных для экспериментального исследования.

Физика металлов находилась в те времена в начальной стадии своего развития. Одной из основных характеристик металла, как известно, является электрическое сопротивление. Поэтому физиков очень интересовал вопрос о температурной зависимости этой величины. Х. Камерлинг-Оннес предпринял соответствующее исследование при гелиевых температурах. В качестве проводника им была выбрана ртуть, поскольку ее можно получить в достаточно чистом виде.

В 1911 г. Х. Камерлинг-Оннес открыл явление сверхпроводимости, изучение которого интенсивно продолжается до наших дней и составляет одно из важнейших направлений физики твердого тела. Оказалось, что при температуре, близкой к 4 К, электрическое сопротивление ртути скачком обращается в нуль (рис. 13.1).

Не осталось сомнений – писал Х. Камерлинг-Оннес – в существовании нового состояния ртути, в котором сопротивление фактически исчезает. Ртуть перешла в новое состояние, которое в соответствии с его необыкновенными электрическими свойствами можно назвать сверхпроводящим состоянием.

Эффект сверхпроводимости состоит в исчезновении электрического сопротивления при конечной, отличной от 0 К, температуре (она называется критической температурой и обозначается T_c). Интересно, что наличие примесей в ртути не уничтожило эффект сверхпроводимости, так что соображения, которыми руководствовался Х. Камерлинг-Оннес при выборе вещества, оказались не играющими роли.

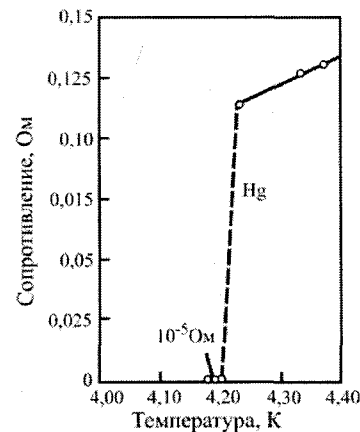


Рис. 13.1. Зависимость сопротивления ртути от температуры.

Возникает вопрос: может ли эксперимент показать точное равенство нулю электрического сопротивления? В самом деле, ведь приборы характеризуются определенной чувствительностью, всегда имеются погрешности эксперимента, и поэтому опытным путем можно установить только верхний предел сопротивления. Однако он оказывается

очень малой величиной. По последним данным, сопротивление сверхпроводника должно быть меньше 10^{-23} Ом·см (напомним, что сопротивление такого хорошего проводника, как медь, составляет 10^{-9} Ом·см), так что, без сомнения, можно говорить об эффекте идеальной проводимости или точного равенства нулю электрического сопротивления.

Если взять кольцо из металла, находящегося в сверхпроводящем состоянии, и индуцировать в нем электрический ток, то отсутствие сопротивления приведет к тому, что этот ток не будет затухать и время его циркуляции по кольцу будет бесконечным. Соответствующий эксперимент был проведен, в 1959 г. американским физиком Л. Коллинзом. Даже через два с половиной года после начала опыта никакого уменьшения тока, протекающего по кольцу, отмечено не было.

В 1913 г. Х. Камерлинг-Оннесу за получение жидкого гелия и открытие сверхпроводимости была присуждена Нобелевская премия. Открытие Х. Камерлинг-Оннеса повлекло за собой большое количество экспериментальных исследований. Были найдены новые сверхпроводящие вещества, исследовались их физические свойства.

Отсутствие электрического сопротивления фундаментальный, но отнюдь не единственный характерный признак сверхпроводников. У них наблюдается резкая аномалия магнитных, тепловых и ряда других свойств, так что правильнее говорить не только о сверхпроводимости, а об особом, наблюдаемом при низких температурах, состоянии вещества.

Открытие сверхпроводимости вызвало огромный интерес. Многие физики пытались разными способами объяснить исчезновение электрического сопротивления и другие особенности сверхпроводящего состояния. Среди них был А. Эйнштейн, еще в 1920 г. отмечавший аналогию сверхпроводимости и ферромагнетизма (в ферромагнетиках коллективное взаимодействие электронов приводит к спонтанной намагниченности, устойчивой по отношению к тепловому движению; в сверхпроводниках, как полагал Эйнштейн, какие-то силы взаимодействия приводят также к появлению коллективных образований («туч»), движущихся в металле без трения), а также один из создателей квантовой механики В. Гейзенберг, пытавшийся объяснить сверхпроводимость особенностями электростатического взаимодействия электронов, и многие другие.

Однако прошло почти полвека, прежде чем удалось раскрыть эту загадку. Только в 1957 г. была построена теория сверхпроводимости. Стало понятным, с чем связано появление эффекта. Теория объяснила многочисленные экспериментальные факты и послужила основой интенсивных исследований, которые ведутся в настоящее время.

13.2. Сверхпроводящие вещества

В табл. 13.1 перечислены химические элементы, у которых с понижением температуры наблюдается переход в состояние сверхпроводимости. Там же приведены соответствующие критические температуры. Следует отметить, что данные, представленные в табл. 13.1, могут уточняться, а сам список сверхпроводящих веществ постоянно пополняется.

Вполне возможно, что многие из элементов, сверхпроводимость которых не обнаружена, являются, тем не менее, сверхпроводниками, но при очень низких температурах. Самой высокой критической температурой среди чистых веществ обладает ниобий ($T_c = 9,22$ К), а наиболее низкой – иридий ($T_c = 0,140$ К).

Критическая температура зависит не только от химического состава вещества, но и от структуры самого кристалла. Известно, что кристаллы многих веществ могут существовать в различных полиморфных модификациях. Эти модификации отличаются своими физическими свойствами. Так, например, серое олово является полупроводником, а белое олово – металлом, способным к тому же при температуре, равной 3,72 К, переходить в

сверхпроводящее состояние. Существуют две различные кристаллические модификации лантана (α -La и β -La), причем каждая из них характеризуется своей критической температурой (для α -La $T_c = 4,8$, а для β -La $T_c = 5,95$ К). Бериллий, например, интересен тем, что является сверхпроводником только в том случае, если образец приготовлен в виде тонкой пленки. Некоторые простые вещества становятся сверхпроводящими лишь при высоком давлении (например, Ва становится сверхпроводником с $T_c \sim 5$ К под давлением $\sim 1,5 \cdot 10^{10}$ Па). Из сказанного следует, что сверхпроводимость это свойство не отдельных атомов, а представляет собой коллективный эффект, связанный со структурой всего образца.

Таблица 13.1
Температуры перехода в состояние сверхпроводимости
некоторых простых веществ

Элемент	T_c , К	H_{c0}^* , Гс	Элемент	T_c , К	H_{c0} , Гс
Алюминий	1,19	99	Протактиний	1,3	—
Ванадий	5,3	1370	Ртуть- α	4,15	411
Вольфрам	0,012	1070	Ртуть- β	3,95	340
Галлий	1,09	51	Рений	17	198
Индий	3,40	293	Рутений	0,5	66
Иридий	0,14	20	Свинец	7,2	803
Кадмий	0,55	30	Тантал	4,39	830
Лантан- α	4,8	—	Технеций	7,8	1410
Лантан- β	5,9	1600	Торий	1,37	162
Молибден	0,92	—	Титан	0,39	100
Ниобий	9,2	1944	Таллий	2,39	171
Осмий	0,65	65	Уран	0,2	—
Олово- α	3,72	309	Цинк	0,9	53
Олово- β	5,3	—	Цирконий	0,55	47

* H_{c0} — значение критического поля при нулевой температуре (см. ниже)

Можно было бы ожидать, что такие хорошие проводники, как медь, золото, серебро, у которых в обычных условиях сопротивление и так мало, легче других веществ переходят в состояние сверхпроводимости. Однако на опыте наблюдается иная картина. Именно в этих металлах сверхпроводимость не обнаружена. Важность этой закономерности отмечалась физиками задолго до создания теории сверхпроводимости. То обстоятельство, что ни Ag, ни Cu, ни другие наилучшие проводники не переходят в сверхпроводящее состояние и, наоборот, плохие проводники обладают этой удивительной особенностью, свидетельствует о том, что механизм сверхпроводимости совершенно отличен от механизма обычной проводимости.

Основную часть сверхпроводников составляют не чистые вещества, а сплавы и соединения. Число сверхпроводящих материалов все время увеличивается. Существуют сверхпроводящие сплавы (например, CuS, Au₂Bi), компоненты которых порознь не проявляют в обычных условиях свойства сверхпроводимости, что только лишним раз подчеркивает коллективный характер эффекта. В сплавах, так же как и в чистых веществах, критическая температура зависит от кристаллической модификации. Так, один и тот же сплав Bi₂Pd может иметь две критические температуры (1,70 и 4,25 К), довольно сильно отличающиеся друг от друга, в зависимости от структуры кристаллической решетки. Если в состав сплава входит, по крайней мере, хоть один сверхпроводящий

элемент, то критическая температура сплава оказывается отличной от критической температуры компонентов сплава и часто оказывается выше нее.

Самые высокие температуры, при которых имеет место сверхпроводимость, в течение длительного времени наблюдались именно в сплавах. Долгие годы «рекордным» был сплав ниобия с оловом, критическая температура которого равна 18,1 К. Однако в 1967 г. было синтезировано сложное соединение Nb₃Al_{0,75}Ge_{0,25}, сохраняющее свойство сверхпроводимости вплоть до 20,1 К. В 1973 г. был побит и этот рекорд. Пленка, приготовленная из соединения Nb₃Ge, переходила в состояние сверхпроводимости при 22,3 К.

Поиски новых сверхпроводников увенчались в 1986 г. открытием высокотемпературной сверхпроводимости, реализующейся при температурах, выше 30 К. В короткое время были синтезированы соединения с T_c , достигающими 90, 110, и 150 К. Это явление будет описано в разделах 13.10 – 13.16, однако заметим, что существует надежда на создание веществ, обнаруживающих сверхпроводимость при более высоких, может быть даже комнатных, температурах.

13.3. Сверхпроводники в магнитном поле

В 1933 г. В. Мейсснером и Р. Оксенфельдом было открыто одно из наиболее фундаментальных свойств сверхпроводников – эффект Мейсснера. Оказалось, что магнитное поле не проникает в толщу сверхпроводящего образца. Если исследовать этот образец при температурах более высоких, чем T_c , то в нем, как и во всяком нормальном металле, помещенном во внешнем поле, напряженность магнитного поля будет отличной от нуля. Не выключая внешнего магнитного поля, начнем постепенно понижать температуру. Тогда окажется, что в момент перехода в сверхпроводящее состояние магнитное поле вытолкнется из образца (рис. 13.2) и станет справедливым равенство $\mathbf{B} = 0$ (\mathbf{B} – магнитная индукция, равная, по определению, средней напряженности магнитного поля в веществе, определение магнитной индукции дано в главе 11).

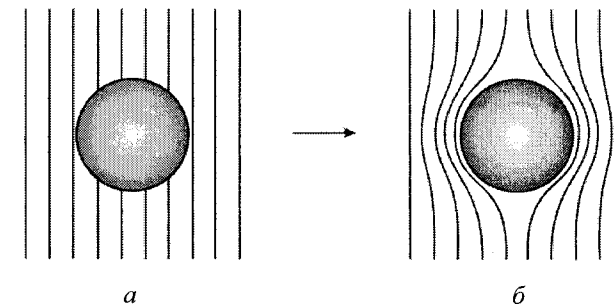


Рис. 13.2. Эффект Мейсснера в сверхпроводящем шаре, охлаждаемом в постоянном внешнем магнитном поле. При охлаждении ниже температуры перехода в сверхпроводящее состояние линии индукции \mathbf{B} выталкиваются из шара: $T > T_c$ (а); $T < T_c$ (б).

Как известно, металлы, за исключением ферромагнетиков, в отсутствие внешнего магнитного поля обладают нулевой магнитной индукцией. Это связано с тем, что магнитные поля элементарных токов, которые всегда имеются в веществе, взаимно компенсируются ввиду полной хаотичности их расположения. При включении внешнего

поля напряженности \mathbf{H} в веществе появляется отличная от нуля индукция \mathbf{B} , равная $\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}$.

Коэффициент μ называется магнитной проницаемостью вещества. При $\mu > 1$ (парамагнитные вещества) происходит усиление внешнего поля. В диамагнетиках ($\mu < 1$) наблюдается ослабление приложенного поля и $\mathbf{B} < \mathbf{H}$. В сверхпроводниках $\mathbf{B} = 0$, что соответствует нулевой магнитной проницаемости. Имеет место, как говорят, эффект идеального диамагнетизма (рис. 13.2) – эффект Мейсснера.

Как возникает у сверхпроводников идеальный диамагнетизм? Оказывается, что если сверхпроводящий образец поместить во внешнее поле, то в поверхностном слое металла возникает стационарный электрический ток, собственное магнитное поле которого противоположно приложенному полю, что в результате и приводит к нулевому значению индукции в толще образца.

Внешнее магнитное поле, вызывающее стационарный электрический ток, как известно, никакой работы над заряженными частицами не совершает. Электрическое поле, которое в обычных металлах совершает работу и тем самым может поддерживать постоянство электрического тока, в данном случае отсутствует. Следовательно, идеальный диамагнетизм сверхпроводников означает возможность протекания поверхностного стационарного тока, не испытывающего электрического сопротивления. Наличие сопротивления привело бы к тепловым потерям и, в отсутствие электрического поля, к быстрому затуханию тока.

Эффект Мейсснера и явление сверхпроводимости, т.е. полное отсутствие сопротивления, тесно связаны между собой и являются следствием общей закономерности, которую и установила теория сверхпроводимости.

Существование стационарных сверхпроводящих токов обнаруживается при следующем эксперименте. Если над металлическим кольцом, в котором циркулирует такой ток, поместить сверхпроводящую сферу, то на ее поверхности индуцируется сверхпроводящий ток. Его возникновение вследствие диамагнитного эффекта приведет к появлению сил отталкивания между кольцом и сферой. В результате сфера оказывается висящей над кольцом (рис. 13.3) на высоте, определяемой равенством силы отталкивания и веса сферы. Подобный эффект механического отталкивания наблюдается и в том случае, когда над сверхпроводящим кольцом помещается постоянный магнит (рис. 13.4), без видимой поддержки висящий над кольцом, в котором циркулируют индуцированные магнитом незатухающие сверхпроводящие токи.

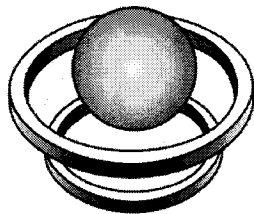


Рис. 13.3. Диамагнитный эффект.

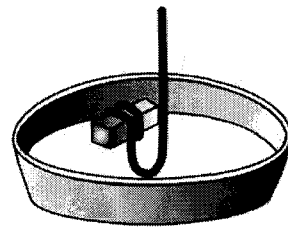


Рис. 13.4. Механическое отталкивание постоянного магнита («гроб Магомета»).

Это явление, получившее шуточное название «гроб Магомета» (по преданию, гроб Магомета висел в пространстве без всякой поддержки), впервые наблюдалось В.К. Аркадьевым.

Магнитное поле, как было показано выше, не проникает в толщу сверхпроводящего образца. Однако это не относится к поверхностному слою, в котором наблюдается отличная от нуля напряженность магнитного поля. Именно в этом слое и протекают незатухающие токи, которые могут экранировать от влияния внешнего поля области, удаленные от поверхности.

Глубина проникновения поля δ , определяемая толщиной слоя, в котором значение магнитного поля существенно отличается от нуля, является одной из основных характеристик сверхпроводника. В случае экспоненциального уменьшения поля внутрь образца под глубиной проникновения понимается расстояние, на котором напряженность убывает в e раз. Обычно глубина проникновения составляет несколько десятков нанометров. Поле, таким образом, проникает внутрь образца на расстояние, равное нескольким сотням межатомных расстояний (напоминаем, что период решетки кристалла составляет величину порядка 10^{-8} см).

Если увеличивать напряженность внешнего поля, в котором находится образец, имеющий форму бесконечного сплошного цилиндра (ось цилиндра направлена по полю), то при некотором ее значении, называемом критическим полем \mathbf{H}_c , сверхпроводимость разрушается и образец переходит в нормальное состояние.

Как уже отмечалось, поверхностный слой сверхпроводника обладает особыми свойствами, связанными с отличной от нуля напряженностью магнитного поля в нем. Эти свойства оказываются очень существенными для решения вопроса о возможности получения сверхпроводников с высокими критическими полями. Так, если поместить тонкую пленку в параллельное магнитное поле, то оно будет проникать в нее, оставаясь при этом достаточно однородным, если ее толщина значительно меньше δ , т.е. эффект Мейсснера в тонких пленках не полный. В рассматриваемом случае наводимое в пленке поле значительно меньше внешнего магнитного поля, следовательно, для тонких пленок значения критического поля \mathbf{H}_c могут быть чрезвычайно высокими по сравнению с объемными материалами.

Критическое поле \mathbf{H}_c зависит от температуры. Чем ближе к критической температуре, тем меньше величина \mathbf{H}_c и тем легче разрушается состояние сверхпроводимости. На рис. 13.5 показано, как с ростом температуры изменяется величина критического поля. Наиболее устойчиво сверхпроводящее состояние при абсолютном нуле; значение \mathbf{H}_c , соответствующее $T = 0$, максимально. При $T = T_c$ величина критического магнитного поля, естественно, обращается в нуль. Зависимость $H_c(T)$ от температуры (рис. 13.5) приближенно выражается формулой

$$H_c(T) = H_{c0} \left[1 - (T/T_c)^2 \right], \quad (13.1)$$

где H_{c0} – значение критического поля при нулевой температуре. В табл. 13.1 приведены значения критического поля для чистых веществ.

Таким образом, металл можно перевести из сверхпроводящего в нормальное состояние, не повышая его температуру, а воздействуя на сверхпроводник магнитным полем. На первый взгляд может показаться, что ток в сверхпроводнике идеально подходит для получения сильных магнитных полей. Действительно, если используется обычный проводник, то большая часть мощности тока уходит на тепловые потери, а при увеличении тока, к которому приходится прибегать для получения очень сильных магнитных полей, металл может просто расплавиться. В сверхпроводниках же из-за отсутствия сопротивления этой опасности нет. Поэтому, казалось бы, при увеличении

сверхпроводящего тока можно получить любое требуемое значение индукции магнитного поля. Однако, как только поле достигает значения H_c , сверхпроводимость разрушается, и поэтому дело обстоит не так просто. Тем не менее, был обнаружен класс веществ, сохраняющих свойство сверхпроводимости в мощных магнитных полях и при сильных токах. Об этой, весьма важной для практических применений особенности сверхпроводящих сплавов более подробно ниже.

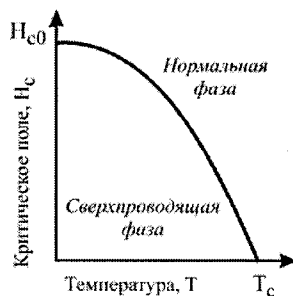


Рис. 13.5. Зависимость критического поля от температуры.

13.4. Сверхпроводники I и II рода

Равенство $\mathbf{V}=0$ для вещества в сверхпроводящем состоянии не может быть получено только из того факта, что образец имеет равное нулю сопротивление. Из закона Ома $\mathbf{E}=\rho\mathbf{j}$ видно, что при конечном \mathbf{j} и $\rho\rightarrow 0$ поле \mathbf{E} должно быть равно нулю. Согласно уравнению Максвелла $d\mathbf{V}/dt\sim\text{rot}\mathbf{E}$, так что при нулевом сопротивлении $d\mathbf{V}/dt=0$, т.е. магнитный поток в металле не может измениться, когда металл переходит в сверхпроводящее состояние. Эффект Мейсснера противоречит этому результату и дает основания считать, что идеальный диамагнетизм и отсутствие сопротивления являются двумя существенно независимыми свойствами сверхпроводящего состояния.

На рис. 13.6 а показана кривая намагничивания, характерная для сверхпроводника, находящегося в условиях эксперимента Мейсснера – Оксенфельда. Эта кривая, полученная в результате экспериментальных измерений, относится к образцу в форме длинного твердого цилиндра, помещенного в продольное магнитное поле. Заметим, что при другой геометрии поле вблизи образца может быть неоднородным и сверхпроводимость может начинать разрушаться при полях, меньших H_c . Многие образцы, изготовленные из чистых материалов, ведут себя таким образом; они называются сверхпроводниками I рода или мягкими сверхпроводниками.

Для сверхпроводника I рода осуществляется полное выталкивание магнитного поля (эффект Мейсснера), т.е. имеет место идеальный диамагнетизм. При поле выше критического образец находится в нормальном состоянии и намагниченность мала (в данном масштабе – нулевая). Заметим, что на рис. 13.6 по вертикали отложена величина $-4\pi M$: отрицательная намагниченность M соответствует диамагнетизму. Величина $4\pi M$ равна магнитному полю, создаваемому сверхпроводящими токами, индуцированными внешним магнитным полем. Для сверхпроводников I рода величина H_c слишком низка, чтобы применять их для создания катушек сверхпроводящих магнитов.

Другие материалы описываются кривой, показанной на рис. 13.6 б, и называются сверхпроводниками II рода. Обычно это металлы переходной группы и сплавы с большими величинами электрического сопротивления, т.е. имеющие малую длину свободного пробега электронов в нормальном состоянии. Кривые намагничивания

отожженного поликристаллического свинца Pb и сплавов PbIn при 4,2 К приведены на рис. 13.6 в.

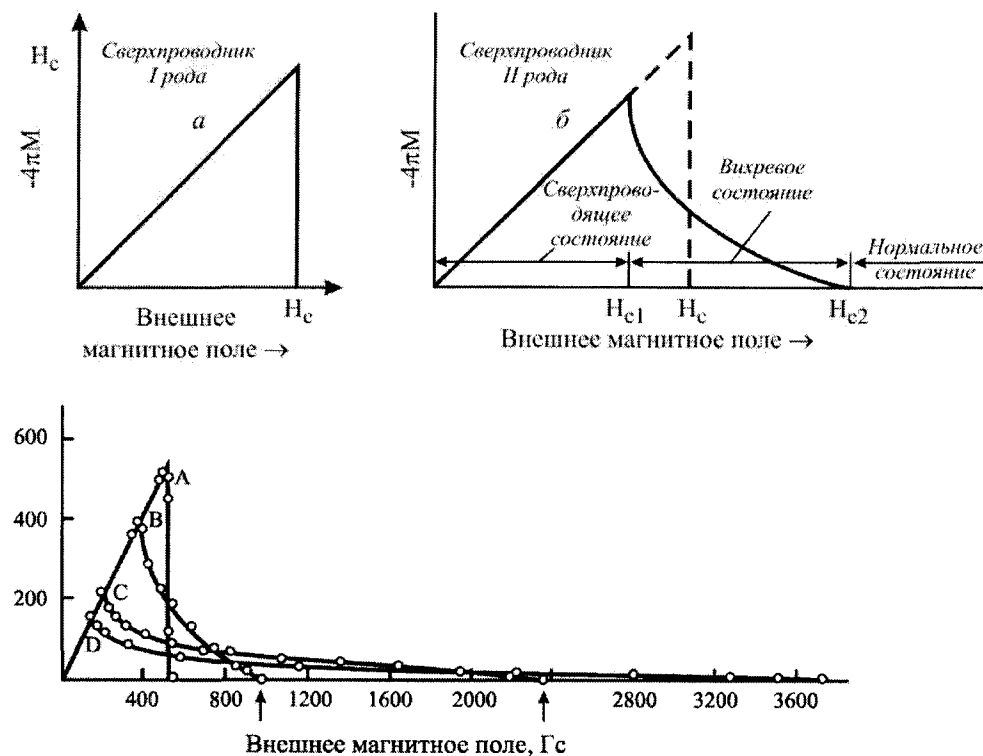


Рис. 13.6. Кривые намагничивания сверхпроводников: I рода (а); II рода (б); отожженного поликристаллического Pb и сплавов PbIn при 4,2 К (в). A – чистый Pb; B – сплав с 2,08 вес. % In; C – сплав с 8,23 вес. % In; D – сплав с 20,4 вес. % In.

Сверхпроводники II рода обладают сверхпроводящими электрическими свойствами вплоть до поля H_{c2} . Между нижним критическим полем H_{c1} и верхним критическим полем H_{c2} плотность потока $\mathbf{V}\neq 0$ и эффект Мейсснера являются неполными. Значение H_{c1} может более чем в 100 раз превышать значение критического поля H_c , свойственному термодинамическому подходу к рассмотрению перехода в сверхпроводящее состояние в нулевом магнитном поле. В области напряженностей полей между H_{c1} и H_{c2} линии потока пронизывают сверхпроводник и он находится в вихревом состоянии, которому соответствует так называемая вихревая (шубниковская) фаза.

Структура шубниковской фазы схематично изображена на рис. 13.7. Сверхпроводник пронизан нитями магнитного потока, содержащими, как правило, один элементарный квант потока и расположенными по углам равносторонних треугольников. Такая магнитная структура должна устанавливаться в идеальном однородном сверхпроводнике II рода при внешних полях $\mathbf{V}_{c1} < \mathbf{V} < \mathbf{V}_{c2}$. Каждый квант потока состоит из системы круговых токов, которые изображены на рис. 13.7 для двух нитей потока.

Эти токи и создают магнитный поток в нити. В связи с этим часто говорят о вихрях потока, с ростом внешнего поля \mathbf{B} расстояние между нитями потока уменьшается.

Электронно-микроскопический снимок (увеличение $\times 8300$) решетки вихревых нитей декорированных коллоидными частицами железа приведен на (рис. 13.8). Поток заморожен в нулевом поле. Материал – Pb + 6,3 ат. % In; температура 1,2 К; форма образца – цилиндр длиной 60 мм, диаметром 4 мм; поле \mathbf{B} параллельно оси цилиндра.

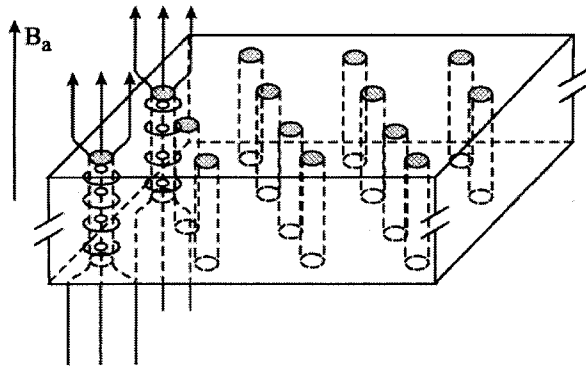


Рис. 13.7. Схематическое изображение вихревой (шубниковской) фазы. Магнитное поле и сверхпроводящие круговые токи показаны только для двух вихревых нитей (вихри Абрикосова).

Среди сверхпроводников II рода выделяют группу так называемых жестких сверхпроводников. Для этих материалов характерно большое количество дефектов структуры (неоднородности состава, вакансии, дислокации и др.), которые возникают благодаря специальной технологии изготовления. В жестких сверхпроводниках вихри Абрикосова прикрепляются к дефектам, а кривые намагничивания обнаруживают сильный гистерезис. В них постоянные электрические токи большой плотности могут протекать без потерь, т.е. без сопротивления, вплоть до близких к H_{c2} полей при любой ориентации тока и магнитного поля. Нижнее критическое поле H_{c1} обычно во много раз меньше H_{c2} . Поэтому именно жесткие сверхпроводники, у которых электрическое сопротивление практически равно нулю вплоть до очень сильных полей, представляют интерес с точки зрения технических приложений.

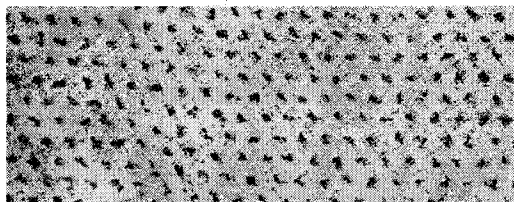


Рис. 13.8. Электронно-микроскопический снимок решетки вихревых нитей, декорированных коллоидными частицами железа. Поток заморожен в нулевом поле. Материал Pb + 6,3 ат. % In; температура 1,2 К; форма образца – цилиндр длиной 60 мм, диаметром 4 мм; поле \mathbf{B} параллельно оси цилиндра. Увеличение $\times 8300$.

Сверхпроводники II рода нашли широкое практическое применение. Используя соленоиды с обмотками из жестких сверхпроводников, некоторые фирмы изготавливают сверхпроводящие магниты, дающие весьма стабильные поля более 100 кГс.

Существенным недостатком жестких сверхпроводников является хрупкость, затрудняющая изготовление проволок или лент для обмоток сверхпроводящих магнитов. Особенно это относится к соединениям с самыми высокими значениями T_c и \mathbf{H}_c типа

V_2Ga , Nb_3Sn , $Pb_{1,0}Mo_{5,1}S_6$. Изготовление сверхпроводящих магнитных систем из этих материалов представляет сложную технологическую задачу.

13.5. Тепловые свойства

Теплоемкость металла складывается из электронной теплоемкости и теплоемкости кристаллической решетки. При низких температурах основной вклад в теплоемкость металла вносит электронная система. Электронная теплоемкость нормального металла с понижением температуры убывает по линейному закону $C_{es} \sim T$. Теплоемкость решетки $C_{реш}$ убывает гораздо резче ($\sim T^3$) и при низких температурах не играет существенной роли.

В сверхпроводниках картина оказывается существенно иной. Электронная теплоемкость C_{es} убывает с понижением температуры и при $T \rightarrow 0$ стремится к нулю, но не по степенному, а, как показывает эксперимент, по экспоненциальному закону. Этот закон может быть записан в виде:

$$\frac{C_{es}}{\alpha T_c} = \alpha e^{-bT_c/T},$$

где α и b – постоянные, не зависящие от температуры. Теплоемкость сверхпроводников оказывается, таким образом, меньше теплоемкости нормального металла, взятого при той же температуре.

Сверхпроводящие вещества весьма чувствительны к процессам теплообмена и способны, например, к сильному охлаждению при довольно малых потерях тепла.

Когда температура сверхпроводника становится равной критической, происходит переход в нормальное состояние и теплоемкость начинает меняться по линейному закону. Однако этот переход не является непрерывным. При $T = T_c$ наблюдается скачок теплоемкости, характерный для фазовых переходов II рода (рис. 13.9), причем $C_{cs}(T)$ оказывается превосходящей $C_{cn}(T)$ примерно в два с половиной раза. Отдельные сверхпроводники отличаются друг от друга величиной скачка, но сам факт его существования является их универсальным свойством.

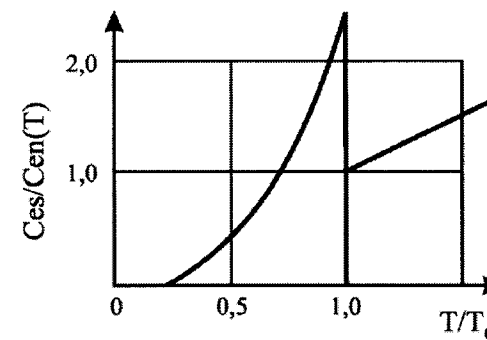


Рис. 13.9. Скачок теплоемкости сверхпроводника.

Весьма своеобразными закономерностями описывается в сверхпроводниках явление теплопроводности. При наличии градиента температуры dT/dx металл не находится в состоянии теплового равновесия. В образце возникает тепловой поток Q , пропорциональный созданному температурному градиенту. Связь между ними записыва-

ется в виде $Q = -\chi dT/dx$, где χ – коэффициент теплопроводности, зависящий от рода вещества и от температуры. Зависимость $\chi(T)$ хорошо исследована на опыте, причем имеется много данных, описывающих как нормальные, так и сверхпроводящие вещества.

Заметим, что при рассмотрении явления сверхпроводимости наличие таких двух компонентов, как «нормальная» и «сверхпроводящая» фазы, ни в коем случае нельзя трактовать как реальное деление всей электронной системы металла на две части, нормальную и сверхпроводящую. Каждый отдельно взятый электрон не может быть ни нормальным, ни сверхпроводящим. Сверхпроводимость представляет собой коллективный квантовый эффект, и правильнее говорить не о двух частях электронной жидкости, а о двух типах движений, которые могут в ней существовать.

13.6. Изотопический эффект

Рассмотрим в этом разделе эффект, открытие которого сыграло, пожалуй, решающую роль при построении теории сверхпроводимости. Все изложенные выше экспериментальные факты, несмотря на их своеобразие, давали все же мало материала для понимания природы явления сверхпроводимости, хотя и экспериментаторы, и теоретики всячески старались обнаружить направление, в котором бы следовало искать объяснение этого загадочного явления. Значение изотопического эффекта, открытого в 1950 г. (Е. Максвелл, Ч. Рейнольдс), состоит как раз в том, что он указывает это направление.

Исследование различных сверхпроводящих изотопов ртути привело к установлению связи между критической температурой и массой изотопов; оказалось, что при изменении массового числа M от 199,5 до 203,4 наблюдается изменение T_c от 4,185 до 4,140 К. С достаточной точностью удалось установить справедливость (для конкретного элемента) следующего соотношения:

$$T_c M^\alpha = const.$$

Для ртути величина $\alpha = 1/2$.

Таким образом, показано, что масса изотопа является характеристикой решетки кристалла и может влиять на его свойства. Например, частота решеточных колебаний, как известно, связана с массой ионов соотношением $\omega \sim M^{-1/2}$. Сверхпроводимость, которая является свойством электронной системы металла, оказывается связанной с состоянием кристаллической решетки. Следовательно, возникновение эффекта сверхпроводимости обусловлено взаимодействием электронов с решеткой кристалла. Оказалось, что именно это взаимодействие (рассеяние электронов на фононах) ответственно за появление электрического сопротивления. При определенных условиях изменение характера электрон-фононного взаимодействия может приводить к отсутствию сопротивления, т.е. к эффекту сверхпроводимости.

Изотопический эффект, как уже отмечалось, был обнаружен при исследовании ртути. Позднее он был установлен и для многих других элементов. Однако кулоновское взаимодействие между электронами ряда веществ может приводить к нарушению равенства $\alpha = 1/2$ (табл. 13.2). Вскоре после его открытия была разработана теория сверхпроводимости.

Таблица 13.2.

Изотопический эффект для некоторых сверхпроводников

Элемент	Hg	Sn	Pb	Cd	Tl	Mo
Показатель степени, α	0,50	0,47	0,48	0,5	0,5	0,33

13.7. Электрон-фононное взаимодействие. Куперовские пары

В рамках квантовой механики образование молекулы водорода, ядер атомов химических элементов можно объяснить наличием так называемых обменных взаимодействий (электронов, π -мезонов соответственно). Используя подобные рассуждения можно понять и возникновение притяжения между проводящими электронами в металле. Однако в этом случае обменное взаимодействие может осуществляться благодаря совершенно иным частицам – так называемым фононам. Фононы характеризуют виды элементарных колебаний решетки.

Действительно, если в решетке происходит какой-либо сложный колебательный процесс, его можно разложить на совокупность гармонических волн, каждой из которых соответствует вполне определенная длина, а, следовательно, по соотношению $|p| = h/\lambda$ – определенный импульс. Эта операция называется разложением Фурье. В случае макроскопического тела гармонические волны обладают вполне определенной энергией. Поэтому, согласно корпускулярно-волновому дуализму, их можно рассматривать как частицы и называть фононами или квантами звука.

Таким образом, электрон может взаимодействовать с другим электроном в решетке путем обмена этими квантами звука или фононами. В этом случае говорят об электрон-электронном взаимодействии, обусловленном фононами. Обменные фононы называют виртуальными, так как они существуют только при переходе от одного электрона к другому и в противоположность реальным фононам не могут распространяться в решетке независимо от этих электронов. Заметим, если электрон генерирует реальные фононы, то этот процесс ведет к появлению сопротивления, так как при этом энергия может передаваться решетке.

Схема такого взаимодействия изображена на рис. 13.10. При определенных условиях, которые выполняются в сверхпроводниках, оно может быть столь сильным, что превышает электростатическое отталкивание электронов (следует учитывать, что электростатическое отталкивание экранировано положительными зарядами атомных остовов).

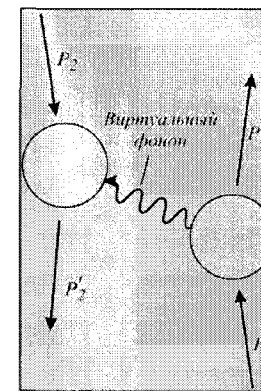


Рис. 13.10. Схема электрон-электронного взаимодействия через фононы куперовской пары: $\{p \uparrow - p \downarrow\}$.

В таком случае можно получить связанные электронные пары, называемые куперовскими (рис. 13.10), по имени Л. Купера, впервые показавшего, что подобная корреляция ведет к уменьшению общей энергии. Если учесть также импульс собственного вращательного момента электронов, что существенно для статистики

новых частиц, то куперовская пара будет состоять из двух электронов с равными и противоположно направленными импульсами и противоположными спинами.

Корреляция электронов с образованием куперовских пар энергетически выгодна благодаря поляризации положительно заряженной решетки. Среднее расстояние, на которое распространяется такая корреляция электронных пар, составляет в чистых сверхпроводниках от 100 до 1000 нм. Это расстояние называют длиной когерентности ξ_{co} куперовских пар.

Длину когерентности ξ_{co} можно рассматривать и как средний размер куперовской пары; очень упрощенно можно сказать, что в чистых сверхпроводниках куперовские пары имеют размер от 10^2 до 10^3 нм. Это расстояние очень велико по сравнению со средним расстоянием между двумя проводящими электронами, которое составляет всего несколько десятых нанометра. Значит, куперовские пары сильно перекрываются. Между двумя электронами, составляющими пару, расположено $10^6 - 10^7$ других электронов, которые со своей стороны также коррелированы в пары.

13.8. Энергетическая щель. Бозе-конденсация

Для сверхпроводимости определяющее значение имеет взаимодействие электронов куперовской пары. Влияние остальных электронов на любую пару заключается лишь в ограничении возможностей рассеяния взаимодействующей пары из-за того, что некоторые состояния могут быть заполнены другими электронами.

Связанные в куперовские пары электроны образуют своеобразные частицы, поведение которых существенно отличается от обычных, "нормальных" электронов проводимости. Если обычные электроны в металле имеют спины со значением $m_s = \pm 1/2$ и распределены по энергетическим уровням в соответствии с принципом Паули (не более двух на одном энергетическом уровне) и статистикой Ферми-Дирака (рис. 13.11 а), то куперовские пары представляют собой частицы с нулевым суммарным спином и нулевым суммарным импульсом, для которых справедлива другая статистика (Бозе-Эйнштейна), не ограничивающая число частиц, находящихся в одном и том же квантовом состоянии. В принципе все бозе-частицы могут разместиться ("сконденсироваться") на уровне Ферми (рис. 13.11 б).

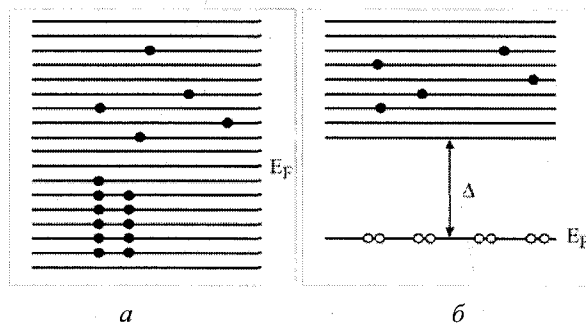


Рис.13.11. Схема энергетических уровней: нормального металла (а); сверхпроводника (б) при $0 < T < T_c$.
 о о – куперовские пары,
 • – электроны.

Схема энергетических уровней сверхпроводника (рис.13.11) существенно отличается от схемы для нормального металла. Во-первых, вместо заполненной зоны нормального металла имеется один уровень энергии (вблизи уровня Ферми), заполненный куперовскими парами электронов ("конденсатом"). Во-вторых, выше него располагается так называемая "энергетическая щель" – область запрещенных для куперовских пар

значений энергий. Дело в том, что в пары объединяются электроны с равными и противоположно направленными импульсами, поэтому импульс пары, независимо от значений импульсов составляющих электронов, остается всегда постоянным и равным нулю в отсутствие тока. Другими словами, подведение к куперовскому "конденсату" дополнительной энергии путем повышения температуры или излучения не ведет к перемещению пар на вышележащие запрещенные энергетические уровни, пока подводимая энергия не достигнет энергий связи куперовских пар. Как только подводимая энергия становится достаточной для разрыва связи пар, они начинают распадаться на отдельные электроны, способные изменять свою энергию непрерывно, как обычные свободные электроны в кристалле. Поэтому выше энергетической щели располагается зона непрерывных уровней энергии, но уже не куперовских пар, а отдельных электронов. При температуре, отличной от абсолютного нуля, в сверхпроводнике наряду с куперовскими парами существует и некоторое количество нормальных электронов.

Величина энергетической щели, определяемая энергией разрыва электронных пар (при $T = 0$),

$$E_g(0) = 2\Delta(0) = 4h\nu_L \exp(-1/N(E_F)W),$$

где ν_L – средняя фононная частота спектра возбуждений кристаллической решетки, равная примерно половине дебаевской частоты ν_D , $N(E_F)$ – плотность состояний электронов на поверхности Ферми для нормального металла, W – матричный элемент электрон-решеточного взаимодействия, ответственного за рассеяние.

С шириной энергетической щели связана критическая температура, определяемая как температура, при которой распадаются куперовские пары и разрушается сверхпроводимость:

$$E_g(0) = 2\Delta(0) = 3,5k_B T_c,$$

где $2\Delta(0)$ – энергия связи пары (в расчете на один электрон ширина энергетической щели равна $\Delta(0)$). Величина $\Delta(0)$ для основных сверхпроводящих металлов имеет порядок 2 мэВ (1–20 К).

Ширина энергетической щели зависит от температуры сверхпроводника, уменьшаясь с ростом температуры, и резко падает при приближении к T_c . Это объясняется тем, что с ростом температуры увеличивается количество неспаренных, свободных электронов, которые, занимая состояния с различными значениями импульсов \mathbf{p} , исключают для пар возможность рассеиваться в соответствующие парные состояния $(\mathbf{p}, -\mathbf{p}')$. Энергия связи пар, пропорциональная числу возможных рассеяний, в связи с этим снижается, сужается ширина энергетической щели.

При рассмотрении зависимости критической температуры от характеристик кристалла сверхпроводника следует учесть, что из двух последних соотношений видно, что

$$T_c \sim \nu_D \exp(-1/N(E_F)W),$$

где $N(E_F)W$ характеризует эффективность притяжения электрона к области деформации решетки и сложным образом зависит от характера колебаний решетки кристалла (от ν_L), в ряде случаев возрастающая с уменьшением ν_L (обычно $N(E_F)W \sim \nu_L^{-2}$). Поэтому для повышения T_c может оказаться более выгодным стремиться не к повышению предэкспо-

ненициального множителя ν_L , а наоборот, как говорят, к «размягчению» фононного спектра, снижению ν_L с одновременным более резким ростом экспоненциального множителя $\exp(-1/N(E_F)W)$.

13.9. Теория сверхпроводимости Бардина – Купера – Шриффера

Общая квантовая теория сверхпроводимости была создана в 1957 г. Дж. Бардином, Л. Купером и Дж. Шриффером (теория БКШ), за которую они в 1972 г. были удостоены Нобелевской премии. Теория слишком сложная, для того чтобы здесь дать ее детальное описание. Можно, однако, изложить ее качественные стороны. Основные положения теории БКШ заключаются в следующем.

Взаимодействие электрон – решетка – электрон представляет собой притяжение и ведет к появлению энергетической щели, которую можно обнаружить экспериментально. Такое не прямое взаимодействие приблизительно можно описать следующим образом: электрон взаимодействует с решеткой и деформирует ее, для второго электрона решетка уже деформирована, и он движется так, чтобы использовать эту деформацию для понижения своей энергии. Таким образом, второй электрон взаимодействует с первым посредством решеточной деформации или через фононное поле. Это взаимодействие динамическое, и массы атомов входят в теорию взаимодействия естественным путем, обуславливая изотопический эффект. Строго говоря, полное взаимодействие не сводится только к притяжению. Однако в сверхпроводящем состоянии отталкивание электронов меньше, чем в нормальном.

Критическое поле, тепловые свойства и большинство электромагнитных свойств зависят от наличия энергетической щели и ее ширины. Заметим, что в специальных условиях (например, при наличии магнитных примесей) сверхпроводимость может иметь место и при нулевой ширине энергетической щели.

Важнейшие характеристики сверхпроводника – глубина проникновения магнитного поля, длина когерентности куперовских пар и эффекта Мейсснера – все это можно объяснить, если исходить из описания теорией БКШ основного состояния.

Обнаружено, что критерий наличия сверхпроводимости и существования конечной температуры перехода металла или сплава включает в себя плотность электронных состояний на уровне Ферми и потенциал электрон-решеточного взаимодействия, который может быть оценен из электрического сопротивления. Экспериментальные данные удовлетворяют теоретическому значению T_c , по крайней мере качественно. Здесь имеет место интересный парадокс: чем выше сопротивление при комнатной температуре, тем более вероятно, что металл будет сверхпроводником, когда его охладят. Причина заключается в том, что электрическое сопротивление при комнатной температуре является мерой электрон-фононного взаимодействия.

Другое заключение состоит в том, что элементы с четным числом валентных электронов на один атом имеют меньшую вероятность оказаться сверхпроводниками, чем элементы с нечетным числом валентных электронов. Это, по сути, другая формулировка утверждения о том, что для заполнения зоны Бриллюэна четное число валентных электронов предпочтительнее, так что значение функции плотности состояний при $E = E_F$ будет малым.

Магнитный поток в сверхпроводящем кольце квантуется и эффективный заряд носителя тока равен $2e$ (а не e). Основное состояние составлено из пар одноэлектронных состояний, а естественная трактовка факта квантования магнитного потока, исходя из того, что заряды носителей тока равны $2e$, является прямым следствием теории.

Таким образом, теория БКШ не только прояснила механизм сверхпроводимости, но и установила связь T_c с параметрами металла.

13.10. Высокотемпературная сверхпроводимость

Обнаружение сверхпроводящих свойств металлического оксида $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ (1975 г.) с малой плотностью носителей тока указывало на то, что в этом соединении проявляется очень сильное электрон-фононное взаимодействие. Можно было думать, что найдутся другие металлооксиды с более высокой плотностью носителей заряда и, следовательно, более высокой температурой сверхпроводящего перехода. Эти соображения стали для сотрудников Цюрихской лаборатории транснациональной корпорации ИБМ в г. Рюшликоне Дж. Беднорца и К. Мюллера руководящей идеей поисков соединений с высокотемпературной сверхпроводимостью. Поиски начались в конце лета 1983 г. Исследовались оксидные материалы, содержащие ионы меди и никеля, которые могут находиться в нескольких валентных состояниях. Наконец, удалось синтезировать дефицитный по кислороду смешанный оксид в системе Ba-La-Cu-O , состоящий из трех различных кристаллических фаз. Одна из них – слоистая перовскитная структура типа K_2NiF_4 – переходила в сверхпроводящее состояние при температурах ниже 13 К. Переход начинался при температуре около 30 К. Результаты исследования авторы опубликовали в сентябрьском номере журнала «Zeitschrift für Physik» за 1986 г. под названием «Возможная высокотемпературная сверхпроводимость в Ba-La-Cu-O системе».

Вскоре профессор С. Чу с сотрудниками университета Хьюстон (США) и профессор С. Танака в университете Токио независимо подтвердили сверхпроводимость Ba-La-Cu-O . Открытие Беднорца и Мюллера было подтверждено также во многих лабораториях мира. Было обнаружено, что критическая температура в исследованных ими оксидах может быть повышена до 40 К при замене бария стронцием.

13.11. Высокотемпературные металлоксидные сверхпроводники

Уже через полгода после открытия высокотемпературной сверхпроводимости соединения Ba-La-Cu-O , в первой половине 1987 г. в университете Хьюстона М. Ву, С. Чу и их сотрудники синтезировали металлоксидное соединение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, которое кратко было названо соединением 1:2:3. Измерениями сопротивления и намагничивания было показано, что оно переходит в сверхпроводящее состояние в интервале 89–93 К. Температурная зависимость электрического сопротивления этого соединения изображена на рис. 13.12. Переход к нулевому сопротивлению заканчивается при 92 К. Новое соединение давало возможность демонстрировать эффект Мейсснера без всяких экспериментальных осложнений, используя жидкий азот.

Вскоре С. Чу с сотрудниками установил, что замена иттрия в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ редкоземельными элементами (РЗЭ) лантаном, ниодимом, самарием, европием, гадолинием, гольмием, эрбием и лютецием позволяет сохранить сверхпроводимость в интервале 70–94 К.

К началу 1988 г. одновременно в лабораториях Европы, Америки и Азии были синтезированы новые висмутовые и таллиевые соединения с критической температурой 100 и 125 К. Таким образом, к 1988 г. критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние повысилась более чем на 100 К. При этом возрастание на 19 К произошло с 1973 г. и на 80 К в течение последних двух лет (рис. 13.13).

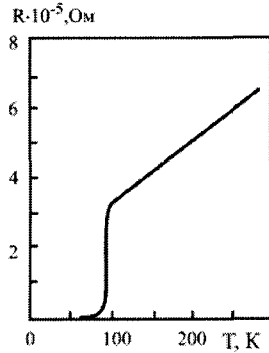


Рис. 13.12. Температурная зависимость сопротивления оксидно-иттриевой керамики.

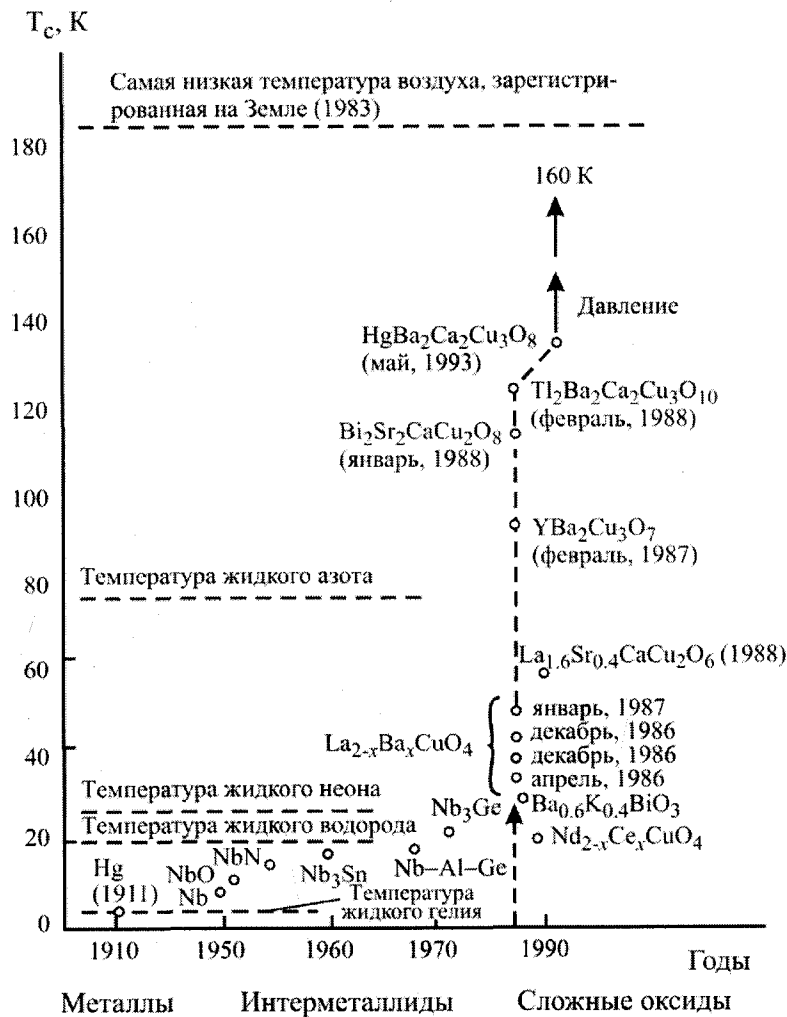


Рис. 13.13. Хронология открытий высокотемпературных сверхпроводников.

В результате открытия Дж. Беднорца и К. Мюллера, исследований С. Чу с сотрудниками и других ученых появилась возможность изучать сверхпроводимость при температуре легко доступного охладителя – жидкого азота. Изучением сверхпроводимости оксидных соединений стали заниматься во многих лабораториях мира. Этому способствовала простота их изготовления. Синтез сверхпроводящих керамик может быть осуществлен в любой физической и химической лаборатории. Значительно более сложным оказалось выращивание монокристаллов, необходимых для научных исследований.

Революционные работы Дж. Беднорца и Л. Мюллера в области высокотемпературной сверхпроводимости были отмечены в 1988 г. Нобелевской премией по физике «за открытие в области сверхпроводимости керамических материалов».

13.12. Основные свойства высокотемпературных металлоксидных сверхпроводников

Свойства высокотемпературных металлоксидных сверхпроводников существенно отличаются от свойств традиционных сверхпроводников, описываемых теорией БКШ. Кратко эти различия сводятся к следующему.

1. Все высокотемпературные сверхпроводники характеризуются очень большой анизотропией, проявляющейся в их слоистой структуре в направлении, перпендикулярном основной кристаллографической оси (ось c , см. главу 12).
2. Большая анизотропия обнаруживается в значительной разнице длин когерентности ξ_{co} для направлений вдоль оси c и перпендикулярно к ней. Наибольшая анизотропия установлена в висмутовом сверхпроводнике Bi-Sr-Cu-O , где длина когерентности вдоль оси c равна $\sim 0,1$ нм, а в поперечном направлении ~ 4 нм.
3. В традиционных сверхпроводниках длина когерентности 10^4 см. В оксидных материалах она в тысячи раз меньше – 1–40 нм. Малая длина когерентности, характеризующая пространственную протяженность волновой функции куперовской пары, свидетельствует о сильной связи квазичастиц в паре. Такая связь и определяет высокую критическую температуру.
4. Зависимость температуры T_c от концентрации носителей заряда имеет немонотонный характер. Максимальное значение ее достигается при относительно малой плотности носителей заряда $\sim 10^{21}$ см $^{-3}$. В традиционных сверхпроводниках температура T_c монотонно возрастает с ростом концентрации. В металлоксидных сверхпроводниках при небольшой концентрации носителей заряда их энергия Ферми в зоне проводимости имеет значение, равное 0,4 эВ.
5. Вследствие большой длины когерентности (10^4 см) в классических сверхпроводниках в образовании куперовских пар принимает участие только 10^4 электронов, располагающихся вблизи поверхности Ферми. В высокотемпературных металлоксидных сверхпроводниках пространственное распределение волновой функции куперовских пар мало, поэтому в их образовании участвуют многие носители заряда, входящие в состав зоны проводимости.
6. Измерения ширины энергетических щелей в одночастичном спектре высокотемпературных металлоксидных сверхпроводников методами туннелирования, поглощения и отражения инфракрасного излучения дают разные значения. Щель, измеренная методом туннелирования, больше.
7. В высокотемпературных сверхпроводниках наблюдается заметный изотопический эффект. Однако его величина значительно меньше, предсказываемой теорией БКШ, которая основана на учете изотропного электрон-фононного взаимодейст-

вия. Поэтому многие исследователи предлагали различные модели нефононных механизмов спаривания. Некоторые из этих моделей кратко рассмотрены ниже.

13.13. Нефононные модели высокотемпературной сверхпроводимости

13.13.1. Экситонный механизм. Мечтой исследователей сверхпроводимости с момента ее открытия всегда было отыскание веществ, переходящих в сверхпроводящее состояние при возможно более высоких температурах, в частности при температуре легко получаемого жидкого азота.

Началом теоретических поисков материалов с высокотемпературной сверхпроводимостью, т.е. материалов с T_c , превышающей 30 К, послужила работа У. Литтла, опубликованная в 1964 г. В ней был поставлен вопрос о возможности получить высокотемпературную сверхпроводимость в длинных органических молекулах полимерного типа. Предполагалось, что спаривание электронов проводимости будет осуществляться за счет их взаимодействия с электронными возбуждениями типа экситонов (связанных состояний электрона и дырки) в окружающих атомах, входящих в боковые цепи полимера. Поскольку масса M таких экситонных возбуждений мала, можно было ожидать высокой температуры $T_c \sim M^{-1/2}$. Практически реализовать эту модель не удалось. Вследствие большой энергии внутривибрационных возбуждений (при малой массе M их энергия порядка одного или нескольких электрон-вольт) они не могли обеспечить связывание электронов в пары.

В том же 1964 г. В.Л. Гинзбург предложил обсудить возможность сверхпроводимости на границе металл – диэлектрик. И в этом случае вместо традиционного электрон-фононного механизма спаривания электронов предлагалось электрон-экситонное взаимодействие. В качестве модели сверхпроводника рассматривалась система типа «сэндвич» (чередующиеся слои металла и диэлектрика или полупроводника). В таких системах облегчается существование экситонов в диэлектрических прослойках. Однако теоретическое исследование этих систем очень осложнялось из-за отсутствия микроскопической теории поверхностных явлений.

Состояние теоретических исследований высокотемпературной сверхпроводимости к середине 1970 г. подытожила коллективная монография «Проблемы высокотемпературной сверхпроводимости» под редакцией В.Л. Гинзбурга и Д.А. Киржница. В ней, в частности, высказана точка зрения Киржница о том, что в чисто теоретическом плане никаких ограничений на величину T_c не существует. В 1973 г. Д. Александер, Дж. Брайт и Дж. Бардин возвратились к экситонному механизму спаривания, предложенному ранее У. Литтлом и В.Л. Гинзбургом, в поисках условий повышения критической температуры.

Своеобразный экситонный механизм высокотемпературной сверхпроводимости предложили киевские физики Ю.Б. Гайдидей и В.М. Локтев. Они исследовали конкретный вид электронной структуры керамических соединений типа $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Было показано, что лишняя дырка преимущественно находится в кислородной подсистеме элементарной ячейки. Двигаясь по этой подсистеме, она взаимодействует с низкочастотными электронными $d-d$ -переходами в ионах Cu^{2+} . Такие переходы отвечают в медных оксидах экситонным возбуждениям квадрупольного типа. Будучи приближенно бозе-частицами, они, по мнению Гайдидея и Локтева, обеспечивают спаривание между p -дырками по аналогии со спариванием акустическими фононами в теории БКШ.

Следует, однако, отметить, что прямой перенос идей теории БКШ на данный случай не оправдан. Для известных высокотемпературных сверхпроводников квадрупольные возбуждения имеют сравнительно большую энергию. Большая энергия квадрупольных возбуждений не приводит к увеличению T_c в формуле, определяемой теорией БКШ.

Формально получить высокие значения T_c даже при большом предэкспоненциальном множителе можно только в случае сильного взаимодействия квазичастиц (дырки) с оптическими квадрупольными колебаниями. Большая энергия экситонных возбуждений может приводить и к некоторым другим принципиальным затруднениям.

13.13.2. Магنونный и плазмонный механизмы спаривания. Магنونный механизм спаривания в высокотемпературных сверхпроводниках изучался многими исследователями. В их работах использовалось предположение, что спаривание осуществляется вследствие обмена спиновыми возбуждениями – магнонами. Большой интерес представляет пионерская работа А.И. Ахиезера и И.А. Ахиезера, в которой учитывалось взаимодействие между электронами проводимости, обусловленное как обменом акустическими фононами, так и добавочным взаимодействием, связанным с обменом спиновыми волнами (магнонами). Они показали, что сверхпроводимость и ферромагнетизм могут сосуществовать в одних и тех же областях пространства. При достаточно малых концентрациях ферромагнитной компоненты увеличение ее концентрации приводит к повышению T_c в случае триплетного спаривания. Если спаривание, обусловленное фононным механизмом, происходит в синглетном спиновом состоянии, то увеличение концентрации ферромагнитной компоненты приводит к понижению T_c .

В ряде работ расчеты велись на основе представления об операторах спиновых волн в рамках приближения сильной связи. Эти исследования показали, что обычные магныны без участия других возбуждений не приводят к достаточно сильному притяжению. Такой вывод подтвердили и численные расчеты в моделях конечных решеток.

Много работ посвящено попытке объяснения высокотемпературной сверхпроводимости на основе представления о спаривании за счет обмена квантами продольных плазменных волн – плазмонов. Продольные плазменные волны образуются в твердом теле в области частот, при которых диэлектрическая проницаемость среды обращается в нуль. Характерная частота плазменных волн в трехмерных кристаллах определяется выражением

$$\omega_p = 4\pi e^2 N / m_0,$$

где N – концентрация электронов. При плотности электронов $N \sim (1-3) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ плазменная частота $\omega_p \sim 10^{15} - 10^{16}$. Можно было бы думать, что обмен плазмонами, а не фононами, привел бы к возрастанию предэкспоненциального множителя в формуле теории БКШ на два-три порядка. Однако оказалось, что такое увеличение не приводит к заметному возрастанию T_c , так как при частоте плазмонов, сравнимой с частотой электронов, они не могут обеспечить сверхпроводящего спаривания, а играют только важную роль в изменении диэлектрических свойств кристалла.

13.13.3. Биполяронный механизм сверхпроводимости. Одна из попыток объяснения высокотемпературной сверхпроводимости получила название биполяронной теории. Она базируется на представлении об автолокализации электрона в ионном кристалле, обусловленной его взаимодействием с продольными оптическими колебаниями локальной поляризации, осуществляемой самим электроном.

Электрон удерживается в локальной потенциальной яме поляризации и своим полем поддерживает ее. Идею об автолокализации электрона в ионном кристалле впервые высказал Л.Д. Ландау (1933), а затем интенсивно разрабатывали С.И. Пекар (1946) и др.

Связанное состояние электрона и локальной поляризационной деформации называется поляроном. Полярон Ландау – Пекара можно рассматривать как связанное состояние электрона с локальной поляризационной деформацией кристалла, свободно движущееся как единое целое в кристалле с эффективной массой, превышающей массу

свободного электрона. Теория поляронов развивалась С.И. Пекаром в приближении, согласно которому размер области локализации превышал постоянную решетки. Теория относилась к случаю умеренно сильного взаимодействия.

В 1959 г. Т. Холстейн развил теорию полярона для случая сильной связи электронов с локальными оптическими колебаниями двухатомных молекул, входящих в состав полимерных цепей. В этих условиях размеры поляронов сравнивались с размерами молекул, поэтому исследовалась модель дискретной одномерной решетки. Связанные состояния электрона с локальной внутримолекулярной деформацией в полимерной цепи были названы поляронами малого радиуса.

13.13.4. Бисолитонная модель. В нелинейных системах с дисперсией, т.е. в средах, в которых фазовая скорость простых волн зависит от длины и амплитуды волны, перенос энергии может осуществляться структурно устойчивыми уединенными волнами – так называемыми солитонами. В отличие от обычных волн, представляющих собой периодическое повторение в пространстве возвышений и впадин, или уплотнений и разрежений плотности, или отклонений от среднего значения других физических величин, солитоны представляют собой одиночные пространственно локализованные возбуждения (например, возвышения воды и т.п.), перемещающиеся как единое целое с постоянной скоростью. При взаимодействии друг с другом они не разрушаются, а расходятся, сохраняя свою структуру неизменной.

В течение ряда лет ученые Института теоретической физики НАН Украины развивали теорию нелинейных нелокальных возбуждений в квазиодномерных системах, которая базируется на представлениях о солитонах и бисолитонах. Была также предложена бисолитонная модель высокотемпературной сверхпроводимости металлоксидных соединений. Согласно теории, бисолитоны – связанные в синглетном спиновом состоянии пары квазичастиц (дырок, носителей заряда в высокотемпературном металлоксидном сверхпроводнике) за счет локальной деформации кристалла. Переносящие двойной электрический заряд, бисолитоны являются бозе-частицами. Показано, что при концентрациях выше и ниже некоторых критических значений они образуют бозе-конденсат – коллективное состояние с периодическим расположением бисолитонов, перемещающихся как единое целое без сопротивления. Критическая температура образования покоящихся бисолитонов слабо зависит от массы ионов, обуславливающих спаривание (очень малый изотопический эффект). Слабый изотопический эффект проявляется только при учете движения конденсата.

13.14. Основные типы ВТСП

Анализ имеющихся данных о строении и составе ВТСП позволяет сделать ряд обобщений. В наше время известно около 50 оригинальных ВТСП-купратов (табл. 13.3), которые практически все являются сложными слоистыми медьсодержащими оксидами.

Их структура включает кислороддефицитные перовскитные блоки (рис. 13.14). Прототипом оксидных ВТСП является фаза $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2$, построенная из чередующихся плоских слоев CuO_2 , между которыми расположены ионы щелочноземельного металла. Ответственными за сверхпроводимость в купратах в настоящее время считают именно слои CuO_2 , в которых атомы меди образуют квадратную сетку и расположены в ее узлах, в то время как атомы кислорода находятся на линиях, соединяющих эти узлы. Электроны атомов меди и кислорода, образующие связи Cu-O , в таком слое делокализованы, т.е. не принадлежат какому-либо из атомов слоя.

Таблица 13.3.

Основные типы ВТСП			
Тип ВТСП-фазы	T_c, K	Тип ВТСП-фазы	T_c, K
$\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ (фаза «La201», $\text{M}=\text{Ca, Sr, K, Na, Rb}$)	35 – 45	$\text{AuBa}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_7$ (см. *)	82
$\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CaCu}_2\text{O}_6$	58	$\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{CuO}_2$ (см. *)	40
$\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (Т-фаза, электронный сверхпроводник)	23	$\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{F}_{2+z}$	47
$\text{Nd}_{2-x}\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$	27	$\text{Sr}_{2-x}\text{K}_x\text{CuO}_2\text{CO}_3$ (см. *)	23
$(\text{Nd,Sr,Ce})_2\text{CuO}_4$ (Т*-фаза)	35	$\text{Sr}_2\text{CaCuO}_{4+z}\text{Cl}_{2-x}$ (см. *)	80
$(\text{Y,R})\text{Ba}_2\text{Cu}_{3+n/2}\text{O}_{7+n/2}$ (фаза «R123», $\text{R} = \text{PЗЭ}$)	до 95 (n=0) 60 (n=1) 80 (n=2)	$(\text{BO})\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ (см. *)	100
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6\text{F}_2$	94	$(\text{Sr,Ca})_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$	100
$\text{Bi}_2(\text{Ca,Sr})_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ фаза «Bi2201» фаза «Bi2212» фаза «Bi2223»	12 (n=1) 85 (n=2) 108 (n=3)	$(\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_3\text{O}_z$ (см. *)	124
$\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ (фаза «Tl1212» - «Tl1234», n=1–4)	125 (n=4)	$\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n-2+z}$ (см. *)	126 (n=3)
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$	95 (n=1) 105 (n=2) 128 (n=3) 115 (n=4)	MC_{60} (фуллериды, $\text{M}=\text{Na, K}$)	34
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+z}$	98 (n=1) 128 (n=2) 135 (n=3) 125 (n=4) 113 (n=5)	$\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$	30
$\text{Hg}_2\text{Ba}_2\text{R}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$ (см. *)	70	$\text{Sr}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{BiO}_3$ (см. *)	13
$\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{R}_{n-1}\text{Cu}_{n-1}\text{O}_{2n+4+z}$ ($\text{R} = \text{PЗЭ, PЗЭ} + \text{Ca}$)	40-70	$\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$	23
$\text{CuSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_7$	77		

* Получено под давлением.

Время от времени появляются сенсационные сообщения о создании новых, «безмедных» сверхпроводников с T_c выше комнатной температуры. «Безмедные» сверхпроводники известны довольно давно, однако длительное время для них не удавалось достичь сколько-нибудь высокой температуры перехода в сверхпроводящее состояние (рекордные для безмедных сверхпроводников значения T_c получены для $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ и фазы внедрения Cs_3C_{60}) на основе фуллерена (табл. 13.3)).

Отдельно следует упомянуть направление, связанное с попытками синтеза «экологически безопасных» ВТСП, не содержащих тяжелых металлов (Hg, Pb, Ba). Примерами таких ВТСП могут служить оксикарбонатные фазы кальция, получаемые под высоким давлением.

Таким образом, большинство ВТСП являются оксидными фазами с исключительно сложным химическим составом. Указанные соединения крайне чувствительные к условиям синтеза, термообработки и последующей эксплуатации.

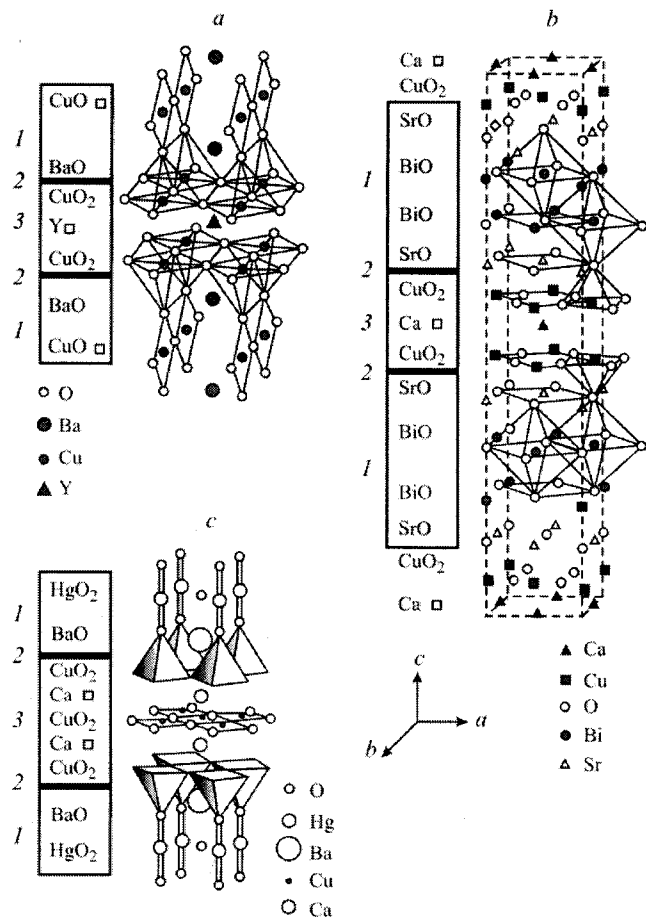


Рис. 13.14.
Кристаллическая структура
ВТСП:
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (a),
 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ (b),
 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ (c).

13.15. Методы получения ВТСП

Получение ВТСП-материалов с заданными характеристиками – важнейшая проблема, которая стала актуальной практически сразу после открытия этого класса сложных купратов. Она является исключительно серьезной, когда речь идет о синтезе сверхпроводящих оксидов с целью получения на их основе материалов с определенным комплексом характеристик, таких как максимальные значения T_c , критического тока j_c и критического магнитного поля H_c , минимальное значение $\Delta j_c / \Delta H_c$, воспроизводимость указанных параметров и их стабильность в условиях хранения и эксплуатации. То обстоятельство, что присутствие следов исходных реагентов и промежуточных немагнитных фаз мешает образованию прочных электрических контактов сверхпроводящих частиц, выдвигает задачу достижения высокой химической и структурной однородности уже на стадии синтеза исходных компонентов, которые должны быть к

тому же активными в последующих процессах переработки в сверхпроводящий материал, будь то порошки, керамика, пленки или покрытия, монокристаллы. Заметим, что любой оксидный ВТСП состоит по меньшей мере из двух ($\text{La}_2\text{CuO}_{4-x}$), чаще трех ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$) и даже четырех ($\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$) оксидов. Нередки и более сложные композиции. Возникают также трудности, обусловленные существенным различием термодинамических свойств оксидных реагентов, в частности температур плавления и свободных энергий их образования из простых веществ.

В попытке удовлетворить этим требованиям были апробированы практически все известные методы синтеза порошковых, керамических, пленочных и монокристаллических материалов.

13.15.1. Синтез ВТСП-порошков. Наибольшее распространение получили химические методы получения ВТСП-порошков. К ним относятся: химическое соосаждение из жидкой или паровой фазы, золь-гель синтез, распылительная сушка и пиролиз аэрозолей, криохимические методы и т.п. Эти методы позволяют повысить однородность продукта за счет практически молекулярного уровня смешения компонентов и его сохранения (в большей или меньшей степени) на последующих стадиях синтеза. Полученные оксидные ВТСП-порошки, как правило, характеризуются достаточно высокой удельной поверхностью, поэтому они активны в процессах твердофазного взаимодействия и спекания. Кроме того, эффективность химических методов синтеза проявляется в повышении химической однородности изделий на их основе.

Использование химических методов целесообразно и при реализации наиболее распространенных расплавных методов получения керамики, несмотря на нивелирование морфологических различий порошков с отличающейся предысторией в результате нагревания, полного или частичного плавления. Так, для ряда технических применений важно иметь материал со строго определенным содержанием и распределением примесей. Этого легче всего добиться именно химическими методами. При варьировании химической предыстории благодаря так называемому эффекту топохимической памяти появляется возможность контролировать размеры кристаллитов вторичных фаз.

Очень важным является использование высококачественных высокодисперсных «мягких» порошков для приготовления керамик, пленок, монокристаллов, длинномерных композитов типа ВТСП – металл, например лент в серебряной оболочке (способом «порошок в трубке») и т.п.

13.15.2. Получение ВТСП-керамики. Сверхпроводящая керамика – поликристаллический материал, получаемый, как правило, спеканием прессовок из порошка – широко применяется для решения научных и прикладных задач. Получение керамики с микроструктурой, обеспечивающей оптимальные электрофизические и механические параметры и максимально использующей все преимущества сверхпроводящего состояния, сталкивается с рядом проблем, связанных с гранулярным характером сверхпроводников и анизотропией электрических и магнитных свойств. Многочисленные эксперименты, выполненные на монокристаллах, отдельных кристаллах керамики и тонких пленках, показывают, что через монокристаллы сверхпроводящего материала может протекать ток более 10^5 A/cm^2 в магнитных полях 5 – 10 Тл при температурах кипения жидкого азота. Этого было бы вполне достаточно, чтобы удовлетворить требования как сильноточной энергетики, так и криоэлектроники. Однако реально на объемной сверхпроводящей керамике пока достигнуты гораздо меньшие значения критических токов $j_c \leq 10^4 \text{ A/cm}^2$ в нулевом магнитном поле при 77 К), причем j_c сильно подавляется даже в слабых магнитных полях (~ 0,02 Тл). Установлено, что важнейшей причиной такого поведения является ослабление контактов на границе сверхпроводящих кристаллитов, обусловленное рядом факторов, в том числе:

– разориентацией контактирующих анизотропных кристаллов;

- наличием непрореагировавших реагентов, промежуточных или примесных фаз, сегрегирующихся на границе раздела кристаллитов;
- возникновением дефектов упаковки и связанным с ними изменением кислородной стехиометрии приповерхностного слоя;
- аморфизацией границ зерен, вызванной высокой плотностью дислокации.

Все эти факторы взаимосвязаны и, по-видимому, могут быть сведены к минимуму в высокоплотной крупнокристаллической текстурированной керамике. Но крупнокристаллической структуре сопутствует значительное ухудшение механической прочности (и без того достаточно хрупкой) ВТСП-керамики и возможность образования внутрикристаллических дефектов, понижающих значение критического тока. К этому следует добавить, что значение критического тока в сверхпроводниках второго рода (а ими являются все виды сверхпроводящих оксидов) определяется пиннингом, т.е. зацеплением абрикосовских вихрей за дефекты (точечные, дислокации), а длина когерентности в сверхпроводящих купратах мала по сравнению с параметрами решетки. Это означает, что взаимосвязь между параметрами микроstructures сверхпроводящей керамики и j_c неоднозначна и ее предстоит еще установить, научившись предварительно создавать керамические структуры с вполне определенной плотностью, размером, формой и ориентацией кристаллитов, размером и формой пор, распределением их по размерам.

Очевидно, что множество керамических структур можно создавать, варьируя условия получения исходных порошкообразных оксидов (шихту), их химическую и термическую предысторию, а также условия переработки порошков в керамику (методы формования и спекания).

13.15.3. Получение ВТСП-пленок. Существующие технологии получения тонких пленок условно могут быть разделены на физические и химические (рис. 13.15). К первым относятся наиболее распространенные импульсное лазерное и магнетронное напыление пленок, когда вещество мишени переносится на подложку микрокластерами, выбитыми высокоэнергетическим пучком из плотной и химически однородной мишени. Эти методы позволяют получать тонкие пленки высокого качества с рекордными физическими характеристиками, а также проводить послойный синтез новых структур (структурный дизайн), «собирая» пленку буквально на уровне атомных плоскостей.

В то же время дорогостоящие физические методы практически неприменимы для получения больших образцов. Для этого используют такие химические методы, как жидкофазную эпитаксию и осаждение из газовой фазы (CVD – *Chemical Vapour Deposition*). Несмотря на ряд преимуществ, метод осаждения из раствора в расплаве путем жидкофазной эпитаксии пока не нашел широкого распространения. Среди освоенных методов получения тонких ВТСП-пленок наиболее интересным является метод осаждения продуктов термического разложения высоколетучих металлоорганических прекурсоров на монокристаллические подложки (MOCVD – *Metal-Organic Chemical Vapour Deposition*).

В методе MOCVD металлические компоненты пленки транспортируют в виде паров металлоорганических летучих соединений в реактор и смешивают с газообразным окислителем, после чего происходит разложение паров в реакторе с горячими стенками или на нагретой подложке и последующее образование пленки ВТСП-фазы. В качестве летучих соединений используют, в частности, β -дикетонаты металлов.

Тонкие пленки ВТСП, формируемые этим методом, не уступают по своим характеристикам пленкам, полученным физическими методами. К несомненным преимуществам метода MOCVD в первую очередь следует отнести универсальность в отношении состава получаемых материалов, возможность нанесения однородных по составу и толщине одно- и двусторонних пленок на детали сложной конфигурации и большой площади, включая непрерывное напыление пленки на длинномерный металлический носитель – ленту.

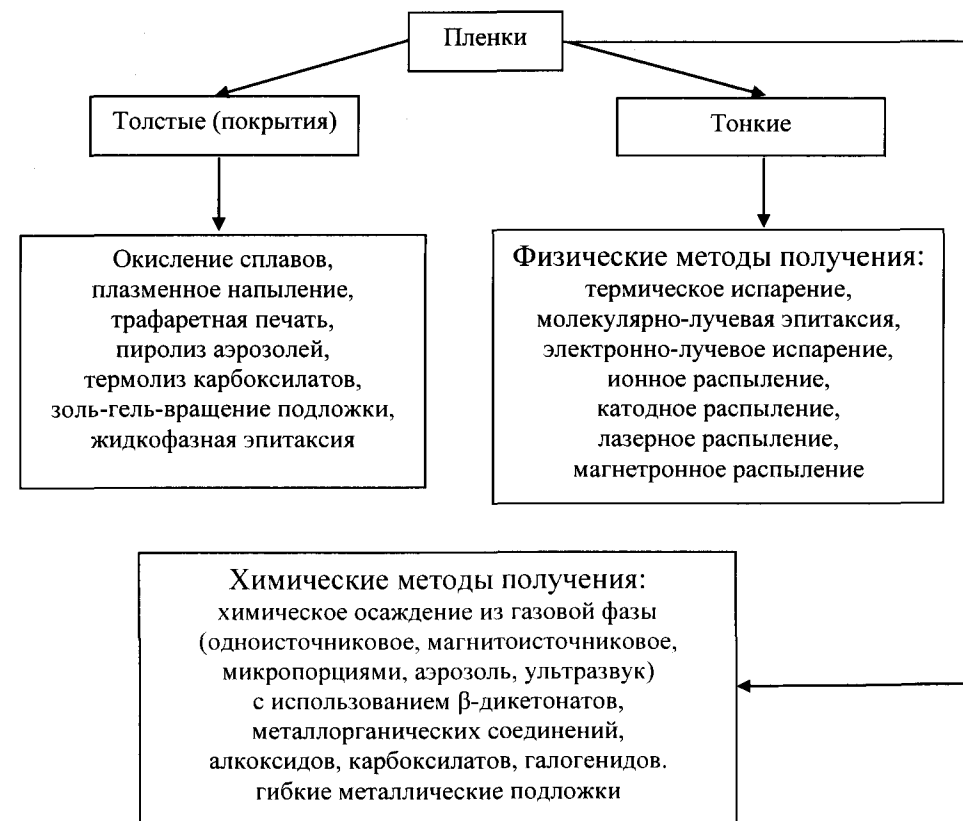


Рис. 13.15. Основные методы получения тонких пленок и покрытий.

Важнейшей проблемой для всех методов получения тонких пленок, и метода MOCVD в том числе, является выбор подложек. Подложки должны быть достаточно химически инертными, чтобы предотвратить загрязнение ВТСП-фазы посторонними компонентами, дешевыми и доступными. К тому же материал подложки должен обладать рядом специфических физических свойств: иметь достаточно малое ($< 2\%$) рассогласование параметров кристаллической решетки с осаждаемой пленкой, чтобы обеспечить эпитаксиальный рост; коэффициенты термического расширения подложки и ВТСП-фазы должны быть близки, чтобы избежать образования микротрещин в пленке вследствие сжимающих и особенно растягивающих воздействий при изменении температуры; фазовые переходы типа двойникования могут существенно ухудшить морфологию пленки, поэтому такие переходы должны быть исключены; для использования получаемых пленок в микроэлектронике и в микроволновых устройствах необходимо, чтобы подложки имели низкие диэлектрическую проницаемость и тангенс диэлектрических потерь.

13.15.4. Методы выращивания ВТСП-монокристаллов. В технологии монокристаллов стремятся вырастить химически и структурно однородный кристалл заданного размера, формы, химического состава, с контролируемым низким уровнем дефектов и примесей. Это обеспечивает возможность его использования для фундаментальных или прикладных целей, например в структурном анализе, спектроскопии, исследованиях диффузии кислорода, атомно-силовой микроскопии, в определении фундаментальных физических констант и т.д.

Анизотропия скорости роста кристалла вдоль его кристаллографических направлений сложным образом зависит от природы редкоземельного элемента и условий кристаллизации. Это может быть связано как с кристаллографической анизотропией и различной энергией граней, так и с разными механизмами их роста. В свою очередь, анизотропия роста приводит к изменению морфологии и формы кристалла в целом.

Так, кристаллы, полученные спонтанной кристаллизацией, обычно представляют собой тонкие пластинки с наименьшей толщиной вдоль направления $\{001\}$, поскольку при высоких скоростях охлаждения (кинетический контроль) скорость роста граней (100) примерно в пять раз выше скорости роста граней (001). При уменьшении скорости охлаждения расплава до $0,5 - 1,0$ град/ч получаются толстые призмы – параллелепипеды и даже изометрические кристаллы. В этих условиях, кроме граней (100), (010) и (001), растут грани (101), (011) и (110), т.е. рост происходит квазиравновесно (производится термодинамический контроль).

Достаточно низкие пересыщения характерны для метода вытягивания затравочного кристалла из переохлажденного расплава. Большую роль при росте подобных монокристаллов начинают играть такие факторы, как гидродинамические условия в расплаве, распределение температур и концентраций около растущего кристалла. Контролируя скорость вытягивания с учетом анизотропии роста, можно получать «объемные» монокристаллы: пирамидальные с расширяющимся основанием, крупные изометрические с малым углом скоса ребер, пирамидальные с вогнутой нижней гранью, цилиндрические.

Использование различных методов кристаллизации дает возможность получить монокристаллы в виде игл, пластинок и параллелепипедов. В настоящее время можно вырастить ВТСП-кристаллы практически любой желаемой формы.

Природа РЗЭ существенно влияет на процессы кристаллизации из расплавов. В частности, введение «легких» РЗЭ может вызвать цепь взаимосвязанных изменений характеристик: повышение «геометрической» стабильности 123-фаз + повышение термической и термодинамической стабильности + повышение температуры перитектического распада и увеличение энтальпии растворения фаз R123 в расплаве + повышение растворимости РЗЭ и уменьшение наклона кривой ликвидуса вблизи температуры перитектического распада, уменьшение вязкости и ускорение диффузии компонентов в расплаве. В результате фазы R123 с легкими РЗЭ (особенно Nd, Sm) при заданной степени переохлаждения расплава быстрее кристаллизуются по сравнению с такими фазами с «тяжелыми» РЗЭ (Y, Yb и др.), что облегчает получение более крупных кристаллов Nd123, Sm123 и т.д.

Значительное увеличение объема монокристаллов фаз R123 и повышение их совершенства возможны при использовании модифицированного метода Чохральского – вытягивания затравки из переохлажденного расплава. Этот метод универсален; он позволяет выращивать крупные монокристаллы практически любой фазы R123 и твердых растворов $(R^1R^2)Ba_2Cu_3O_x$.

В последнее время большое внимание уделяется разработке методов выращивания монокристаллических вискерсов (усов) ВТСП. Например, кристаллы в форме вискерсов выращены в системах с областями твердых растворов типа Bi–Sr–Ca–Cu–O и R–Ba–Cu–O (R = Sm, Nd). Известно, что подобные кристаллы проявляют уникальные электрофизические и механические свойства.

13.16. Практические применения высокотемпературных сверхпроводников

Практическое применение ВТСП-материалов открыло новые перспективы для микроэлектроники, медицины, в области создания эффективных систем накопления и передачи энергии и для промышленности в целом.

Использование ВТСП-пленок позволило создать пилотные образцы систем и устройств связи нового поколения, в том числе электромагнитные экраны, модуляторы, антенны, коммутаторы, фильтры СВЧ- и импульсных сигналов, многослойные пленочные структуры, включающие помимо слоев ВТСП слои диэлектриков, сегнетоэлектриков и нормальных металлов. Такие пленки позволили разработать болометры миллиметрового, субмиллиметрового и инфракрасного диапазонов излучений, принципиальные схемы сверхбыстродействующих компьютеров, а также чувствительных медицинских томографов и сверхчувствительных диагностических устройств, способных реагировать даже на изменения психического состояния человека (сквиды).

Реальные возможности практического применения имеют ВТСП-ленты с высокими сверхпроводящими характеристиками. Они могут использоваться для создания сверхмощных магнитов и линий бездиссипативной передачи энергии. Ленты в серебряной оболочке уже могут выпускаться промышленностью в необходимом объеме. Широкое применение этих лент ограничивает пока их относительно высокая стоимость. Тем не менее, многие пилотные проекты и тестовые линии уже действуют.

Крупнокристаллические ВТСП и монокристаллы используются в настоящее время как в научных, так и в технических целях. Потребности исследователей в крупнокристаллических ВТСП-материалах удовлетворены, тогда как техника полностью может быть обеспечена необходимой продукцией лишь в перспективе. Прогресс в получении плавной керамики и монокристаллов происходил за счет выбора наиболее перспективных составов и методов получения ВТСП. Критериями успеха считают размер и совершенство монокристаллов, способствующие повышению T_c кристаллической матрицы. В случае плавной керамики к подобным критериям относят дисперсность включений частиц фазы 211 и достигаемую плотность критического тока, характеризующую микроструктуру материала.

Перспективы использования ВТСП на основе фазы 123 связаны с тем, что наиболее удачные и практически удобные методы в этом случае могут быть применены для получения объемных изделий достаточно простой формы. Подобные образцы можно разделить на два класса. К первому относятся образцы, обладающие высокой способностью экранировать внешнее магнитное поле или выталкиваться им, что может быть охарактеризовано силой левитации, зависящей от плотности внутрикристаллитного критического тока; другой класс составляют образцы ВТСП-материалов с высокими значениями транспортного (межкристаллитного) тока. Изделия из таких керамик в перспективе могут найти применение для производства постоянных магнитов с «вмороженным» магнитным потоком, поездов на магнитной подушке, механических (ротационных) аккумуляторов энергии на основе левитирующих маховиков, подшипников, вращающихся практически без силы трения, эффективных, экономичных моторов, сверхмощных генераторов и трансформаторов, магнитных сепараторов руды, сверхпроводящих реле и быстродействующих ограничителей предельно допустимого тока, мощных бездиссипативных тоководов, медицинских томографов, мощных магнитных систем для термоядерного синтеза и ускорителей элементарных частиц (токамак нового поколения) и, наконец, магнитогидродинамических генераторов.

Крупные монокристаллы ВТСП могут использоваться для приготовления подложек, применяющихся в технологии тонких пленок и микроэлектронике. Такие подложки и материалы должны иметь близкие параметры элементарных ячеек и коэффициенты термического расширения; подложки должны способствовать эпитаксиальному росту пленок. Все кристаллохимические и термомеханические параметры ВТСП-кристаллов подложек могут быть достаточно точно отъюстированы за счет использования твердых растворов с различными замещениями позиций иттрия и бария.

Ученые в исследованиях по ВТСП большое внимание уделяют фундаментальным научным аспектам проблемы. Именно эта особенность химии ВТСП будет способствовать созданию практически важных и конкурентоспособных разработок в области ВТСП-материалов.

Литература к тому 1

Часть I

1. *Давыдов А.С.* Квантовая механика. – М.: Физ.-мат. лит., 1963. – 748 с.
2. *Блохинцев Д.И.* Основы квантовой механики. – М.: Наука, 1976. – 664 с.
3. *Соколов А.А., Лоскутов Ю.М., Тернов И.М.* Квантовая механика. – М.: Просвещение, 1965. – 638 с.
4. *Давтян О.К.* Квантовая химия. – М.: Высшая школа, 1962. – 773 с.
5. *Вакарчук І.О.* Квантова механіка. – Львів: Вид. Львів. Держ. Унів., 1998. – 616 с.
6. *Бьёркен Дж. Д., Дрелл С. Д.* Релятивистская квантовая теория. – М.: Наука, 1978. – Т. 1. – 296 с.
7. *Флюгге З.* Задачи по квантовой механике. – М.: Мир, 1974. – Т. 1. – 341 с., Т.2. – 315 с.
8. *Соколов А.А., Лоскутов Ю.М., Тернов И.М.* Квантовая механика. – М.: Просвещение, 1965. – 638 с.
9. *Яцимирский К.Б., Яцимирский В.К.* Химическая связь. – Киев: Вища школа, 1975. – 303 с.
10. *Краснов К.С.* Молекулы и химическая связь. – М.: Высшая школа, 1984. – 295 с.
11. *Лобанов В.В., Стрижак П.Е.* Курс лекцій з теорії хімічного зв'язку та основ хемосорбції. – Київ: Наукова думка, 2007. – 284 с.
12. *Матвеев А.Н.* Атомная физика. – М.: Высшая школа, 1989. – 286 с.
13. *Фано У., Фано Л.* Физика атомов и молекул. – М.: Наука, 1980. – 310 с.
14. *Степанов Н.Ф.* Квантовая механика и квантовая химия. – М.: Мир, 2001. – 324 с.
15. *Флайгер У.* Строение и динамика молекул. – М.: Мир, 1982. – Т. 1. – 407 с., Т. 2. – 465 с.
16. *Слэтер Дж.* Электронная структура молекул. – М.: Мир, 1965. – 587 с.
17. *Иванов В.В., Слета Л.А.* Квантовая химия. – Харьков: Фолио, 2007. – 444 с.
18. *Фудзинага С.* Метод молекулярных орбиталей. – М.: Мир, 1989. – 462 с.
19. *Барановский В.И.* Квантовая механика и квантовая химия. – М.: Академия, 2008. – 383 с.
20. *Абаренков И.В., Братцев В.Ф., Тулуб А.В.* Начала квантовой химии. – М.: Высшая школа, 1989. – 303 с.
21. *Корольков Д.В., Скоробогатов Г.А.* Теоретическая химия. – С.-Петербург: Изд. С.-Петербургского университета, 2004. – 653 с.

Часть II

1. *Радушкевич Л.В.* Курс статической физики. М.: Просвещение, 1966. – 420 с.
2. *Садовский М.В.* Лекции по статической физике. Екатеринбург: Изд. Института Электрофизики УрОРАН, 1999. – 105 с.
3. *Коткин Г.Л.* Лекции по статической физике. Новосибирск, НГУ: 1999. – 172 с.
4. *Аминов Л.К.* Термодинамика и статическая физика. Казань: КГУ, 2007. – 177 с.
5. *Хуанг К.* Статическая механика. М.: Мир, 1966. – 520 с.
6. *Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Госуд. изд. иностр. лит., 1948. – 583 с.
7. *Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М.* Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983. – 528 с.
8. *Давтян О.К.* Квантовая химия. – М.: Высшая школа, 1962. – 773 с.
9. *Кондратьев В.И., Никитин Е.Е., Резников А.И., Уманский С.Я.* Термические биомолекулярные реакции в газах. М.: Наука, 1976. – 192 с.

10. *Васильев А.М.* Введение в статистическую физику. – М.: Высшая школа, 1980. – 272 с.
11. *Терлецкий Я.П.* Статистическая физика. – М.: Высшая школа, 1973. – 279 с.
12. *Ноздрев В.Ф., Сенкевич А.А.* Курс статистической физики. – М.: Высшая школа, 1965. – 288 с.
13. *Киттель Ч.* Элементарная статистическая физика. М.: Изд. иностр. лит., 1960. – 278 с.

Часть III

1. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. – 791 с.
2. *Шаскольская М.П.* Кристаллография. М.: Наука, 1984. – 376 с.
3. *Давидов А.С.* Теория твердого тела. М.: Наука, 1976. – 640 с.
4. *Займан Дж.* Принципы теории твердого тела. М.: Из. ин. лит., 1966. – 472 с.
5. *Тябликов С.В.* Методы квантовой теории магнетизма. М.: Наука, 1975. – 380 с.
6. *Маттис Д.* Теория магнетизма. М.: Мир, 1983. – 480 с.
7. *Уайт Р.М.* Квантовая теория магнетизма. М.: Мир, 1985. – 303 с.
8. *Вонсовский С.В.* Магнетизм. М.: Наука, 1984. – 208 с.
9. *Гинзбург В.Л., Андрюшин Е.А.* Сверхпроводимость. М.: Альфа, 2006. – 112 с.
10. *Dirk van Delft, Kes P.* The discovery of superconductivity // *Physics Today*. – 2010. – V. 63. – P. 38-48.
11. *Шмидт В.В.* Введение в теорию сверхпроводников. М.: Мир, 1982. – 282 с.
12. *Максимов Е.Г.* Проблемы высокотемпературной сверхпроводимости. Современное состояние // *Успехи физических наук*. – 2000. – Т. 170, № 10. – С. 1033-1061.
13. *Шаскольская М.П.* Кристаллы. М.: Наука, 1973. – 208 с.
14. *Рыбкин В.В., Титов В.А., Смирнов С.А.* Физика твердого тела: Структура и симметрия твердых тел. Колебания кристаллической решетки. Точечные дефекты. Электроны в твердом теле. Иваново: Иван. Гос. хим.-техн. универ., 2002. – 100 с.
15. *Ашкрофт Н., Мермин Н.* Физика твердого тела. Т. 2. М.: Мир, 1979. – 486 с.
16. *Гусев А.Н.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит., 2005. – 416 с.
17. *Маттис Д.* Теория магнетизма. Введение в изучение магнитных явлений. М.: Мир, 1967 – 407 р.
18. *Буккель В.* Сверхпроводимость. М.: Мир, 1975. – 370 с.
19. *Кресин В.З.* Сверхпроводимость и сверхтекучесть. М.: Наука, 1978. – 187 с.
20. *Давыдов А.С.* Высокотемпературная сверхпроводимость. Киев: Наукова думка, 1990. – 174 с.
21. *Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А.* Химические принципы получения металлоксидных сверхпроводников // *Успехи химии*. – Т.69, №1. – С. 3-40.
22. *Костов И.* Кристаллография. М.: Мир, 1965. – 528 с.
23. *Бокий Г. Б.* Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. – 400 с.
24. *Сиротин Ю. И., Шаскольская М. П.* Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1979. – 640 с.
25. *Вайнштейн Б.К.* Современная кристаллография. В 4-х томах. М.: Наука: Т.1 – 1979. – 384 с., Т.2 – 1979. – 367 с., Т.3 – 1980. – 408 с., Т.4 – 1982. – 496 с.
26. *Шафрановский И. И.,* Симметрия в природе. Ленинград: Недра, 1985. – 184 с.
27. *Уэрт Ч., Томсон Р.* Физика твердого тела. М.: Мир, 1969. – 280 с.
28. *Вонсовский С.В., Кацнельсон М.И.* Квантовая физика твердого тела. М.: Наука, 1983. – 336 с.
29. *Левин А.А.* Введение в квантовую химию твердого тела. М.: Химия, 1974.–238 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Агломерат 758
 Агрегат 757
 Адатом 849
 Адиабатический процесс 838
 Адсорбция Ленгмюра 910
 Активированный комплекс 364, 382, 386
 Активное пространство 223, 225
 Акцепторные свойства 194
 Акцепторный уровень 423, 436, 459
 Алмазный порошок 770
 Ангармонический осциллятор 255
 Ансамбль неэквивалентных молекул 864
 Антисвязывающая (разрыхляющая) МО 146, 147
 Антисимметрия 525
 Антистоксовское поглощение 247, 265
 Антиферромагнетизм 466, 468, 470, 491
 Античастица 38
 Атомные единицы 77, 117
 Аэрозоли 756
- Базисный набор 207
 Барьер переориентации 852
 Барьер Шоттки 849, 900
 Безразмерная температура 946, 947
 Биэкспоненциальный базис 214
 Блоховская функция 396, 398, 411
 Блочная структура 771
 Бозон 339, 345, 359
 Бора магнетон 37, 95, 472, 480, 483–485
 Борна–Оппенгеймера приближение 115, 200, 364, 610
 Боровский радиус экситона 987
 Броуновская частица 806
- Валентна зона 406, 436, 453, 962
 Валентно-расщепленный базис 214
 Ван-флековский парамагнетизм 468, 477
 Вековое уравнение 140, 141, 208
- Вектор плотности потока вероятности 35, 51, 52, 54, 56, 58, 72
 Вектор полного момента количества движения 97
 Вектор Умова-Пойнтинга 1033, 1036
 Вектора момента импульса 14
 Векторная модель атома 109
 Векторный потенциал 472
 Вероятности плотность 45
 Вероятность нахождения 24 – перехода 244
 Вертикально направленная кристаллизация 727
 Взаимодиффузия 87
 Вихревая фаза 540
 Вихри Абрикосова 540
 Внешнее магнитное поле 79
 Внешний фотоэффект 842
 Водородный мостик 191
 Волна де Бройля 50, 68, 900 – монохроматическая 12
 Волновая функция
 Джеймса–Кулиджа 122
 Волновое число 242
 Волновой вектор 399, 403
 Вольт-амперная характеристика 843, 956, 957, 995
 Вращательная энергия молекулы 240
 Вращательные спектры 241
 Второй закон Ньютона 806
 Вырождение сильное 359 – слабое 359 – среднее 359
- Газ не взаимодействующих электронов 229 – носитель 769
 Газодинамическое устройство 898
 Гайтлера–Лондона теория 122
 Гармоническое колебание 250, 252, 325
 Гауссовы примитивы 213
 Гауссовый пучок 937
 Гели 757

- Геликоидальное расположение спинов 491
 Гетеропара 777
 Гетеропереход 777
 Гетерозпитаксия 779
 Гибридный функционал 237
 Гидрированный графен 1025
 Гидролиз аденозинтрифосфата 832
 Гиперболический параболоид 367
 Гиперполяризуемость 265
 Гомозпитаксия 779
 G -пространство 279, 342
 Граница типа «зигзаг» 1024
 – – «подлокотник кресла» 1024
 – – «регзаг» 1204
 Граничная поверхность АО 81, 137
 Графен 1020–1027
 Графический метод 65, 70
 Грегори правило 113
 Гунда правило 111, 124, 125
- Движение поверхностей постоянной фазы 1037
 Двукратно-возбужденные конфигурации 222, 226
 Двумерная модель Изинга 858
 Двумерный электронный газ 75
 Двухэкспоненциальный базис 212
 Двухэлектронный интеграл 207
 Дебаевская длина экранирования 928
 Дебаевский радиус экранирования 456
 Действие 340
 Декартовые орбитали гауссовского типа 213
 Дельта функция 807, 808, 946, 970
 Десорбция 796
 Детерминант Слэтера 203, 220
 Диамагнетизм 466, 468, 470, 536
 – Ландау 489
 Динамическая корреляция 228
 Диполь 168
 Дипольный момент 261, 265, 848, 854
 Дирака уравнение 37
 Дисперсионная зависимость поглощаемой мощности 861
 Диссипативная функция 831
- Дифракция на синусоидальной решетке 935
 Дифракция электронов 14
 Диффузные функции 216
 Донорные свойства 194
 Донорный уровень 423, 436, 459
 Дуализм корпускулярно-волновой 14
 Дырка 436, 454, 458
- Жесткий ротатор 325**
- Закон Блоха 462, 496
 – Гаюи 517
 – Гука 514
 – дисперсии 401, 419, 964, 1021
 – Кюри 480–483, 492
 – Кюри–Бриллюэна 479, 481, 488
 – Снеллиуса 1075
 – сохранения импульса 871
 – Стенона (Стено) 547
 Запрещенная зона 407, 424, 436, 453
 Заселенность парциальная 209
 – по Левдину 210
 – по Малликену 210
 – уровней 244, 245
 Заторможенное вращение 853
 Затравочный кристалл 722, 725, 731
 Золи 756
 Золь-гель метод 763
 Зона конденсации 769
 Зона проводимости 406, 435, 453, 962
 Зонная теория 395
- Идеальный газ 285
 Излучающий заряд 259
 Излучение абсолютно черного тела 11
 – электромагнитное 11
 Имплантационное модифицирование 748
 Имплантация 953
 Импульс 11, 23
 Инверсионное состояние 269
 Индекс связи по Майеру 211
 Индексы Миллера 518, 591, 788, 789

- Уайберга 211
 Инеродный поверхностный атом 851
 Интеграл Пуассона 356
 – перекрывания 121, 142
 – состояний 294
 Интегральное уравнения Фредгольма
 I-го рода 1033
 Интегрируемость квадратичная 21
 Интерференционная картина 939
 Ионизация Пеннинга 915
 Ионная молекула 176
 Ионно-плазменное напыление 954
 Ионный пучок 897
 Испарение металла 775
 Испускание спонтанное 258
 – вынужденное 258, 268
 Итерационная процедура 203, 208
- Канонические уравнения**
 Гамильтона 277
 Квазичастица 449
 Квант 11
 Квантование пространственное 79, 98
 – волнового числа 961
 Квантованная проводимость 1007
 Квантовая точка большого радиуса 989
 – – малого радиуса 989
 – ячейка 341
 Квантовое число азимутальное (магнитное) 79
 – – главное 78
 – – орбитальное 78
 – – спиновое
 Квантовый слой 101
 Классификация Оствальда 756
 Кластерный анзац 226
 Клечковского правило
 Когерентная структура 779
 Когерентное антистоксовское рассеяние 268
 Когерентный островок 798
 Колебательная энергия молекулы 240
 Колебательно-вращательные спектры 241
- Колебательное квантовое число 253
 Коллинеарная реакция 388
 Коллоидные системы 756
 Комбинация линейная операторов 17
 Конечный цилиндр 1073
 Контактная разность потенциалов 846, 847
 Контракция базиса 216
 Конфигурационный базис 220
 Конфигурация системы 274
 Конфокальный эллипсоид 1055
 Координаты Мота 958
 Корреляционный функционал 230, 234, 235
 Косоугольная система координат 379
 Коэрциативная сила 504, 505
 Коэффициент аккомодации 908
 – диффузии 808, 927
 – затухания колебаний 264
 – Ламе 781
 – отражения 51, 54
 – прилипания 909
 – прозрачности 51, 54, 59
 – прохождения 51, 54, 57, 58, 72
 – Пуассона 781
 – теплопроводности 942
 – Холла 1015
 – Эйнштейна 259
 – экранирования 99
 Кремниевая подложка 954
 Кристаллический островок 785
 Кронекера символ 21, 43
 Круговой дихроизм комбинационного рассеяния 268
 Кулоновская блокада 992, 994
 – лестница 996
 Кулоновский барьер 905
 – интеграл 141, 143
 Кулоновское взаимодействие 203
 Куперовская пара 543
 Куполообразный островок 801, 803
- Лагерра Полином 81
 Лазер-индуцированные поверхностные периодические структуры 934

Лазерная абляция 951
 Ланжевеновский парамагнетизм 468
 Ларморовская частота прецессии 473
 Ларморовский диамагнетизм 474
 Легирующая примесь 794
 Лежандра полином, присоединенный 80
 Линейный внутренний транзит 371
 – закон дисперсии 968
 – осциллятор 288
 Локальные колебания 865
 Лоренца преобразование 37
 Льюиса предположение 123
 Люминесценция 460

Магнитная восприимчивость 467
 – индукция 467
 – проницаемость 468, 536
 Магнитное квантовое число молекулы 154
 – спиновое квантовое число 97
 Магнитные домены 503, 508
 Магнитный момент диполя 466, 467
 Магнитосопротивление 1015
 Магنون 462
 Максвелла теория 25
 Массивные материалы 760
 Матрица Гессе 370
 Матрично-дисперсная система 1028
 Межзонное поглощение 987
 Межмолекулярное взаимодействие 181
 Мельница 770
n-Мерное пространство 962
 Метастабильный уровень 270
 Метод Андранде 733
 – ансамблей 276
 – геометрической оптики 1075
 – Гиббса 273, 339
 – Мюллера и Плессета 227
 – неопределенных множителей
 Лагранжа 333
 – потенциалов Дебая 1046
 – Стреттона 1046
 – *T*-матриц 1046
 – Хартри 202

Механика матричная 11
 – релятивистская 36
 Микросостояние 331
 Минимальный ОСТ-базис 212
 Минимизирующая последовательность 34
 Многослойный шар 1061
 Множитель нормирующий 21
 МО ЛКАО 135, 138
 Модель Зоммерфельда 394
 – мерцающих кластеров 197
 Модификатор 753
 Модуль канонического распределения 293
 Молекулярный пучок 897
 Момент инерции 324, 377
 – магнитный 95
 Моноатомный слой 783
 Монополь Дирака 466
 Морфологический элемент 760
 Мультиплетность терма 107, 109, 155

Намагниченность 467, 471
 Нанопорошок 776
 Наноструктура 769
 Нанотрубка 769
 Наночастица 760, 806
 Негативный резист 772
 Неграниченный метод Хартри–Фока 205, 220
 Нединамическая корреляция 228
 Нейтральные частицы 896
 Некогерентная структура 780
 Неприводимое представление 397
 Непрямые междузонные переходы 422
 Неравновесный дефект 780
 Неупорядоченные твердые тела 430
 Неупругое рассеяния 872, 873
 Низкоразмерные структуры 960
 Нулевые колебания 187, 369
 Нульмерная структура 779

Область взаимодействия 869
 – генерации 870
 Обменная корреляция 206
 Обменно-корреляционный функционал 230, 234, 235

Обменный интеграл 204, 494, 500
 – функционал 230, 233, 235
 Обобщенная координата 275
 Обобщенное градиентное приближение 231, 236
 Обобщенные координаты двухатомной молекулы 324
 Обобщенный импульс 275
 Ограниченная пирамидка 801, 802
 Ограниченный метод Хартри–Фока 205, 219
 Однократно-возбужденные конфигурации 221, 226
 Одномерная зона Бриллюэна 999
 – структура 779
 Одноэкспоненциальный базис 212
 Одноэлектронная матрица плотности 207
 Одноэлектронные энергии 206
 Одноэлектронный транзистор 996
 Оже-нейтрализация 917, 919
 Оже-процес 918
 Оже-электроны 876
 Ожидание математическое 29
 Он-офф рэтчет 826
 Оператор Гамильтона молекулы 115
 – дифференциальный 17
 – единичный 18
 – Лапласа 17
 – обратный 18
 – умножения на переменную 17
 Операторов коммутатор 17
 – произведение 17
 Операции симметрии 520, 1010
 Определитель Вронского 1055
 Оптически активная среда 269
 Опыт Дорфмана 493
 δ -Орбитали 137
 π -Орбитали 137, 154, 155
 σ -Орбитали 137, 154, 155, 168
 Орбитали слэтеровского типа 212
 Орбиталь атомная 81, 90, 92
 Орбитальный момент атома 105
 Ориентационный фазовый переход 855
 Основной компонент 794
 – обертон 257
 ОСТ-базис 212
 Островок с дислокацией 798

Осциллятор 253
 Осцилляция плотности состояний 1017
 Ось межъядерная 136, 137
 – симметрии 82, 91, 137
 Относительная флуктуация 297
 Отрицательные ионы 896

Пакет волновой 15
 Параболический закон дисперсии 967
 Параболическое уравнение теплопроводности 944
 Парадокс Клейна 1022
 Парамагнетизм 466, 468, 470, 536
 Параметр малый 34
 – Мессе 918
 – Стокса 1050
 Пар-жидкость-кристалл 722
 Паули принцип 38, 111, 201, 338, 349
 Паулиевский парамагнетизм 468, 489
 Первая зона Бриллюэна (ПЗБ) 400, 401, 417, 418, 623, 1020, 1021
 Первый (второй) обертон 257
 Перекрывание АО 136–138
 Переменные динамические 14
 Переход Пайерлса 998, 1000
 Переходное состояние 364, 371
 Переходы Костера-Кронига 879
 Периодическая модуляция состава 797
 Плазма 775
 Плазменная струя 776
 Плазмотрон 776
 Пленки Ленгмюра–Блоджетт 761
 Плоская граница раздела 1040
 Плоский домен 797
 Плотная упаковка 526
 Плотность распределения систем 282
 Плотность состояний 434, 435, 963, 965, 967, 1016
 Поверхностная агрегация 796
 Поверхностная двухатомная группа 851
 – диффузия 796
 Поверхностные акустические волны 722

Поверхность потенциальной энергии 200, 363, 365, 366, 367, 368, 373, 378, 385, 387
 Подоболочки 101
 Подпороговый механизм эмиссии 889
 Подход «сверху-вниз» 761, 762
 Подход «снизу-вверх» 761, 762
 Позитивный резист 772
 Позитрон 39
 Показатель преломления среды 1041
 Поле Вейсса 492
 Полная энергия микрочастицы 41
 Полное конфигурационное взаимодействие 218, 220
 Полный момент количества движения атома 107
 Положительные ионы 896
 Полукогерентная структура 779
 Полупроводник эвтектического типа 792
 Поляризационные функции 216
 Поляризуемость 265
 – третьего порядка 265
 Полярная яма 453
 Попловские базисы 217
 Порог потенциальный высокий 49
 Порошки 757
 Последовательность орбиталей по энергии 153
 Потенциал (энергия) ионизации 173, 175
 – диполя 1053
 – Леннарда-Джонса 927
 – Маделунга 892
 – Морзе 256, 257
 – Хартри 230
 Потенциальная кривая 119, 145–147, 249
 Правила отбора 93, 98
 Правило Эллиота 988
 Предельные группы симметрии 521
 Прецессия магнитных моментов 462
 Приближение локальной плотности 231, 235, 611, 615, 616
 – Релея 1069, 1072
 – Томаса–Ферми 230
 Примесный уровень 423
 Примитивная ячейка 527
 Принцип вариационный 33
 Прицельное расстояние 872,
 Пробег электрона 868
 Проводимость баллистическая 1003
 – диффузионная 1004
 – квазibalлистическая 1004
 μ -пространство 279, 342, 345
 k -пространство 400, 417, 961, 966
 Пространство гильбертово 16
 – импульсов 278
 – конфигурационное 19
 – скоростей 278
 Процесс волновой 13
 – гидролиза 765
 – конденсации 765
 Прямые междузонные переходы 422
 – межзонные переходы 886
 Псевдоморфизм 782
 Псевдоморфный слой 782
 Пчелиные соты 1019
 Пьезоэлектрические кристаллы 531
 Работа выхода 61, 842
 Равновесное расстояние 177
 Радиационная длина 874
 Радиус боровский 78
 Разделение переменных 26
 Разложения Крамерса–Мойалла 818, 819
 Распределение Максвелла 318
 – Ферми–Дирака 391
 – пробегов 904
 Рассеяние Мандельштама–Бриллюэна 1030
 Расщепление квантового уровня 102
 Расщепленные базисы Худзинаги и Даннинга 217
 Реакция обмена 388
 – экзотермическая 388
 – эндотермическая 388
 Режим Странского–Крастанова 783
 Резонансные линии 246

Резонансный (обменный) интеграл 141, 143
 Резонатор Фабри–Перо 270
 Рекомбинация электронно-дырочных пар 886
 Решетка Браве 523, 593, 1008
 Ридберга константа 83
 Рост Фольмера–Вебера 782
 – Франка–ван дер Мерве 782
 Самодействие электронов 203
 Саморастворение кремния 741
 Сверхбольшой куполообразный островок 801
 Свободная энергия Гиббса 373, 374
 Свободный электрон 964
 Связывающая МО 146, 147
 Сегнетоэлектрические кристаллы 531
 Седловая точка 367, 370
 Селективное ионное травление 744
 Силы ван-дер-Ваальса 180, 187
 Симметрия МО 151
 Синтетический кристалл 729
 Система в изолирующей оболочке 301
 – в термостате 301
 – консервативная 308
 – накачки 270
 – термов 109
 Скачок теплоемкости 541
 Слой сферический 84
 Соотношение Крамерса–Кронига 1039
 – неопределенностей 78, 93
 – Брега 936
 – Эйнштейна 809, 821, 823
 Состояние основное 42, 83
 – возбужденные 43
 Спектр дискретный 19, 41, 42, 65
 – непрерывный (сплошной) 19
 – собственных значений оператора 19
 – экситонного поглощения 989
 Спектральная линия 243
 Спектроскопия обратного резерфордского рассеяния 907
 Спиновая волна 461, 464, 497
 Спиновый момент атома 105
 Спин-орбиталь 99, 201
 Среднее значение компоненты скорости 321
 – – средней скорости 321
 – – физической величины 28
 – квадратичное смещение 908
 – расстояние электрона от ядра 87, 88
 Средняя квадратичная скорость 322
 Сродство к электрону 173, 175
 Статистическая сумма состояний 343
 Степень заполнения квантовых состояний 360, 361
 – спиновой поляризации 233
 – анизотропии диэлектрической проницаемости 1067
 Стоксовское поглощение 247, 265
 Структура лучей 1075
 Сферическая система 76
 – – координат 77
 Схемы Оже-процессов 879, 880
 Шивки условие 50, 55, 57, 67, 72
 Температура Дебая 515
 – Неля 502
 – сверхпроводимости 533
 – Ферми 393, 394, 487
 Теорема Бора–ван Левена 466
 – Купманса 231
 Теория Ми 1080
 – Релея–Ганса 1069, 1070, 1072
 – фотоэффекта 13
 Теплота испарения 920
 Тождественность квантовых частиц 335
 Точка Кюри 492, 493, 495, 499
 Точки Дирака 1021
 Травители 741
 Трехуровневая схема 271
 Тржды расщепленный базис 215
 Туннельный барьер 992
 Угол Брюстера 1044
 Узловая поверхность 89
 Уленбека–Гаудсмита гипотеза 96
 Упругое рассеяние 872
 Уравнение Кирхгоффа 375
 – непрерывности Эйлера 283

– энергопереноса 941
 – Крамерса 817
 – Ланжевена 810, 814, 816
 – Лапласа 1055, 1062
 – Лиувилля 810, 814
 – Смолуховского 810, 814, 817, 818, 827
 – Фоккера-Планка 810, 818
 – Чепмена-Колмогорова 818
 Уровень Ферми 391, 393, 488, 544, 613, 846, 883, 890, 926, 929, 958, 998
 Условия граничные 41, 65

Фаза Шубникова 539
Фазовая траектория 279
Фазовый объем 280, 342
Фактор Ланде 478, 483
Фасетированная поверхность 797
Фермионы 339, 345, 359
Ферромагнетика 468, 491
Ферромагнетизм 466, 468, 470, 491
Флуктуационные смещения 1013
Флуктуация 296, 857
Флуктуирующая внешняя сила 828, 830
Флуктуирующий потенциал 828, 830
Флуоресценция 246, 460
Фонон 451, 515
Формализм Кона-Шема 229, 231
Формула Бете 869, 913
 – Бете-Блоха 903
 – Бете-Гайтлера 874
 – Бора 901
 – Друде 1060
 – Канайя-Окаямы 884
 – Ланжевена 474
 – Лармора 476
 – Резерфорда 873, 905
 – Ричардсона-Дешмена 844, 845
 – Саха-Ленгмюра 920
 – Стокса 807
 – Фаулера 882
 – Френеля 1075, 1077
Формулы Френеля 1043
Форм-фактор 1072
Фосфоресценция 246
Фотолуминесценция 246
Фотон 12

Фотопроводимость 987
Фотоэлектронный спектрометр 891
Фотоэлектроны 882
Функции ортогональные 22
Функционал 32
Функционал Беке 237
Функция антисимметричная 118
 – волновая 24, 44
 – Гамильтона 23, 277, 289
 – Ланжевена 481
 – линейно независимая 22
 – Макдональда 833
 – нормированная 23
 – симметричная 118
 – состояния 24
 – Ферми 999
 – Хэвисайда 999
 – Эйри 75

Химические лазеры 271
Химический аналог 777
 – гистерезис 371

Цветная симметрия 525
Циклическая цепочка 397

Частот Бора условие 94
Четырехуровневая схема 271
Число квантовое 41
 – Рейнольдса 806

Шаблон 771
Ширина наноленты 1023
Шредингера уравнение 25, 27
Штерна-Герлаха опыт 96

Экситон Ванье-Мотта 449, 455
Экситонный ридберг 987
 – уровень 455
Эксперимент Мейсснера-Оксенфельда 538
 – Эйнштейна-де Газа 492
Экстенсивность энергии 228
Электретное состояние 461
Электрический взрыв 771
Электромагнитная волна 1028
Электромагнитное излучение 1028
Электрон свободный 42

Электронная конфигурация атома 103
 – – молекулы 153, 159, 166
 – микроскопия 867
 – энергия молекулы 240
Электронно-возбужденные конфигурации 220
 – колебательно-вращательные спектры 241
Электроотрицательность по Малликену 173
 – по Полингу 174
Эллипс поляризации 1044
Эллипсометрия 795
Эмиссия Оже-электронов 878
Энергия активации 956
 – диссоциации 117, 147
 – корреляции 217
 – потенциальная 24
 – связи экситона 987
Энтропия 312, 354, 385, 438
Эпитаксиальная технология 778
Эпитаксиальный слой 792
Эффект Баркгаузена 506
 – Газа-ван Альфена 489

– затенения 906
 – Мейсснера 535, 539, 546
 – Мессбауэра 453
 – Рамана 247, 264
 – Тиндала 247
 – фотоэлектрический 12
 – Шоттки 923, 925
Эффективная масса дырки 436, 446, 987
 – – электрона 435, 441, 442, 987
 – работа выхода 846
Эффективное сечение ионизации 914
Эффузионная ячейка 793
Эффузионный генератор 898

Ядерный магнетизм 469, 486
Якорная группа 754
Яма квадратная 47
 – кубическая 48
 – потенциальная с непроницаемыми стенками 40
 – прямоугольная 46
Ячейка Кнудсена 793

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Том 1	
Часть I	
Основы квантовой механики и квантовой химии	
Глава 1 Волновая механика	
<i>В.В. Лобанов</i>	11
1.1 Основные положения квантовой теории излучения.....	11
1.2 Волны де Бройля.....	13
1.3 Соотношение неопределенностей.....	14
1.4 Математический аппарат квантовой механики.....	16
1.4.1 Линейные операторы.....	16
1.4.2 Самосопряженные операторы.....	18
1.4.3 Регулярные функции.....	19
1.4.4 Собственные функции и собственные значения.....	19
1.4.5 Нормировка и ортогональность собственных функций.....	20
1.4.6 Разложение по ортогональным собственным функциям.....	22
1.5 Формулировка основных постулатов квантовой механики.....	23
1.6 Принцип суперпозиции состояний.....	28
1.7 Среднее значение и вероятность определенных значений физической величины.....	29
1.8 Приближенные квантовомеханические методы вычисления.....	31
1.8.1 Вариационный метод.....	32
1.8.2 Теория возмущений.....	34
1.9 Вектор плотности потока вероятности.....	35
1.10 Соотношение между типами механики.....	36
1.11 Релятивистское уравнение Дирака.....	36
Глава 2 Модельные потенциалы	
<i>В.В. Лобанов</i>	40
2.1 Микрочастица в потенциальной прямоугольной яме с непроницаемыми стенками.....	40
2.1.1 Одномерная потенциальная яма.....	40
2.1.2 Двумерная потенциальная яма.....	45
2.1.3 Трехмерная потенциальная яма.....	47
2.2 Движение микрочастицы в области потенциального порога и барьера.....	48
2.2.1 Движение микрочастицы в области потенциального порога.....	48
2.2.2 Прохождение микрочастицы через потенциальный барьер.....	55
2.2.3 Туннельный эффект.....	60
2.2.4 Холодная эмиссия электронов из металла.....	61
2.2.5 Эффективная глубина проникновения микрочастицы в область порога.....	63

2.3 Микрочастица в яме конечной глубины.....	63
2.3.1 Одномерная яма с одной бесконечно высокой стенкой.....	64
2.3.2 Потенциальная прямоугольная яма конечной глубины.....	68
2.4 Треугольная потенциальная яма.....	73
Глава 3 Строение атомов	
<i>В.В. Лобанов</i>	76
3.1 Решение уравнения Шредингера для водородоподобного атома.....	76
3.2 Типы симметрии атомных орбиталей.....	82
3.3 Основное состояние водородоподобного атома. Энергия и распределение электронной плотности.....	83
3.4 Возбужденные состояния водородоподобного атома.....	88
3.5 Уровни энергии водородоподобного атома, его спектр и правила отбора.....	93
3.6 Магнитные свойства электрона в атоме.....	95
3.7 Строение многоэлектронных атомов.....	99
3.8 Атомные термы.....	102
Глава 4 Строение молекул и межмолекулярные взаимодействия	
<i>В.В. Лобанов</i>	114
4.1 О теории химической связи.....	114
4.2 Уравнение Шредингера для молекул.....	114
4.3 Метод Гайтлера и Лондона для молекулы водорода.....	117
4.4 Валентность элементов в теории Гайтлера–Лондона.....	122
4.5 Направленность валентных связей.....	126
4.6 Начальные сведения о гибридизации атомных орбиталей.....	129
4.7 Метод молекулярных орбиталей.....	133
4.8 МО молекулярного иона водорода.....	138
4.9 Молекулярные орбитали гомонуклеарных двухатомных молекул.....	149
4.9.1 Связывающие свойства.....	149
4.9.2 Симметрия.....	150
4.9.3 Энергия.....	153
4.9.4 Молекулярные термы.....	154
4.10 Гомонуклеарные молекулы, образованные атомами 1-го периода Периодической системы.....	156
4.11 Электронные конфигурации и свойства гомонуклеарных молекул, образованных атомами 2-го периода.....	159
4.12 Гетеронуклеарные двухатомные молекулы в методе МО.....	166
4.13 Полярность химической связи.....	168
4.14 Насыщаемость химической связи.....	171
4.15 Донорно-акцепторная связь.....	172
4.16 Электроотрицательность элементов.....	173
4.17 Ионная связь в двухатомных молекулах.....	175
4.17.1 Двухатомные ионные молекулы.....	175
4.17.2 Потенциальная кривая двухатомной ионной молекулы.....	178
4.17.3 Ненасыщаемость ионной связи. Образование димерных молекул.....	180

4.18	Межмолекулярные силы.....	180
4.18.1	Межмолекулярные взаимодействия.....	180
4.18.1.1	Диполь-дипольные взаимодействия (эффект Кеезома).....	182
4.18.1.2	Взаимодействие между диполем и индуцированным диполем (эффект Дебая)..	184
4.18.1.3	Дисперсионное взаимодействие (эффект Лондона).....	186
4.18.2	Водородная связь.....	190
4.18.3	Структура и свойства воды.....	195
4.18.3.1	Структура льда.....	195
4.18.3.2	Структура жидкой воды.....	195
4.18.3.3	Некоторые физико-химические свойства воды.....	197

Глава 5 Квантовохимические методы расчета электронного и пространственного строения молекул

<i>В.В. Лобанов</i>	199	
5.1	Приближение Борна–Оппенгеймера.....	199
5.2	Волновая функция многоэлектронной системы.....	201
5.3	Метод самосогласованного поля.....	202
5.3.1	Уравнения самосогласованного поля Хартри.....	202
5.3.2	Уравнения самосогласованного поля Хартри – Фока.....	204
5.3.3	Уравнения Хартри–Фока–Рутаана.....	207
5.4	Анализ заселенностей, структуры и кратности связей.....	209
5.5	Базисные функции.....	211
5.6	Методы учета электронной корреляции.....	217
5.6.1	Введение различных орбиталей для электронов α - и β -подсистем.....	219
5.6.2	Метод полного конфигурационного взаимодействия.....	220
5.6.3	Метод ограниченного конфигурационного взаимодействия.....	223
5.6.4	Метод ограниченного конфигурационного взаимодействия в активном пространстве.....	223
5.6.5	Многоконфигурационные методы самосогласованного поля.....	224
5.6.6	Полное конфигурационное взаимодействие в активном пространстве.....	225
5.6.7	Теория связанных кластеров.....	225
5.6.8	Многочастичная теория возмущений.....	227
5.6.9	Сравнение методов, учитывающих корреляционные эффекты.....	228
5.6.10	Метод теории функционала плотности.....	229

Глава 6 Испускание и поглощение электромагнитного излучения атомами и молекулами

<i>В.В. Лобанов</i>	239	
6.1	Разделение энергии молекулы на части и типы молекулярных спектров.....	239

6.2	Уровни энергии и переходы между ними.....	241
6.3	Спектры поглощения, испускания и рассеяния.....	244
6.4	Представление об электронной энергии молекулы и ее зависимость от расстояний между ядрами.....	247
6.5	Гармонические колебания атомов двухатомной молекулы.....	252
6.6	Ангармоничность колебаний.....	255
6.7	Вероятности переходов.....	258
6.8	Силы осцилляторов.....	263
6.9	Комбинационное рассеяние.....	264
6.10	Вынужденное рассеяние света, лазеры.....	268

Часть II

Основы статистической физики

Глава 7 Основные положения статистической физики

<i>Н.Т. Картель, В.В. Лобанов</i>	273	
7.1	Цели и методы статистической физики.....	273
7.2	Координаты и степени свободы системы, состоящей из большого числа частей.....	274
7.3	Энергия системы. Канонические уравнения Гамильтона.....	277
7.4	Фазовое пространство.....	278
7.5	Основные элементы фазового пространства.....	279
7.6	Ансамбли систем в фазовом пространстве.....	281
7.7	Теорема Лиувилля и принцип постоянства фазового объема. Статистическое равновесие.....	282
7.8	Примеры описания систем в фазовом пространстве.....	284
7.8.1	Фазовое пространство идеального одноатомного газа.....	284
7.8.2	Фазовое пространство одномерного линейного осциллятора.....	288
7.9	Распределение систем в фазовом пространстве. Подсистема в термостате.....	290
7.10	Каноническое распределение по Гиббсу.....	292
7.11	Дисперсия и флуктуации. Теоремы о флуктуациях.....	295
7.12	Микроканоническое распределение систем в фазовом пространстве.....	298
7.13	Статистическая температура и среднее значение энергии по статистическому ансамблю.....	301
7.13.1	Вводные замечания.....	301
7.13.2	Статистическая температура.....	302
7.13.3	Энергия системы. Дисперсия и флуктуация энергии.....	304
7.14	Вывод основных термодинамических соотношений из формулы канонического распределения Гиббса.....	307
7.14.1	Внешние и внутренние параметры. Работа.....	307
7.14.2	Вывод основного уравнения термодинамики. Энтропия и свободная энергия.....	309
7.14.3	Свободная энергия. Интеграл состояний. Уравнение Гиббса – Гельмгольца.....	313
7.15	Классическая статистика идеального газа.....	315

7.15.1	Плотность распределения вероятностей состояний в μ -пространстве.....	315
7.15.2	Среднее значение некоторых функций скорости поступательного движения частицы.....	321
7.15.3	Число соударений молекул с единицей поверхности... Давление идеального газа.....	322
7.15.4	Среднее значение энергии вращательного и колебательного движения молекул.....	324
7.15.4.1	Распределение по переменным, описывающим вращательное движение двухатомной молекулы.....	326
7.15.4.2	Распределение по переменным, описывающим колебательное движение двухатомной молекулы.....	329
7.15.4.3	Многоатомные молекулы.....	329
7.15.5	Закон равнораспределения энергии.....	330
7.16	Метод ячеек Больцмана.....	331

Глава 8 Основные положения квантовой статистической физики

<i>Н.Т. Картель, В.В. Лобанов.....</i>		335
8.1	Принцип квантовой тождественности микрочастиц.....	335
8.2	Симметричные и антисимметричные волновые функции квантованных систем.....	337
8.3	Два рода частиц в квантовой механике. Принцип Паули.....	338
8.3.1	Частицы Ферми.....	339
8.3.2	Частицы Бозе.....	339
8.4	Особенности применения статистического метода к квантованным системам.....	339
8.5	Функции распределения для квантованных систем. Два вида квантовой статистики.....	344
8.5.1	Статистика Бозе – Эйнштейна.....	346
8.5.2	Статистика Ферми – Дирака.....	349
8.6	Квантовая статистика идеального одноатомного газа. Вырождение газов.....	353
8.6.1	Газы из частиц Бозе.....	357
8.6.2	Газы из частиц Ферми.....	359
8.7	Сравнение функций распределения трех типов статистик.....	360

Глава 9 Теория активированного комплекса

<i>Н.Т. Картель, В.В. Лобанов.....</i>		363
9.1	Общие положения теории абсолютных скоростей реакций.....	363
9.2	Поверхности потенциальной энергии молекул.....	364
9.3	Выражение константы химического равновесия через сумму состояний.....	373
9.4	Вывод уравнения константы скорости реакции статистическим методом.....	377
9.5	Применение термодинамических соотношений.....	385
9.6	Ограниченность теории активированного состояния.....	386
9.7	ППЭ и динамика химических реакций.....	387

Часть III Элементы физики твердого тела

Глава 10 Электроны в твердом теле

<i>В.В. Лобанов.....</i>		390
10.1	Модель свободных электронов в металлах.....	390
10.2	Изменение состояния электронов при сближении атомов.....	394
10.3	Зонная теория одномерного кристалла.....	395
10.3.1	Одномерная цепочка.....	396
10.3.1.1	Блоховские функции одномерной цепочки..	397
10.3.1.2	k -Пространство и первая зона Бриллюэна.	400
10.3.2	Законы дисперсии и энергетические полосы (зоны)....	401
10.3.2.1	Зонная структура.....	402
10.3.2.2	Генетическая связь полос с атомными уровнями.....	403
10.3.2.3	Структура полос и физические свойства кристалла.....	407
10.4	Одноэлектронное приближение.....	408
10.5	Модель Кронига–Пенни.....	411
10.6	Зонная теория трехмерных кристаллов.....	414
10.6.1	Трансляционная симметрия и блоховские функции трехмерной решетки.....	414
10.6.2	Обратная решетка.....	416
10.6.3	k -Пространство и первая зона Бриллюэна трехмерных кристаллов.....	417
10.6.4	Определение закона дисперсии.....	418
10.6.5	Энергетические полосы и междузонные переходы в трехмерном кристалле.....	420
10.7	Примеси и примесные уровни.....	423
10.8	Методы расчета зонной структуры.....	424
10.8.1	Предварительные замечания.....	424
10.8.2	Метод присоединенных плоских волн.....	424
10.8.3	Метод функций Грина.....	425
10.8.4	Метод ортогонализированных плоских волн.....	426
10.8.5	Метод эмпирического псевдопотенциала и метод Фурье-разложения законов дисперсии.....	427
10.8.6	Зависимость между зонной структурой и атомным строением в методах ППВ, функций Грина, ОПВ и ЭПП.....	429
10.9	Зонная структура неупорядоченных твердых тел.....	430
10.10	Электроны в металлах и полупроводниках.....	431
10.10.1	Статистика электронного газа в металле.....	436
10.10.2	Статистика электронов в полупроводниках.....	441
10.10.2.1	Собственный полупроводник.....	446
10.10.2.2	Примесный полупроводник p -типа (с акцепторной примесью).....	447
10.11	Элементарные возбуждения в твердых телах.....	448
10.11.1	Типы квазичастиц.....	449
10.11.2	Характеристики квазичастиц.....	450

10.11.3	Фонон.....	450
10.11.4	Полярон.....	453
10.11.5	Экситон.....	454
10.11.6	Плазмон.....	456
10.11.7	Дырка.....	457
10.11.8	Вакансии.....	458
10.11.9	Люминесценция в твердых телах.....	460
10.11.10	Возникновение электретоного состояния.....	461
10.11.11	Магнон.....	461

Глава 11 Магнетизм твердых тел

<i>В.В. Лобанов.....</i>		466
11.1	Введение.....	466
11.2	Общие магнитные характеристики.....	466
11.3	Система единиц, применяемая в теории магнетизма.....	469
11.4	Дифференциальные характеристики магнетизма.....	471
11.5	Гамильтониан взаимодействия атомов и молекул с магнитным полем, расщепление уровней.....	472
11.6	Диамагнетизм.....	474
11.6.1	Ларморовский диамагнетизм атомов с полностью заполненными внутренними оболочками.....	474
11.6.2	Ларморовский диамагнетизм молекул.....	476
11.7	Парамагнетизм.....	476
11.7.1	Парамагнетизм ван Флека.....	477
11.7.2	Парамагнетизм ионов с $J \neq 0$	477
11.7.3	Закон Кюри–Бриллюэна.....	479
11.7.4	Парамагнетизм в кристаллах.....	482
11.7.4.1	Парамагнетизм редкоземельных ионов.....	483
11.7.4.2	Парамагнетизм группы железа.....	484
11.7.4.3	Расщепление внутрискристаллическим полем.....	484
11.7.4.4	Замораживание орбитального углового момента.....	485
11.7.4.5	Ядерный магнетизм.....	486
11.8	Парамагнитная и диамагнитная восприимчивость электронов проводимости.....	486
11.8.1	Парамагнетизм Паули.....	486
11.8.2	Диамагнетизм Ландау.....	489
11.9	Основные результаты теории диа- и парамагнетизма.....	490
11.10	Ферро-, антиферро- и ферримагнетизм.....	490
11.10.1	Ферромагнетизм.....	490
11.10.1.1	Внутреннее молекулярное поле Вейсса.....	492
11.10.1.2	Электростатическая природа поля Вейсса.....	493
11.10.1.3	Модель Гейзенберга.....	494
11.10.1.4	Виды обмена спинами.....	495
11.10.1.5	Спиновые волны. Магноны.....	495
11.10.2	Ферримагнетизм.....	497
11.10.2.1	Условия ферримагнетизма.....	498
11.10.2.2	Температура Кюри и восприимчивость ферримагнетиков.....	499

11.10.3	Антиферромагнетизм.....	499
11.10.3.1	Точка Нееля.....	500
11.10.3.2	Антиферромагнетик – скомпенсированный ферримагнетик.....	501
11.10.3.3	Восприимчивость антиферромагнетиков ниже температуры Нееля.....	502
11.11	Ферромагнитные домены.....	503
11.11.1	Движение границ при намагничивании.....	504
11.11.2	Причины образования доменов.....	505
11.11.2.1	Обменная энергия.....	505
11.11.2.2	Энергия кристаллической магнитной анизотропии (или магнитокристалльная энергия) – U_K	505
11.11.2.3	Энергия магнитострикционной деформации – U_λ	507
11.11.2.4	Магнитоупругая энергия – U_σ	508
11.11.2.5	Магнитостатическая энергия – U_θ	509
11.11.2.6	Магнитная энергия – U_M	509
11.11.2.7	Уравнение Ландау–Лифшица.....	509
11.11.3	Стенки Блоха.....	509
11.11.4	Неелевские границы.....	511
11.11.5	Страйп-структуры.....	512
11.11.6	Цилиндрические магнитные домены.....	512
11.12	Основные результаты теории ферро-, антиферро- и ферримагнетизма.....	513

Глава 12 Кристаллические твердые тела

<i>П.П. Горбик.....</i>		514
12.1	Общие свойства твердых тел.....	514
12.2	Типы кристаллов.....	516
12.3	Геометрия кристаллов.....	517
12.4	Симметрия кристаллов.....	518
12.4.1	Точечные группы симметрии.....	519
12.4.2	Атомное строение кристаллов.....	523
12.5	Гексагональная структура с плотной упаковкой.....	525
12.6	Некоторые простые кристаллические структуры.....	528
12.6.1	Структура хлористого натрия.....	528
12.6.2	Структура алмаза.....	529
12.7	Строение реальных кристаллов.....	530
12.8	Физические свойства кристаллов.....	530
12.9	Применения кристаллов.....	531

Глава 13 Явление сверхпроводимости

<i>П.П. Горбик.....</i>		532
13.1	Открытие сверхпроводимости.....	532
13.2	Сверхпроводящие вещества.....	533
13.3	Сверхпроводники в магнитном поле.....	535
13.4	Сверхпроводники I и II рода.....	538
13.5	Тепловые свойства.....	541

13.6	Изотопический эффект.....	542
13.7	Электрон-фононное взаимодействие. Куперовские пары.....	543
13.8	Энергетическая щель. Бозе-конденсация.....	544
13.9	Теория сверхпроводимости Бардина – Купера – Шриффера	546
13.10	Высокотемпературная сверхпроводимость.....	547
13.11	Высокотемпературные металлоксидные сверхпроводники	547
13.12	Основные свойства высокотемпературных металлоксидных сверхпроводников.....	549
13.13	Нефононные модели высокотемпературной сверхпроводимости	550
13.13.1	Экситонный механизм.....	550
13.13.2	Магнонный и плазмонный механизмы спаривания.....	551
13.13.3	Биполярный механизм сверхпроводимости.....	551
13.13.4	Бисолитонная модель.....	552
13.14	Основные типы ВТСП.....	552
13.15	Методы получения ВТСП.....	554
13.15.1	Синтез ВТСП-порошков.....	555
13.15.2	Получение ВТСП-керамики.....	555
13.15.3	Получение ВТСП-пленок.....	556
13.15.4	Методы выращивания ВТСП-монокристаллов.....	557
13.16	Практические применения высокотемпературных сверхпроводников.....	
Литература к тому 1.....		561
Предметный указатель.....		563
Оглавление.....		572

Том 2

Часть IV

Структура поверхности твердых тел

Глава 14	Кристаллография поверхности	
	<i>В.В. Лобанов, А.Г. Гребенюк.....</i>	591
14.1	Кристаллографические плоскости.....	591
14.2	Идеальные кристаллические поверхности.....	591
14.3	Спайность.....	595
14.4	Атомная структура чистых поверхностей.....	597
14.4.1	Релаксация.....	598
14.4.2	Реконструкция.....	598
14.4.3	Описание структур верхних слоев.....	600
14.4.4	Релаксированные поверхности металлов.....	602
14.4.5	Реконструированные поверхности металлов.....	603
14.4.6	Поверхность графита.....	603
14.4.7	Поверхности элементарных полупроводников.....	603
14.4.8	Поверхности сложных полупроводников типа A ^{III} B ^V	604
14.5	Структурные дефекты поверхности.....	604

14.5.1	Общее рассмотрение с использованием модели террас-ступеней-изломов.....	605
14.5.2	Ступени, сингулярные и вицинальные поверхности.....	606
14.5.3	Адаптомы.....	607
14.5.4	Вакансии.....	607
14.5.5	Дефекты замещения.....	607
14.5.6	Дислокации.....	607
14.5.7	Доменные границы.....	608
14.5.8	Ступени.....	608

Глава 15 Методы квантовой механики в теории поверхности

<i>В.В. Лобанов.....</i>		609
15.1	Вводные замечания.....	609
15.2	Модель желе.....	611
15.3	Одномерная зонная теория.....	616
15.4	Трехмерная теория.....	620
15.5	Элементарные возбуждения на поверхности твердых тел..	625
15.5.1	Экситоны и плазмоны.....	626
15.5.2	Фононы.....	630
15.5.2.1	Длинноволновые упругие поверхностные волны.....	630
15.5.2.2	Длинноволновые оптические волны.....	632

Глава 16 Динамика теплового движения приповерхностных атомов

<i>В.М. Гунько.....</i>		638
16.1	Динамика решетки и тепловых движений приповерхностных атомов.....	638
16.2	Равновесная разупорядоченность приповерхностной зоны.....	657
16.3	Переход молекулярно-гладких поверхностей в шероховатые.....	659
16.4	Критерий Джексона.....	665

Глава 17 Поверхностные состояния

<i>В.М. Гунько.....</i>		669
17.1	Поверхностная локализация электронов.....	670
17.2	Поверхностный потенциал.....	673
17.3	Зависимость поверхностного и объемного зарядов от изгиба зон.....	682
17.4	Заряд поверхностных состояний.....	684
17.5	Двойной электрический слой на поверхности кристаллов.....	696

Глава 18 Поверхность аморфных тел

<i>В.М. Гунько.....</i>		704
18.1	Некристаллические твердые тела.....	704
18.1.1	Размерный фактор.....	706
18.1.2	Особенности диаграммы состояния компонентов.....	706
18.1.3	Электронный фактор.....	706
18.1.4	Кристаллохимический фактор.....	706

18.2	Функция радиального распределения атомов вблизи поверхности.....	712
------	--	-----

Часть V

Методы получения твердых тел с заданными поверхностными свойствами

Глава 19 Монокристаллические материалы

<i>В.В. Туров</i>	722
19.1 Выращивание монокристаллов.....	723
19.1.1 Выращивание из пара.....	723
19.1.2 Выращивание монокристаллов из расплава.....	724
19.1.3 Метод Чохральского.....	725
19.1.4 Метод Бриджмена–Стокбаргера.....	727
19.1.5 Метод Кирополуса.....	727
19.1.6 Метод Вернейля.....	728
19.1.7 Метод зонной плавки.....	728
19.2 Выращивание кристаллов из жидкого раствора.....	729
19.3 Выращивание монокристаллов из твердой фазы.....	733
19.4 Твердофазный синтез.....	733
19.4.1 Анализ и подготовка исходного сырья.....	734
19.4.2 Дозирование.....	734
19.4.3 Смешивание и помол.....	734
19.4.4 Сушка, брикетирование или гранулирование.....	736
19.4.5 Термообработка порошков, синтез фаз заданного состава.....	736
19.4.6 Формование заготовок керамических изделий.....	737
19.5 Техника обработки монокристаллов, получение атомарно-гладких и чистых поверхностей.....	738
19.5.1 Метод скола.....	739
19.5.2 Резка кристалла на пластины.....	739
19.5.3 Химическое и электрохимическое травление монокристаллов.....	740
19.6 Очистка поверхности ионной бомбардировкой.....	743
19.7 Физическая модификация поверхности монокристаллов.....	745
19.7.1 Поверхностный нагрев.....	746
19.7.2 Ионная имплантация.....	748
19.7.3 Ионно-лучевое перемешивание.....	750
19.8 Химическая модификация поверхности кристаллов.....	751
19.8.1 Химико-термическая обработка.....	751
19.8.2 Хемосорбционное изменение состава поверхностных слоев кристаллов.....	752
19.8.2.1 Метод иммобилизации.....	753
19.8.2.2 Метод сборки на поверхности.....	754

Глава 20 Дисперсные материалы

<i>В.В. Туров</i>	756
20.1 Классификация по агрегатному состоянию.....	756
20.2 Классификация по размерам.....	758

20.3	Классификация методов получения наноматериалов.....	761
20.4	Синтез высокодисперсных материалов методом конденсации....	763

Глава 21 Физические методы получения наночастиц и наносистем

<i>В.В. Туров</i>	768
21.1 Газофазный синтез.....	768
21.2 Механохимический, детонационный синтез и электровзрыв....	769
21.3 Нанолитография.....	771
21.4 Получение наноматериалов распылением расплавов.....	773
21.5 Получение наноматериалов методом испарения-конденсации...	774

Глава 22 Эпитаксиальный метод изготовления низкоразмерных систем

<i>В.В. Лобанов, Ю.Н. Козырев</i>	777
22.1 Требования к технологии создания гетеропереходов.....	777
22.1.1 Химические аналоги.....	777
22.1.2 Близость постоянных решеток.....	777
22.1.3 Резкость гетероструктуры.....	778
22.2 Общие сведения об эпитаксии.....	779
22.2.1 Характер границы раздела «подложка – пленка».....	779
22.2.2 Эпитаксия и псевдоморфизм.....	781
22.2.3 Режимы эпитаксиального роста.....	782
22.2.4 Основные факторы, определяющие формирование эпитаксиального слоя.....	786
22.2.4.1 Ориентирующее зарождения.....	786
22.2.4.2 Ориентирующий рост.....	788
22.2.4.3 Коалесценция и рекристаллизация.....	788
22.2.4.4 Связь эпитаксии с морфологией и ориентацией поверхности подложки.....	788
22.3 Виды эпитаксии.....	789
22.3.1 Газофазная эпитаксия.....	789
22.3.2 Жидкофазная эпитаксия.....	791
22.3.2.1 Нормально направленная кристаллизация.....	791
22.3.2.2 Программируемая зонная перекристаллизация.....	791
22.3.3 Твердофазная эпитаксия.....	791
22.4 Молекулярно-лучевая эпитаксия.....	792
22.4.1 Рост эпитаксиальной структуры в методе МЛЭ.....	796
22.4.2 Трехмерные массивы когерентно-напряженных островков.....	798
22.4.3 Наноструктуры германия на кремнии.....	799

Часть VI

Физические процессы на поверхности твердых тел

Глава 23 Броуновское движение и поверхностная диффузия

<i>В.М. Розенбаум</i>	806
23.1 Уравнение Ланжевена.....	806
23.2 Уравнения Крамерса, Смолуховского и Фоккера – Планка.....	810

23.3	Поверхностная диффузия	719
Глава 24	Броуновские моторы	
	<i>В.М. Розенбаум</i>	825
Глава 25	Электронные явления на поверхности	
	<i>А.Ю. Семчук</i>	842
25.1	Фотоэффект. Работа выхода электрона из металла.....	842
25.2	Термоэлектронная эмиссия. Формула Ричардсона–Дешмена....	844
25.3	Контактная разность потенциалов.....	846
25.4	Влияние адсорбируемых слоев на работу выхода.....	848
Глава 26	Поверхностные группы атомов	
	<i>В.М. Розенбаум</i>	851
26.1	Ориентационные и колебательные состояния адсорбированных молекул и поверхностных групп атомов.....	851
26.2	Двумерные ориентационные фазовые переходы.....	854
26.2.1	Средний вектор ориентации (дипольный момент) и ориентационная поляризуемость.....	854
26.2.2	Представление об ориентационном фазовом переходе в рамках приближения самосогласованного поля.....	855
26.2.3	Влияние флуктуаций на фазовые переходы.....	857
26.3	Колебания адсорбированных молекул и поверхностных групп атомов.....	859
26.3.1	Колебательная поляризуемость.....	859
26.3.2	Уравнение для тензора поляризуемости системы молекул и его формальное решение для случая одинаковых молекул.....	861
26.3.3	Давыдовское расщепление спектральных линий.....	863
26.3.4	Локальные и резонансные колебания, распад и дефазировка локальных колебаний.....	864
Глава 27	Взаимодействие электронного пучка с поверхностью твердого тела	
	<i>Б.М. Горелов</i>	867
27.1	Общие сведения, электрон.....	867
27.2	Области взаимодействия и генерации.....	868
27.3	Упругое и неупругое рассеяние электронов.....	871
27.4	Вторичная электронная эмиссия.....	875
27.5	Эмиссия Оже-электронов.....	878
27.6	Фотоэлектронная эмиссия.....	880
27.7	Катодолюминесценция.....	884
27.8	Электронно-ионная эмиссия.....	888
27.9	Фотоэлектронная спектроскопия.....	890
27.10	Электронная микроскопия.....	892
27.10.1	Просвечивающая электронная микроскопия.....	892
27.10.2	Растровая электронная микроскопия.....	893

Глава 28	Взаимодействие молекулярных и ионных пучков с поверхностью твердого тела	
	<i>Б.М. Горелов</i>	896
28.1	Введение, общие сведения.....	896
28.2	Основные методы получения молекулярных и ионных пучков..	897
28.3	Использование молекулярных пучков для исследования строения и свойств твердофазной поверхности.....	899
28.3.1	Ионизационные потери энергии.....	901
28.3.2	Перезарядка ионов.....	902
28.4	Рассеяние заряженных частиц.....	905
28.4.1	Рассеяние пучка.....	905
28.4.2	Рассеяние медленных ионов.....	906
28.4.3	Рассеяние быстрых ионов.....	906
28.5	Термическая аккомодация и прилипание молекул к поверхности.....	907
28.5.1	Термическая аккомодация.....	907
28.5.2	Прилипание молекул (атомов).....	909
28.6	Ионизация быстрых атомов и молекул.....	912
28.6.1	Образование положительных ионов.....	912
28.6.2	Образование отрицательных ионов.....	915
28.7	Конверсия и отражение ионов без изменения знака.....	916
28.8	Тепловая эмиссия и полевая десорбция ионов.....	920
28.8.1	Тепловая эмиссия ионов.....	920
28.8.2	Источники ионов для полевой десорбции.....	924
28.9	Поверхностные физико-химические превращения.....	926
28.10	Фотоадсорбция и фотодесорбция.....	930
28.10.1	Фотоадсорбция.....	930
28.10.2	Фотодесорбция.....	932
Глава 29	Лазерное структурирование поверхности твердых тел	
	<i>А.Ю. Семчук</i>	934
29.1	Введение.....	934
29.2	Образование интерференционного поля при интерференции падающей и рассеянных световых (лазерных) волн.....	935
29.3	Тепловые эффекты при взаимодействии мощного лазерного излучения с веществом.....	941
29.4	Экспериментальные исследования взаимодействия интенсивного лазерного излучения с поверхностью полупроводников....	948
29.5	Лазер-индуцированное структурирование нестехиометрических пленок SiO ₂	953
29.6	Электрические и оптические свойства нанокompозитных пленок SiO ₂ (Si).....	955
Часть VII		
Физика наноразмерных структур		
Глава 30	Размерное квантование и квантово-размерные структуры	
	<i>В.В. Лобанов</i>	960

30.1	Плотность состояний свободных электронов.....	962
30.1.1	Плотность состояний для трехмерного случая.....	963
30.1.2	Плотность состояний для двумерного случая.....	965
30.1.3	Плотность состояний для одномерных систем.....	967
30.2	Некоторые обобщения относительно систем ограниченных размеров.....	969
Глава 31	Формирование наноструктур	
	<i>В.В. Лобанов</i>	971
31.1	Атомная оборка.....	971
31.2	Самоорганизация наноструктур.....	972
32.2.1	Упорядоченные нанокластеры.....	972
32.2.2	Наноостровки кремния на пленке SiO ₂ , покрывающей кристаллический кремний.....	974
31.3	Связывание наночастиц в блоки.....	976
31.4	Кремниевые нанотрубки.....	980
31.5	Неупорядоченные нанокластеры и нижний предел нанокристалличности.....	980
31.6	Рост наноструктур на фасетированных поверхностях.....	982
Глава 32	Квазиульмерные структуры. Квантовые точки	
	<i>В.В. Лобанов</i>	986
32.1	Поглощение света квантовыми точками.....	986
32.1.1	Квантовые точки большого радиуса.....	988
32.1.2	Квантовые точки малого радиуса.....	989
32.2	Кулоновская блокада и одноэлектронные процессы.....	992
Глава 33	Квазиодномерные структуры	
	<i>В.В. Лобанов</i>	998
33.1	Одномерные кристаллы. Переход Пайерлса.....	998
33.2	Невозможность сосуществования различных фаз в одномерных структурах.....	1000
33.3	Одномерный электронный газ. Особенности рассеяния одномерных носителей заряда.....	1002
33.4	Природные квазиодномерные электронные системы.....	1003
33.5	Баллистическая проводимость нитей.....	1003
Глава 34	Двумерные структуры. Графен	
	<i>Н.Т. Картель, В.В. Лобанов</i>	1008
34.1	Двумерные кристаллы.....	1008
34.2	Дальний порядок и тепловые флуктуации.....	1012
34.3	Тонкие кристаллические пленки как квазидвумерные структуры.....	1014
34.4	Графен.....	1018
34.4.1	Зона Бриллюэна и закон дисперсии графена.....	1018
34.4.2	Зонная структура двумерного графенового листа.....	1021
34.5	Графеновые наноленты.....	1023
34.6	Функционализированный графен.....	1025

Часть VIII

Основы электродинамики дисперсных систем

Глава 35	Основные понятия электродинамики	
	<i>Л.Г. Гречко, Л.Б. Лерман</i>	1028
35.1	Физические основы взаимодействия электромагнитного излучения с малыми частицами и дисперсными системами.....	1028
35.2	Прямая и обратная задачи рассеяния.....	1031
35.3	Электромагнитная теория. Векторы поля и уравнения Максвелла. Вектор Умова – Пойнтинга.....	1033
Глава 36	Отражение и преломление электромагнитных волн	
	<i>Л.Г. Гречко, Л.Б. Лерман</i>	1040
36.1	Отражение и преломление электромагнитной волны на плоской границе раздела.....	1040
36.2	Отражение, поглощение и рассеяние света сферой. Теория Ми. Матрица рассеяния.....	1046
Глава 37	Поглощение и рассеяние света малыми частицами сферической и эллипсоидальной форм	
	<i>Л.Г. Гречко, Л.Б. Лерман</i>	1052
37.1	Поглощение и рассеяние света сплошным диэлектрически однородным шаром.....	1052
37.2	Поглощение и рассеяние света малыми частицами эллипсоидальной формы.....	1054
37.3	Поглощение и рассеяние света малым слоистым шаром.....	1061
Глава 38	Теория Релея-Ганса. Сечения поглощения и рассеяния	
	<i>Л.Г. Гречко, Л.Б. Лерман</i>	1069
38.1	Элементы амплитудной матрицы рассеяния.....	1069
38.2	Метод геометрической оптики.....	1074
	Литература к тому 2	1082
	Предметный указатель	1085

Викладено основні положення фізики поверхні твердого тіла згідно паспорта спеціальності «фізика і хімія поверхні». Розглянуто фізичні властивості та особливості нуль-, одно-, дво- і тривимірних кванто-розмірних систем, складених із атомів неорганічних елементів або карбону, та їх відмінності від властивостей масивних зразків.

Видання призначене для аспірантів, викладачів, наукових співробітників, фахівців, які займаються фізикою і хімією поверхні твердого тіла, міжфазними явищами та дослідженнями в галузі технології квантово-розмірних систем.

Наукове видання

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ПОВЕРХНІ ім. О.О. ЧУЙКА

Фізика і хімія поверхні

Російською мовою

Книга I

НБ ПНУС



799058

Фізика поверхні

В двох томах

Том I

Видання вийшло друком за спонсорської підтримки
ДП «Калуський дослідно-експериментальний завод ІХП НАН України»

Редакційно-видавнича група
М.І. Тереміська, О.В. Філоненко,
А.А. Кравченко, О.І. Ткачук, В.П. Кулик

Підписано до друку 11.12.2014 р.
Формат 70X100/16. Папір офсетний.
Ум.-друк. арк. 47.78. Наклад 300 прим. Зам № 5

Видавець: ТОВ «НВП «Інтерсервіс»,
Київ, вул. Бориспільська, 9,
Свідоцтво: серія ДК № 3534 від 24.07.2009 р

Виготовлювач: ТОВ "Календарі"
м. Київ, вул. Бориспільська, 9.