

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

§ 7. 9. Волновое уравнение. Разделение переменных*

Теория Бора, отличавшаяся смелостью и простотой, дала ответы на многие вопросы, волновавшие физиков-экспериментаторов того времени [7]. Однако, как оказалось, несмотря на первоначальный успех, эта теория не смогла удовлетворительно разрешить целый ряд проблем:

1. Почему переходы осуществляются именно между данными энергетическими уровнями, а не между какими-либо другими?

2. Почему электроны не излучают электромагнитную энергию и не падают по спирали на ядро?

3. Какова природа спектров более сложных атомов, в частности гелия или лития?

Теория Э. Шредингера, использовавшего понятия квантовой механики и волновых функций, была как бы завершающим шагом в создании теории строения атома, развитием тех идей, которые впервые высказал Бор. Атом водорода с его самой простой внутренней структурой представляет собой очень хороший объект для первоначального применения теории Шредингера. Успешные результаты, полученные при исследовании структуры спектра водорода, являются первыми большими достижениями квантовой механики. В дальнейшем при изложении материала мы будем стремиться показать физический смысл полученных результатов, не вдаваясь в подробные математические выкладки.

На **рис. 105** схематически изображен атом водорода, как это принято в классическом представлении. Покоящийся тяжелый протон (масса протона $1836 m_e$) находится в начале прямоугольной системы координат; электрон (масса электрона m_e) вращается вокруг него по орбите радиусом r под действием кулоновской силы притяжения. На нашем рисунке показано, что вращение осуществляется вокруг центра протона, хотя правильнее было бы рассматривать модель, согласно которой две частицы вращаются вокруг общего центра масс, лежащего вблизи центра протона. Здесь, однако, мы воспользуемся упрощенной моделью.

Потенциальная энергия для кулоновского поля равна:

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}, \quad (7.23)$$

где e – заряд электрона и ϵ_0 – электрическая постоянная ($8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф·м⁻¹).

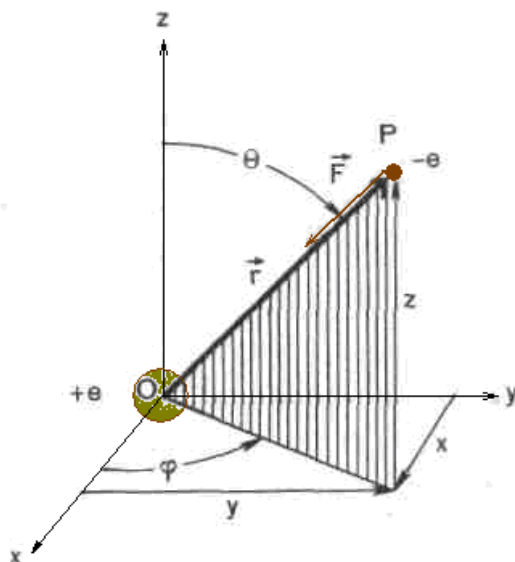


Рис. 105. Атом водорода в полярных координатах

С точки зрения квантовой механики, электрон представляет собой систему волн, ограниченную потенциальной ямой кулоновского поля. Это приводит в результате к утверждению о существовании совокупности допустимых систем стоячих волн, каждая из которых соответствует отдельному возможному значению полной энергии.

Волновое уравнение следует теперь написать в трехмерном виде. Поскольку атом водорода находится в стационарном состоянии, то удобнее использовать не зависящее от времени уравнение Шредингера. Напомним, что полная энергия в этом случае равна:

$$E = -\frac{p^2}{2m} + U, \quad (7.24)$$

И оператор Гамильтона для трехмерного случая в прямоугольной системе координат записывается в виде:

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U. \quad (7.25)$$

Из симметрии самой задачи следует, что наиболее подходящей координатной системой будет сферическая. Такая система изображена на рис. 105, где сферическими координатами являются радиус-вектор \vec{r} , полярный угол θ и азимутальный угол φ .

Формулы перехода от сферических координат к прямоугольным имеют вид:

$$\begin{aligned} x &= r \sin\theta \cos\varphi, \\ y &= r \sin\theta \sin\varphi, \\ z &= r \cos\theta. \end{aligned} \quad (7.25)$$

С помощью обычных математических преобразований оператор Гамильтона может быть записан в сферической системе координат. После такой операции стационарное уравнение Шредингера принимает следующий вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} \right] + \left(\frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi \right) = E\Psi, \quad (7.26)$$

и волновая функция теперь будет зависеть от r , θ и φ :

$$\psi = \psi(r, \theta, \varphi). \quad (7.27)$$

Пусть полученное нами уравнение имеет решения, которые могут быть выражены как произведение функций трех координат, т. е.

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi). \quad (7.28)$$

Подставляя это выражение для волновой функции в уравнение Шредингера (7.26) и умножая на $2mr^2/\hbar^2$, мы получаем:

$$\Theta\Phi \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{R\Theta}{\sin^2 \theta} \frac{d^2 \hat{O}}{d\varphi^2} + \frac{\hat{O}R}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(E + -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) R\Theta\hat{O} = 0. \quad (7.29)$$

Наконец, деление этого уравнения на $\psi = R\Theta\Phi$ дает нам выражение, в котором члены, зависящие от координаты r , не зависят от θ или φ . Это обстоятельство позволяет нам сгруппировать две части: *радиальную*, которая зависит только от r , и *угловую*, зависящую только от θ и φ , и приравнять каждую из них к некоторой постоянной, причем к одной и той же. Это можно выполнить потому, что ортогональность трех осей исключает функциональную зависимость одной сгруппированной части от другой. Мы выберем постоянную в форме $l(l+1)$, имея в виду конечный результат, и приравняем к ней обе части:

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) R = l(l+1)R \quad (7.30)$$

и

$$\frac{1}{\hat{O} \sin^2 \theta} \frac{d^2 \hat{O}}{d\varphi^2} + \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) = l(l+1). \quad (7.31)$$

Аналогично в уравнении (7.31) можно выделить две части – одну, зависящую только от полярного угла θ , и вторую, зависящую только от азимута φ . Это достигается умножением уравнения (7.31) на $\sin^2 \theta$ и последующей группировкой членов:

$$\frac{1}{\hat{O}} \frac{d^2 \hat{O}}{d\varphi^2} + \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - l(l+1) \sin^2 \theta = 0. \quad (7.32)$$

Как и ранее, каждую часть нужно приравнять к постоянной. Поскольку любое решение полученных двух уравнений содержит соответствующее значение l в виде параметра, то постоянную разделения обозначим как $-m_l^2$. Приравнявая к ней обе части, после выполнения необходимых преобразований получим два уравнения:

$$\frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) = l(l+1) \quad (7.33)$$

и

$$\frac{d^2 \hat{O}}{d\varphi^2} + m_l^2 \hat{O} = 0 \quad (7.34)$$

Волновое уравнение Шредингера для идеализированной модели атома водорода разбито, таким образом, на три уравнения, каждое из которых зависит только от одной координаты, при этом в процессе преобразований в задачу были введены две постоянные в явном виде. (Ниже кратко будет показано, что система решений зависит не от двух, а от трех постоянных, взятых в виде параметров.)

Азимутальное уравнение. Из трех уравнений наиболее просто

интерпретировать азимутальное волновое уравнение (7.34), которое описывает поведение волновой функции при вращении системы вокруг оси z . По виду это уравнение сходно с уравнением гармонического осциллятора, которое имеет среди своих решений две действительные и одну комплексную периодическую функции:

$$\begin{aligned}\Phi &= A \sin m_l \varphi, \\ \Phi &= A \cos m_l \varphi, \\ \hat{O} &= A e^{im_l \varphi}.\end{aligned}\tag{7.35}$$

Физически понятно, что если атом совершит полный оборот вокруг оси z , решение Φ примет прежнее значение, когда азимутальный угол окажется опять равным φ . Такому условию функции (7.35) удовлетворяют всякий раз, когда величина $m_l \varphi$, кратна 2π . Так как φ измеряется в радианах, m_l должно иметь целые значения. Поскольку необходимо учесть также значение, равное нулю, и вращение в противоположном направлении, то единственными допустимыми значениями m_l будут следующие:

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \tag{7.36}$$

В соответствии с установленной ранее терминологией возведенные в квадрат значения m_l в выражении (7.36) являются *собственными значениями*, соответствующими различным *собственным функциям* (7.35), которые, в свою очередь, являются допустимыми решениями азимутального уравнения (7.34). Постоянная m_l представляет собой первое полученное нами *квантовое число*, характеризующее нашу модель атома водорода. Эту постоянную называют *магнитным квантовым числом*.

Аналогично рассматривая уравнение в *полярных координатах* (7.33) и *радиальное уравнение* (7.30) получаем условия ограничения и систему трех квантовых чисел, которые связаны между собой следующим образом:

$$\begin{aligned}\text{полное квантовое число } n &= 1, 2, 3, \dots; \\ \text{орбитальное квантовое число } l &= 0, 1, 2, \dots, (n-1); \\ \text{магнитное квантовое число } m_l &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l.\end{aligned}\tag{7.37}$$

В рассмотренном нами идеализированном случае учитывалась только кулоновская потенциальная функция в чистом виде и не принимался во внимание собственный момент импульса электрона или протона, а также действие внешних возмущающих факторов, таких, например, как магнитные поля.

Общее число независимых решений полного уравнения Шредингера для данного значения n равно:

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2.\tag{7.38}$$

§ 7. 10. Молекулярные спектры*

Энергия изолированной молекулы равна [7]:

$$E = E_e + E_v + E_R + E_l, \tag{7.39}$$

где E – полная энергия, E_e – энергия движения электронов, E_R – энергия вращения, E_v – энергия колебания и E_l – энергия поступательного движения. Указанные типы энергии, за исключением энергии поступательного движения, квантованы и

определяются квантовыми числами. При переходе из одного энергетического состояния в другое поглощается или испускается энергия $\Delta E = h\nu$. При таких переходах происходят одновременные изменения энергии движения электронов, энергии колебания и вращения.

Простейшим примером молекул является двухатомная молекула, которую можно наглядно представить как жесткий ротатор в виде гантели, вращающейся вокруг центра масс двух атомов (**рис. 106**).

Момент инерции такой системы равен:

$$I = \mu r^2, \quad (7.40)$$

где $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ – приведенная масса, а $r = r_1 + r_2$. Момент импульса вращающейся

двухатомной молекулы квантован по закону:

$$L_{\text{rot}} = \sqrt{J_R(J_R + 1)}\hbar, \quad (7.41)$$

где вращательное квантовое число J_R может принимать возможные целые значения $J_R = 0, 1, 2, 3, \dots$. Вращательная кинетическая энергия молекулы, которая обладает моментом импульса $L = I\omega$, равна:

$$K_{\text{rot}} = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{(I\omega)^2}{2I} = \frac{\hbar^2}{2I}$$

и квантована в соответствии с формулой

$$K_{\text{rot}} = J_R(J_R + 1) \frac{\hbar^2}{2I}. \quad (7.42)$$

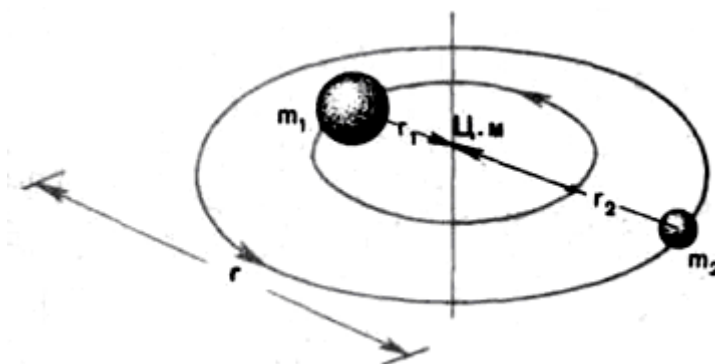


Рис. 106. Модель двухатомной молекулы

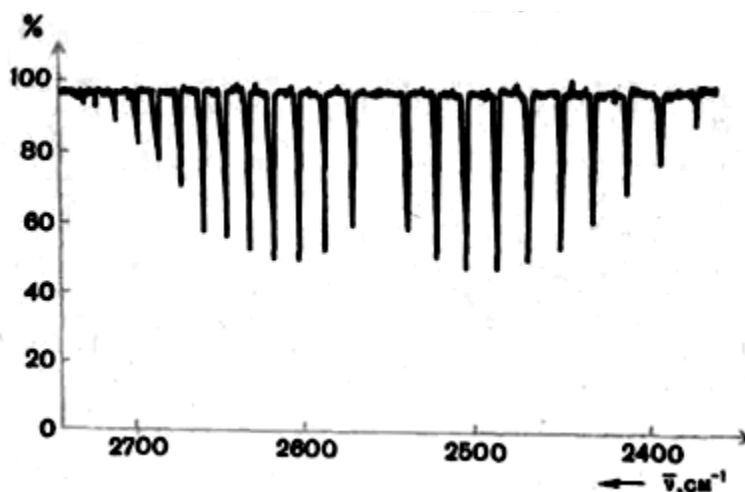


Рис. 107. Колебательно-вращательный спектр бромистого водорода

Расстояние между соседними уровнями энергии вращения

$$K_{rot(J_{R+1})} - K_{rot(J_R)} = \Delta K_{rot} = \frac{\hbar^2}{I} (J_R + 1) \quad (7.43)$$

показывает, что вращательный молекулярный спектр представляет собой серии равноотстоящих линий и расстояние между двумя соседними энергетическими уровнями равно $\frac{\hbar^2}{I} (J_R + 1)$. Фотоны, испускаемые при этих переходах, в соответствии с правилом отбора $\Delta J_R = \pm 1$ обладают энергией

$$h\nu_R = \frac{\hbar^2}{I} (J_R + 1). \quad (7.44)$$

Спектральные линии, соответствующие таким переходам, находятся в дальней инфракрасной и микроволновой областях спектра.

Когда двухатомная молекула получает достаточное количество энергии и переходит в возбужденное состояние, в молекуле может возникать как колебательное, так и вращательное движение. При минимальных значениях энергии существует аналогия с гармоническим осциллятором, и колебательный энергетический спектр определяется в этом случае соотношением

$$K_v = (v + \frac{1}{2}) h\nu_0, \quad (7.45)$$

где $v = 0, 1, 2, \dots$. Так как минимальная колебательная энергия равна $1/2 h\nu_0$, колебательные переходы практически всегда сопровождаются вращательными переходами, в результате которых образуются группы линий в инфракрасной области спектра, называемые *колебательно-вращательными полосами*.

Типичный колебательно-вращательный молекулярный спектр бромистого водорода, представленный на **рис. 107**, получен при пропускании через ампулу с бромистым водородом непрерывного инфракрасного излучения с последующей регистрацией спектра поглощения.

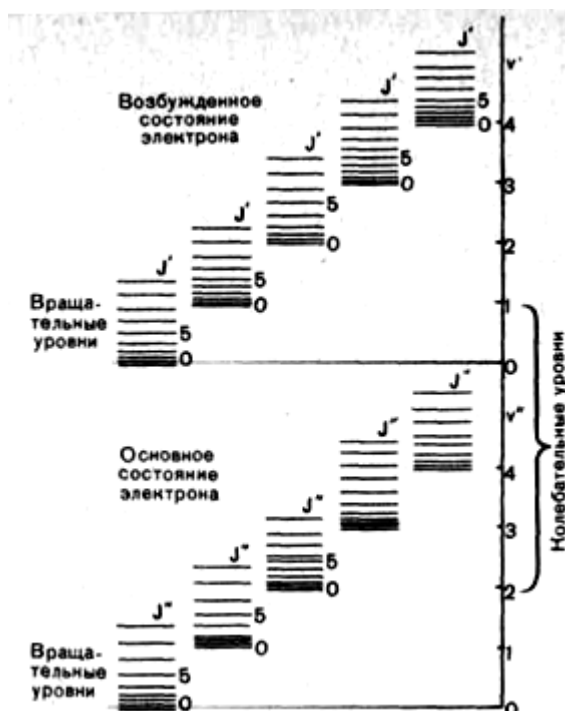


Рис. 108. Энергетические уровни молекул

Если энергия достаточна, чтобы молекула находилась в возбужденном состоянии, то это создает условия для возникновения наиболее общего типа переходов — вращательно-колебательных электронных переходов. Эти переходы сопровождаются испусканием фотонов с энергией

$$h\nu = h\nu_e + (E_v'' - E_v') + (E_{rot}'' - E_{rot}') = h\nu_e + \frac{1}{2}h\nu_0 + J_R(J_R + 1)\frac{\hbar^2}{I}. \quad (7.46)$$

Именно переходы наиболее удаленных электронов атомов, образующих молекулы, сопровождаются выделением энергии, достаточной для создания полосатых электронных спектров в видимой и ультрафиолетовой областях. Относительное расположение соответствующих энергетических уровней молекул показано на **рисунке 108**. Для каждого электронного состояния имеются связанные с ним колебательные состояния, и для каждого колебательного состояния имеются связанные с ним вращательные уровни. Так как правила отбора запрещают переходы с $\Delta J_R = 0$, две группы линий на **рисунке 108** представляют переходы с $\Delta J_R = -1$ и $\Delta J_R = +1$.

§ 7. 11. Лазеры (дополнение)*

В статье, посвященной излучению черного тела, Эйнштейн указывал на то, что [7]:

- 1) атомы в возбужденном состоянии могут возвращаться в основное состояние в результате спонтанной эмиссии фотонов, имеющих соответствующую энергию;
- 2) атомы, находящиеся в более низком энергетическом состоянии, могут переходить в более высокое энергетическое состояние путем поглощения фотонов определенной энергии;
- 3) эмиссию фотонов из атомов, находящихся в возбужденном состоянии, можно увеличить или стимулировать путем облучения возбужденных атомов фотонами с той же самой энергией, что и у испускаемых фотонов.

Первые два типа переходов являются как раз теми, которые создают спектры испускания или поглощения. В данном разделе нас будет интересовать именно вынужденное излучение.

При *вынужденном излучении* вследствие увеличения количества квантов, испускаемых атомом, находящимся в возбужденном состоянии, среднее время нахождения атомов в этом состоянии уменьшается. Поскольку индуцирующий фотон не поглощается при таком процессе, атом будет испускать два фотона, как это показано на **рис. 109**. Оба эти фотона испускаются в направлении первичного фотона и обеспечивают когерентность излучения, так как они находятся в одинаковой фазе и имеют одну и ту же частоту. Эти два фотона, в свою очередь, могут действовать на другие возбужденные атомы, и в конечном итоге возникнет концентрированная лавина когерентных фотонов.

Если в соответствующем возбужденном состоянии имеется достаточное количество атомов, то при наличии достаточного количества квантов света определенной частоты может возникнуть кратковременный импульс вынужденного излучения — «вспышка» квантов. В 1952 г. Ч. Таунс впервые показал возможность создания и удержания большого количества атомов в

возбужденном состоянии. Это явление было названо *инверсной заселенностью*. Впервые инверсию заселенностей получили в микроволновом устройстве, названом мазером (это слово составлено из первых букв английского названия подобных устройств: Microwave Amplification by the Stimulated Emission of Radiation). Впоследствии устройства, использующие этот эффект в видимой части спектра, были названы лазерами (первая буква «л» соответствует первой букве в английском слове Light). Приборы, работающие в инфракрасной области спектра, называются ирразерами (первые две буквы взяты из английского слова Infrared). В качестве одного из методов получения атомов в состоянии инверсной заселенности часто используют электрический разряд в газоразрядной трубке или импульсную лампу. Получаемый с их помощью интенсивный поток света направляют на кристаллы рубина или неодима. Такой процесс по созданию инверсной заселенности атома называют накачкой. При накачке с помощью разряда атомы из основного состояния переходят в различные возбужденные состояния, некоторые из которых оказываются сильно заселенными, что приводит к испусканию когерентного пучка фотонов с частотой ν_L . При накачке с помощью импульсной лампы в ее излучении имеются фотоны всевозможных частот, в том числе нужной для накачки частоты.

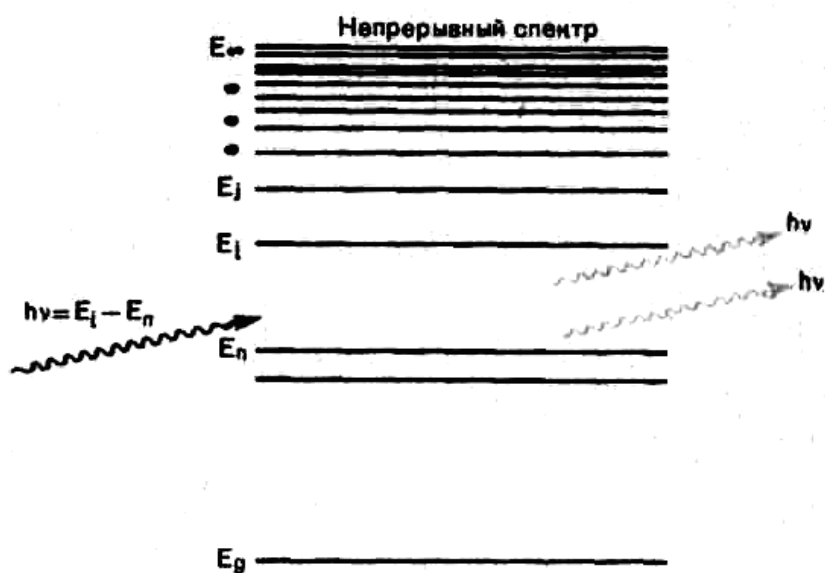


Рис. 109. Возникновение концентрированной лавины когерентных фотонов.

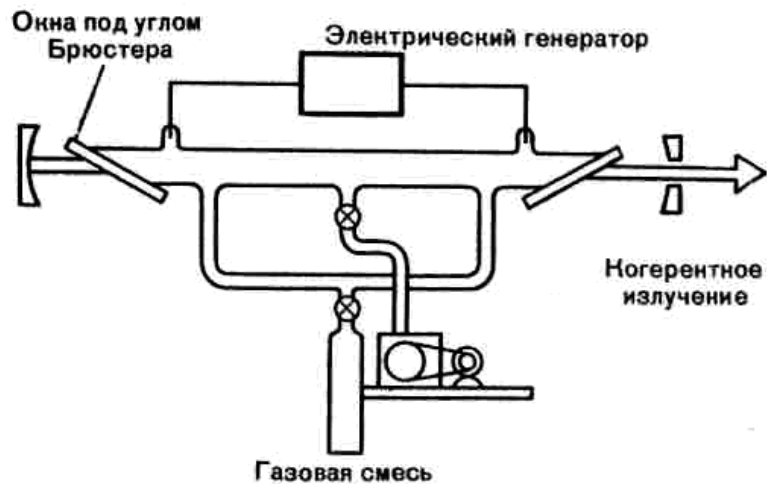


Рис. 110. Технологическая схема газового лазера

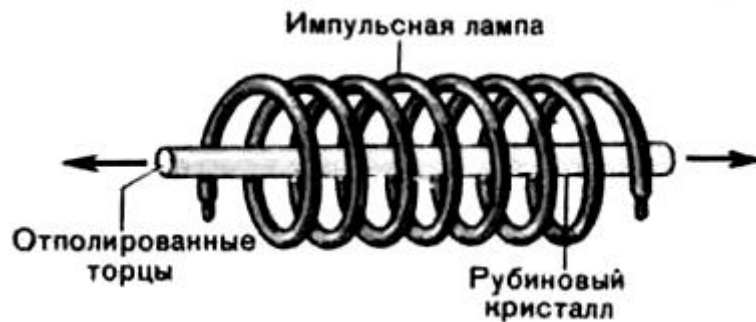


Рис. 111. Схема импульсного твердотельного лазера

Для генерирования когерентного излучения недостаточно одних лишь устройств для накачки, поскольку существует целый ряд процессов, при которых происходит быстрое поглощение фотонов с частотой ν_L . Чтобы добиться индуцированного излучения и лавинного потока фотонов с частотой ν_L , газовый лазер (рис. 110) снабжают зеркалами, отражающими в газоразрядную трубку до 95 % излучения. Так называемые *окна Брюстера*, показанные на рис. 110, не принимают непосредственного участия в генерировании когерентного излучения, но их часто применяют для более эффективного использования получаемого излучения, поскольку они поляризуют его. Когда процесс достигнет такой стадии, что фотонов с частотой ν_L будет производиться больше, чем поглощаться, лазер начинает работать, генерируя когерентное излучение. Выходным отражателем обычно служит покрытое слоем диэлектрического материала зеркало, которое отражает большую часть излучения обратно в трубку; из лазера выходит лишь небольшая часть этого излучения. Иногда в качестве выходного отражателя используется зеркало с небольшим отверстием в центре.

В рубиновых лазерах (рис. 111) мощный импульс энергии подается на импульсную лампу, дающую в результате сильную вспышку света рядом с кристаллом, который в ответ испускает когерентное излучение [4]. Этот процесс повторяется при каждой вспышке света в импульсной лампе. Поэтому лазеры на рубиновых кристаллах называются *импульсными лазерами*, поскольку они испускают мощное когерентное излучение за очень малый промежуток времени. В газовых лазерах накачка может производиться непрерывно, т. е. эти лазеры могут

работать в непрерывном режиме.

СО₂-лазер (рис. 110) является типичным представителем лазеров, работающих в непрерывном режиме [7]. Для генерирования когерентного излучения используются такие газы, как СО₂, N₂O, Н₂O, Ne и Ag, поскольку молекулы этих газов имеют энергетические уровни, для которых легко достижима инверсная заселенность. Например, молекула СО₂ имеет линейную конфигурацию и обладает как вращательными, так и колебательными уровнями энергии. На рис. 112 представлены три вида колебаний линейной молекулы СО₂. С колебаниями, вызывающими симметричное растяжение молекулы, связано квантовое число ν_1 . Квантовое число ν_2 связано с колебаниями изгиба. Здесь мы имеем дело с вырождением, так как изгиб может происходить двумя различными способами. Асимметричное растяжение определяется квантовым числом ν_3 . Вырожденность квантового числа ν_2 снимается центробежным растяжением, так как молекула вращается и закручивается, поэтому атомы удаляются друг от друга. Связанное с этим движением квантовое число l не нужно путать с квантовым числом орбитального момента электронов. Состояние колебательной энергии молекулы с квантовыми числами $\nu_1 = 0, \nu_2 = 1, \nu_3 = 1, l = 0$ можно записать в виде ν_1, ν_2^l, ν_3 или (01°1).

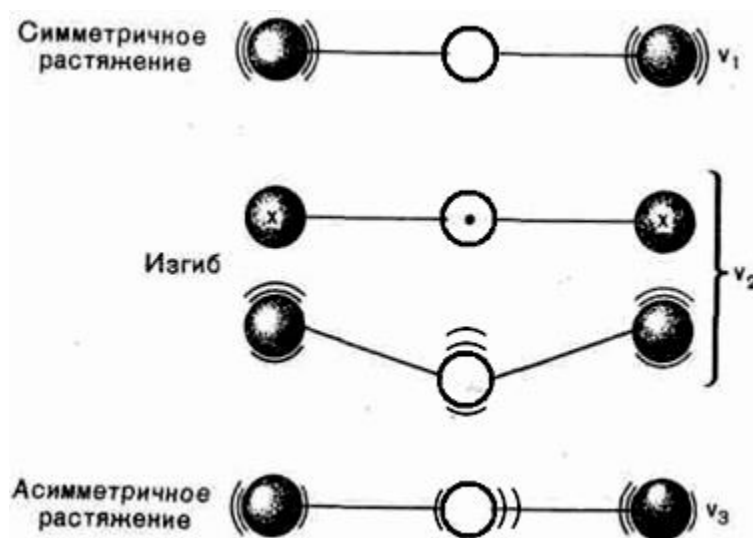


Рис. 112. Вращательные и колебательные уровни энергии молекулы СО₂

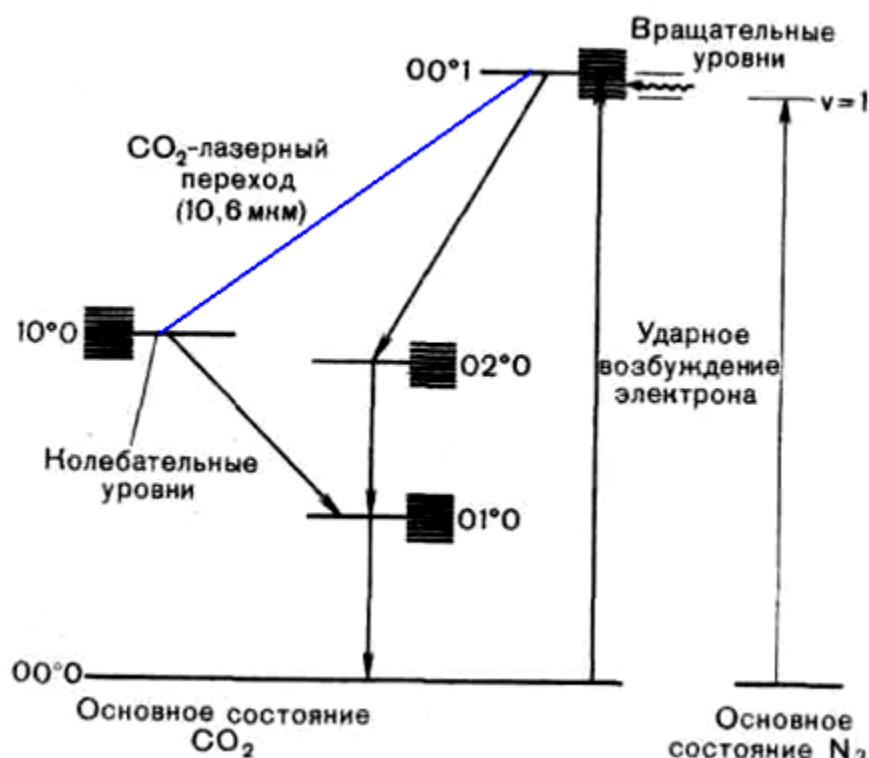


Рис. 113. Уровни колебательной энергии молекулу CO_2

Некоторые из наиболее важных уровней колебательной энергии молекулу CO_2 изображены на рис.113. Показаны здесь только те вращательные уровни энергии, которые связаны с указанными колебательными уровнями. Основное состояние ($00^\circ 0$) переходит в возбужденное ($00^\circ 1$), которое имеет большое время жизни, в результате значительное число молекул находится в этом состоянии. Затем, теряя энергию, молекулы возвращаются на основной уровень, переходя сначала на уровень ($10^\circ 0$), потом на уровень ($01^\circ 0$) и, наконец, на основной уровень ($00^\circ 0$). Переход в основное состояние может быть осуществлен и другими способами. В приведенном примере переход с уровня ($00^\circ 1$) на уровень ($10^\circ 0$) называют лазерным переходом, который сопровождается инфракрасным излучением с длиной волны 10,6 мкм (примерно в 20 раз больше средней длины волны видимого света). В CO_2 -лазерах используется в качестве добавки гелий, поскольку он позволяет путем соударений удалять атомы с уровня ($10^\circ 0$) и обеспечивает большее число переходов ($00^\circ 1$) – ($10^\circ 0$). Используется также и азот, поскольку он имеет энергетический уровень, близкий к уровню ($00^\circ 1$) CO_2 , и путем передачи энергии повышает заселенность уровня ($00^\circ 1$).

Многие исследования в настоящее время направлены на совершенствование лазеров, создание новых типов лазеров и техники с применением лазерных устройств. В последние годы особое внимание уделяется практическому применению лазеров.