

ЭНРИКО ФЕРМИ

МОЛЕКУЛЫ и КРИСТАЛЛЫ

MOLEKÜLE
UND
KRISTALLE

von
Professor
ENRICO FERMI

1938

ЭНРИКО ФЕРМИ

МОЛЕКУЛЫ И КРИСТАЛЛЫ

Перевод с немецкого

М. И. ПЕВЗНЕР

Под редакцией

В. Б. БЕРЕСТЕЦКОГО

Государственное издательство

ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Москва

1947

ОТ РЕДАКЦИИ

Предлагаемая читателю книга Ферми содержит обстоятельный обзор современного учения о строении и свойствах молекул и кристаллов. Кроме того, в третьей части рассматривается квантовая статистика. На первый план автор ставит изложение физической сущности вопросов, оставляя в стороне математические методы решения. Автор подразумевает, что читатель знаком с квантовой механикой и применяемым в ней математическим аппаратом.

Интересующимся более полным освещением рассмотренных в книге вопросов можно рекомендовать следующие книги: М. А. Леонтович, Статистическая физика, М. — Л., 1943; Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, М. — Л., 1946; М. Борн и М. Мейер, Теория твердого тела, М. — Л., 1938; К. В. Никольский, Квантовая механика молекулы, М. — Л., 1934.

Книга рассчитана, главным образом, на физиков — научных работников, аспирантов и студентов старших курсов.

МОЛЕКУЛЫ

ГЛАВА I

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

1. Полярные и гомеополлярные молекулы

Нейтральные атомы не взаимодействуют друг с другом до тех пор, пока расстояние между ними велико по сравнению с их диаметрами. Если вследствие теплового движения атомы случайно сближаются, то появляются силы взаимодействия, величина которых быстро возрастает с уменьшением расстояния, а знак зависит от природы атомов. Если эти силы являются силами притяжения, то атомы в определенных условиях могут соединяться в молекулы. Тогда говорят о „химической связи“.

Силы, вызывающие образование этой „химической связи“, имеют электрическое происхождение; другие явления, например, гравитационные, здесь не играют никакой роли. Несмотря на это, факт образования молекул невозможно объяснить „классически“, т. е. только на основе чисто электростатического взаимодействия ядер и электронов. В данном случае, как и для всей атомной физики в целом, исчерпывающее понимание стало возможным лишь с появлением квантовой теории.

Для упрощения мы рассмотрим сначала двухатомные молекулы, т. е. системы, состоящие из двух положительно заряженных ядер и электронов в количестве, соответствующем суммарному заряду обоих ядер. Исследуя, на какие составные части распадается молекула при постепенном увеличении расстояния между ядрами, можно установить наличие существенно отличающихся между собой видов связи. Изменение расстояния между ядрами должно при этом производиться „адиабатически“, т. е. настолько медленно, чтобы распределение электронов при каждом расстоянии между

ядрами устанавливалось таким же, каким оно было бы, если бы ядра постоянно имели это расстояние. При этом электроны, в конечном итоге, распределяются на две группы, каждая из которых окружает одно из ядер, причем так, что образуются два совершенно самостоятельных комплекса.

Существуют две возможности:

а) Оба комплекса представляют собой нейтральные атомы; так как последние электрически равноценны, то в этом случае говорят о гомеопольярной связи.

б) Оба комплекса не являются нейтральными. Один из них обладает количеством электронов, большим, чем заряд соответствующего ядра, — это отрицательный ион. Количество электронов во втором меньше на величину, равную избытку электронов в первом, — это положительный ион. В этом случае химическая связь называется полярной или гетерополярной. Связь может быть однократной, двух- или трехкратной, в зависимости от заряда образующихся ионов, т. е. от числа избыточных или недостающих электронов.

2. Полярная связь

Типичными примерами полярных связей являются молекулы солей. Например, молекула NaCl при увеличении расстояния между ядрами распадается не на два нейтральных атома, а на положительно заряженный ион натрия (Na^+) и отрицательно заряженный ион хлора (Cl^-). Недостающий у натрия электрон присоединен к хлору.

Подобный вид связи характерен, главным образом, для соединений металлов с металлоидами или с соответствующими радикалами. Для металлов величины потенциалов ионизации незначительны, т. е. количество энергии (измеряемое в eV), требующееся для отделения электрона от атома металла, — невелико. С другой стороны, металлоиды характеризуются относительно большим электронным сродством. Это значит, что при присоединении электрона к нейтральному атому металлоида выделяется значительное количество энергии.

Схематически образование молекулы соли, например, NaCl , можно представить следующим образом. Атом натрия отдает электрон атому хлора. Возникшие при этом ионы Na^+ и Cl^- , обладающие противоположными зарядами, согласно закону Кулона, притягиваются. Однако расстояние между ними не может стать произвольно малым, так как при малых расстояниях, когда ионы, так сказать, приходят в соприкосновение друг с другом, возникают силы отталкивания, препятствующие дальнейшему сближению. Ионы остаются на таком расстоянии друг от друга, при котором силы притяжения и отталкивания уравниваются: они образуют молекулу NaCl .

Такое описание процесса образования соли, однако, еще является весьма неточным и неполным. Почти во всех случаях потенциал ионизации металлов несколько больше, чем электронное сродство металлоидов, так что для образования ионов, т. е. для перехода электронов с одного атома на другой, требуется небольшая затрата энергии. Самопроизвольно это явление происходить не может. Недостаток энергии должен быть восполнен из освобождающейся при сближении ионов электростатической энергии. Поэтому образование ионов и сближение не могут следовать друг за другом, а образуют единый процесс. Это значит, что переход электронов происходит лишь после того, как атомы сблизилась настолько, что параллельно с образованием ионов выделяется необходимое для этого количество электростатической энергии.

Приведем численные значения для случая NaCl : потенциал ионизации $\text{Na} = 5,1 \text{ V}$; электронное сродство $\text{Cl} = 3,8 \text{ V}$.

Для образования ионов Na^+ и Cl^- из атомов, следовательно, требуется $5,1 - 3,8 = 1,3 \text{ eV}$. С другой стороны, электростатическая энергия двух ионов, находящихся на расстоянии r друг от друга, равна $-e^2/r = -300 e/r \text{ eV}$. Так как элементарный заряд $e = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ E} \cdot \text{E}$, то разность между потенциалами ионизации и электронным сродством восполняется электростатической энергией, когда расстояние $r = 11 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Следовательно, переход

электрона от Na к Cl может иметь место лишь тогда, когда расстояние между атомами меньше, чем 11 \AA ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$). Равновесное расстояние атомов в молекуле значительно меньше и приблизительно равно $1,4 \text{ \AA}$. Вычисленная отсюда электростатическая энергия в $10,2 \text{ eV}$ превышает энергию, необходимую для образования ионов, на $8,9 \text{ eV}$. Этому соответствует величина 205 ккал для теплоты образования 1 моля NaCl из свободных атомов Na и Cl. В действительности эта величина несколько меньше, так как и сила отталкивания влияет на потенциальную энергию, несколько уменьшая последнюю. Число отданных или присоединенных электронов зависит от природы металлов и металлоидов. У одновалентных металлов (например, щелочных) первый электрон отщепляется очень легко, второй же — только при затрате большого количества энергии. При присоединении одного электрона к атому галоида выделяется большое количество энергии; присоединение второго выделением энергии не сопровождается. Это связано с расположением электронов в атоме. Атомы щелочных металлов имеют на один электрон больше, а атомы галоидов — на один электрон меньше, чем соответствующие благородные газы. При отделении или присоединении электрона образуется весьма стабильная конфигурация благородного газа, для разрушения которой необходимо большое количество энергии. Щелочноземельные металлы имеют на два электрона больше, чем соответствующие благородные газы; поэтому они легко отдают два электрона и образуют в подавляющем большинстве случаев двухвалентные ионы. В других случаях, как например, для металлов группы меди, могут образовываться как одновалентные, так и двухвалентные ионы, потому что разница между „первым“ и „вторым“ потенциалом ионизации не так велика, как у щелочных металлов, но и не так мала, как у щелочноземельных. У этих элементов имеется два ряда солей — например, медные и медистые.

Ионы полярной молекулы связываются электростатическими силами, поэтому они легко диссоциируют в водных растворах, поскольку высокая диэлектрическая постоянная воды (около 80) сильно снижает действие кулоновских сил

притяжения. Подобная диссоциация имеет место и в других растворителях (например, в спирте), но в меньшей степени из-за меньшей величины диэлектрической постоянной.

3. Гомеополярное соединение. Молекула водорода

Мы попытаемся здесь дать представление об образовании гомеополярных соединений.

Примерами этого типа соединений являются молекулы с двумя одинаковыми ядрами, как H_2 , O_2 , N_2 . Прежде всего рассмотрим H_2 . В связи с этим мы коснемся также вопроса о природе сил отталкивания, обуславливающих состояние равновесия полярных молекул. По сути дела и в гомеополярных молекулах взаимодействие между ядрами и электронами — электростатического происхождения. Однако решающее значение для механизма соединения имеют явления резонанса между электронами обоих исходных атомов. Так как электроны совершенно одинаковы, то при обмене двух из них местами состояние системы не меняется. Чем сильнее взаимодействие между двумя электронами, т. е. чем больше взаимное проникновение их облаков заряда, тем чаще в действительности происходит этот „обмен“. Соответствующая энергия, величина которой возрастает с частотой обмена, обуславливает существование так называемых „обменных“ сил, являющихся основой гомеополярной связи.

Мы разъясним это на примере молекулы водорода (теория Гайтлера и Лондона). Рассмотрим систему из двух электронов и двух протонов и проследим, как зависят силы между этими частицами от расстояния между обоими протонами.

Обозначим оба протона через a и b , оба электрона — 1 и 2. Безразлично, отнесем ли мы 1 к a , а 2 к b или 1 к b , а 2 к a . Обоим случаям соответствует та же величина энергии. Когда два состояния одной системы обладают одинаковой энергией, говорят о „вырождении“. В нашем случае имеет место „обменное вырождение“.

Масса протонов относительно велика. Мы можем поэтому пренебречь их собственным движением и считать расстояние

между ними r постоянным. Расстояния между электронами и протонами обозначим через r_{a1} , r_{a2} , r_{b1} и r_{b2} . Точное решение задачи определения сил, действующих между четырьмя частицами, — невозможно. Мы будем считать, что вначале расстояние между атомами настолько велико, что воздействие частиц друг на друга исключается. Взаимодействие частиц при постепенном сближении будем рассматривать, как малое возмущение, учитываемое с помощью особого математического метода теории возмущений и дающее поправку к основному решению.

В волновой механике каждое состояние системы описывается собственной функцией. Если оба атома не зависят друг от друга, то собственная функция системы равна произведению собственных функций атомов. Пусть вначале электрон 1 относится к протону a и электрон 2 к протону b . Тогда собственная функция системы равна:

$$\psi_1 = \varphi(r_{a1}) \cdot \varphi(r_{b2}), \quad (1)$$

где φ — собственная функция основного состояния водорода. Она содержит, если не учитывать спина, только одну переменную — радиус-вектор электрона. Пусть теперь электрон 1 относится к протону b , а электрон 2 к протону a ; тогда получается система с той же энергией, собственная функция которой равна

$$\psi_2 = \varphi(r_{a2}) \cdot \varphi(r_{b1}). \quad (2)$$

Функции ψ_1 и ψ_2 только тогда являются собственными функциями, описывающими определенные квантовые состояния системы, когда расстояние между ядрами велико в сравнении с диаметром атома.

Поскольку функциям ψ_1 и ψ_2 соответствуют одинаковые значения энергии, любая линейная комбинация их также отвечает состоянию с той же энергией. Мы должны с помощью теории возмущений исследовать, какие из этих линейных комбинаций следует избрать в качестве нулевых приближений при учете взаимного влияния атомов. Первое приближение даст тогда энергию этого взаимодействия, зависящую, конечно, от расстояния между атомами. Можно

рассматривать эту энергию, как потенциал, определяющий силу взаимодействия двух атомов.

Потенциальная энергия всей системы равна

$$U = e^2 \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b2}} \right), \quad (3)$$

а полная энергия

$$H = e^2 \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b2}} \right) + \frac{p_1^2 + p_2^2}{2m}, \quad (4)$$

где p_1 и p_2 — величины импульсов обоих электронов. В уравнении Шредингера квадратам этих импульсов соответствуют операторы $-\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \Delta_1$ и $-\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \Delta_2$ (Δ_1 и Δ_2 — операторы Лапласа, относящиеся к координатам первого и второго электронов).

$\varphi(r_{a1})$ удовлетворяет уравнению Шредингера для атома водорода

$$\left(-\frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta_1 \right) \varphi(r_{a1}) = W \varphi(r_{a1}) \quad (5)$$

(W — энергия основного состояния водорода).

$\varphi(r_{b1})$, $\varphi(r_{a2})$ и $\varphi(r_{b2})$ удовлетворяют аналогичным уравнениям.

Подставляя уравнения (5) в (4), получим

$$\left. \begin{aligned} H\phi_1 &= \left\{ 2W + e^2 \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} \right) \right\} \phi_1, \\ H\phi_2 &= \left\{ 2W + e^2 \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b2}} \right) \right\} \phi_2. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Из совокупности всех линейных комбинаций ϕ_1 и ϕ_2 выбираем в качестве собственных функций нулевого приближения такие две функции, которые обладают теми же свойствами симметрии, что и возмущенные собственные функции, и которые, подобно последним, взаимно ортогональны. Этим условиям удовлетворяет сумма и разность ϕ_1 и ϕ_2 . Действительно, $\phi_1 + \phi_2$ является симметричной функцией координат электронов, т. е. функцией, не изменяющейся при обмене местами двух электронов. При этом $\phi_1 - \phi_2$

меняет знак, т. е. является антисимметричной. Так как оператор (4) симметричен по отношению к координатам электронов, то имеет место равенство:

$$\iint (\psi_1 + \psi_2) H (\psi_1 - \psi_2) d\tau_1 d\tau_2 = 0.$$

Таким образом, $\psi_1 + \psi_2$ и $\psi_1 - \psi_2$ являются собственными функциями нулевого приближения, из которых должна исходить теория возмущений. Предполагая собственные функции атомов нормированными и обозначая для сокращения:

$$\beta = \int \varphi(r_{a1}) \varphi(r_{b1}) d\tau_1 = \int \varphi(r_{a2}) \varphi(r_{b2}) d\tau_2, \quad (7)$$

окончательно получим в нормированном виде:

$$\left. \begin{aligned} \psi_{\text{сим.}} &= \frac{\varphi(r_{a1}) \varphi(r_{b2}) + \varphi(r_{a2}) \varphi(r_{b1})}{\sqrt{2(1 + \beta^2)}}, \\ \psi_{\text{ант.}} &= \frac{\varphi(r_{a1}) \varphi(r_{b2}) - \varphi(r_{a2}) \varphi(r_{b1})}{\sqrt{2(1 - \beta^2)}}. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Из (8) можно получить значение энергии U в первом приближении. Двум невозмущенным собственным функциям соответствуют и два значения энергии:

$$\left. \begin{aligned} U_{\text{сим.}} &= \iint \psi_{\text{сим.}} H \psi_{\text{сим.}} d\tau_1 d\tau_2, \\ U_{\text{ант.}} &= \iint \psi_{\text{ант.}} H \psi_{\text{ант.}} d\tau_1 d\tau_2, \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

которые вычисляются с помощью (6). Отбрасывая постоянный член 2, соответствующий невозмущенной энергии удаленных друг от друга атомов водорода, окончательно находим:

$$U_{\text{сим.}} = \frac{A + B}{\sqrt{1 + \beta^2}}; \quad U_{\text{ант.}} = \frac{A - B}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \quad (10)$$

где положено:

$$\left. \begin{aligned} A &= \iint e^2 \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} \right) \varphi^2(r_{a1}) \varphi^2(r_{b2}) d\tau_1 d\tau_2, \\ B &= \iint e^2 \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r_{12}} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} \right) \varphi(r_{a1}) \varphi(r_{b1}) \varphi(r_{a2}) \varphi(r_{b2}) d\tau_1 d\tau_2. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

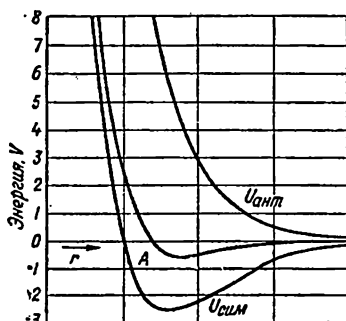
Физическое значение интеграла A совершенно ясно: он выражает электростатическую энергию взаимодействия обоих атомов в предположении, что каждое из ядер, независимо от другого, окружено определенным количеством отрицательного электричества (заряженные облака). Последние жестко связаны с ядрами и имеют плотность зарядов $e\varphi^2(r_a)$ и $e\varphi^2(r_b)$, соответственно (через r_a и r_b обозначены расстояния от ядер a и b соответствующих электронных облаков; распределение отрицательного заряда, следовательно, считается сферически симметричным).

Смысл интеграла B , „обменной энергии“, не так прост, так как он основан на специфически квантовом эффекте, неизвестном в классической теории. Именно: оба электрона совершенно одинаковы. Они могут, следовательно, обмениваться местами, не вызывая изменений в состоянии системы. B есть энергия этого „обмена“. B/h можно рассматривать как частоту обмена местами обоих электронов. Вследствие

обменного вырождения энергия взаимодействия U обоих атомов расщепляется на два терма, среднее значение которых при больших расстояниях от ядра достаточно точно совпадает с электростатической энергией A ; при этом знаменатель в формуле (10) приблизительно равен 1.

На фиг. 1 графически представлена зависимость энергий $U_{\text{сим.}}$ и $U_{\text{ант.}}$, соответствующих симметричному и антисимметричному состояниям системы, от расстояния между ядрами. Так как B отрицательно, то кривая $U_{\text{сим.}}$ проходит ниже кривой $U_{\text{ант.}}$.

До сих пор в наших выводах не принимались во внимание спины электронов и принцип Паули. В обычной квантовомеханической форме принцип Паули утверждает, что



Фиг. 1. Зависимость энергий $U_{\text{сим.}}$ и $U_{\text{ант.}}$ двух невозбужденных атомов водорода от расстояния до ядра (по Гайтлеру и Лондону).

в системе с многими электронами собственная функция всегда антисимметрична, т. е. что она меняет свой знак при взаимном обмене координат каких-либо двух электронов (включая и „спиновую координату“).

Это не значит, конечно, что из наших собственных функций (8) возможна только антисимметричная, так как в (8) мы не учитывали спин и, следовательно, использовали неполную собственную функцию. Принцип Паули применим, конечно, только для полных собственных функций. Спин электрона может быть легко учтен; если спиновое состояние не зависит от орбитального. Тогда полная собственная функция равна произведению функции, содержащей только пространственные координаты, и функции спина. Последняя может быть симметричной или антисимметричной, в зависимости от того, параллельно или антипараллельно расположены векторы спинов обоих электронов. Отсюда следует, что при симметричной собственной функции (8) векторы спинов должны быть антипараллельны, и наоборот. Тогда, в соответствии с принципом Паули, полная собственная функция будет антисимметрична.

Таким образом, в нашем случае обе собственные функции представляют физически возможные состояния. Но поскольку только потенциальная кривая $U_{\text{сим.}}$ имеет минимум, то лишь $\psi_{\text{сим.}}$ ведет к соединению обоих атомов. Следовательно, в невозбужденной молекуле водорода спины обоих электронов антипараллельны. Состояние с потенциальной кривой $U_{\text{ант.}}$ (с параллельными спинами), наоборот, не приводит к образованию молекулы: атомы отталкиваются при любых расстояниях между ядрами.

Потенциальные кривые фиг. 1 стремятся к бесконечности, когда r приближается к нулю. Следовательно, во всех случаях в действие вступают силы отталкивания, препятствующие дальнейшему сближению. Причину этого нужно искать в кулоновском отталкивании обоих ядер, перевешивающем все остальные силы, как только расстояние между ядрами становится меньше определенной величины.

Количественный расчет молекулы водорода был произведен, помимо Гайтлера и Лондона, также и Сигиура,

Полученное равновесное расстояние между атомами находится в хорошем согласии с экспериментом. Возможно, что это совпадение случайно, так как нулевое приближение, принятое Гайтлером и Лондоном за исходную точку теории возмущений, достаточно точно только для больших расстояний между ядрами. При малых r оно заведомо непригодно.

Следовательно, этот метод применим только для качественного рассмотрения вопроса и негоден для количественных расчетов.

Лучшее приближение получил Ванг с собственными функциями вида:

$$\psi = e^{-\frac{z}{a}(r_{a1}+r_{b1})} + e^{-\frac{z}{a}(r_{a1}+r_{b1})},$$

где a — радиус первой круговой орбиты Бора, т. е. „траектория“ электрона в основном состоянии атома водорода, z — параметр, зависящий от расстояния между ядрами. Ванг определяет этот параметр по методу Рунга для каждого значения r таким образом, чтобы собственная функция ψ соответствовала минимуму среднего значения энергии (4).

Для равновесного расстояния Ванг находит $z = 1,66$, в то время как из предпосылок Гайтлера-Лондона любому значению r соответствует постоянное значение $z = 1$.

Сопоставим для наглядности результаты Ванга с измеренными значениями. Данные соответствуют равновесному расстоянию.

	По Вангу	Измерено
Энергия молекулы в единицах Ридберга	— 2,278	— 2,326
Момент инерции	$0,459 \cdot 10^{-40}$	$0,467 \cdot 10^{-40}$
Частота колебаний ядра в см^{-1}	4 900	4 360

4. Распространение на другие молекулы

Ограничиваясь качественной стороной вопроса, рассмотрим еще коротко результаты применения метода Гайтлера-Лондона к более сложным типам связи. Гомеоплярная связь между двумя атомами всегда основана на обменном взаимо-

действию между двумя электронами. Каждой валентности соответствует пара электронов, один из которых принадлежит одному из атомов, а второй — другому. Когда два таких валентных электрона имеют параллельные спины, взаимодействие приводит к отталкиванию атомов. Потенциальная кривая имеет вид, подобный $U_{\text{ант.}}$ на фиг. 1.

Когда спины антипараллельны, появляются силы притяжения. Потенциальная кривая имеет, как и $U_{\text{спин.}}$ на фиг. 1, явно выраженный минимум, соответствующий равновесному расстоянию между атомами.

Вообще, в каждом атоме часть электронов образует либо замкнутую оболочку с исчезающим суммарным моментом (K -, L -, ... оболочки), либо пары электронов с равной нулю суммой спинов (например, два s -электрона с одинаковым главным квантовым числом). Такие замкнутые оболочки или пары создают силы отталкивания между атомами. Гомеополлярная сила притяжения может возникнуть только в результате взаимодействия электронов, спины которых еще не насыщены в атоме. Поэтому два атома щелочных металлов с одним валентным электроном образуют молекулу, правда, не очень стабильную. Наоборот, между двумя атомами благородных газов, обладающих лишь замкнутыми электронными орбитами, действуют силы отталкивания.

Существование молекулы He_2 , казалось бы, противоречит этому утверждению. Доказано, однако, что эта молекула никогда не образуется при соединении двух нормальных атомов, а только тогда, когда в результате электрического разряда имеются возбужденные атомы гелия. Возбуждение разрушает замкнутую оболочку, и в результате взаимодействия возбужденных электронов с электронами невозбужденного атома образуется (правда, очень слабое) химическое соединение.

Подобные „гомеополлярные“ силы действуют и в полярных молекулах. Например, в молекуле NaCl оба иона Na^+ и Cl^- обладают электронной конфигурацией атомов благородных газов. Вследствие этого между ними действует гомеополлярная сила отталкивания, которая при малом расстоянии между ионами превосходит полярную силу притяжения и препятствует дальнейшему сближению.

Все эти рассуждения о механизме гомеопольярных связей имеют, конечно, лишь качественное значение. Они служат для беглого рассмотрения природы сил, действующих в молекулах. При более точных исследованиях они неприменимы даже для приближенных расчетов. Кроме того, во многих случаях невозможно различить, имеет ли место полярная связь, при которой каждый электрон принадлежит какому-либо одному ядру, или гомеопольярная связь, когда одна или несколько пар электронов принадлежат одновременно обоим атомам.

5. Силы притяжения Ван-дер-Ваальса

Гайтлер и Лондон сводят силы, действующие между двумя атомами, к обменной энергии пар электронов, принадлежащих одновременно обоим атомам. Так как собственные функции, а следовательно, и плотность зарядов электронных „облаков“ экспоненциально падают по мере удаления от ядра, то и величина обменного интеграла обоих атомов, по крайней мере для больших расстояний, уменьшается по тому же закону. Поэтому соответствующие силы притяжения и отталкивания имеют сравнительно маленький радиус действия и практически исчезают при расстоянии от ядра, равном нескольким \AA .

Но, кроме них, между атомами действуют и другие силы, величина которых при увеличении расстояния падает более медленно, благодаря чему на больших расстояниях их действие преобладает по сравнению с действием обменных сил. Силы эти — результат электрической поляризации обоих атомов. Такие же силы притяжения входят в уравнение состояния газа Ван-дер-Ваальса. Мы будем называть их поэтому силами Ван-дер-Ваальса.

Квантовомеханическая теория этих сил была создана Лондоном и Эйзеншитцем. Ниже мы изложим коротко основное содержание этой теории.

Оба атома A и B настолько удалены друг от друга, что их собственные функции не перекрываются. Тогда можно пренебречь обменными силами между атомами и невозмущен-

ную собственную функцию нашей системы записать в виде $\phi_n \varphi_m$ — произведения собственных функций первого атома ϕ_n и второго φ_m . Невозмущенное собственное значение будет следующим:

$$E_{nm} = A_n + B_m,$$

где через A_n и B_m обозначены энергии n -го состояния A и m -го состояния B . Предположим теперь, что расстояние r между обоими атомами остается неизменным. Построим прямоугольную систему координат x, y, z , ось z которой совпадает с прямой, соединяющей оба атома. Пусть X, Y, Z и ξ, η и ζ означают компоненты электрических дипольных моментов атомов. Тогда, как известно, потенциал взаимодействия будет равен:

$$H = \frac{2Z\zeta - X\xi - Y\eta}{r^3}.$$

Эта энергия связи между обоими атомами, которую мы рассматриваем теперь как энергию возмущения, является причиной сил Ван-дер-Ваальса.

Рассмотрим сначала возмущение основного состояния системы под действием энергии связи. В первом приближении возмущение определяется средним значением энергии возмущения H , вычисляемым с помощью невозмущенной собственной функции $\phi_0 \varphi_0$:

$$\begin{aligned} H_{00,00} &= \iint H \phi_0^2 \varphi_0^2 d\tau_1 d\tau_2 = \\ &= \frac{2Z\zeta_{00} - X\xi_{00} - Y\eta_{00}}{r^3}, \end{aligned}$$

где для сокращения обозначено:

$$X_{00} = \int X \phi_0^2 d\tau_1 \quad \text{и т. д.}$$

Все эти величины равны нулю, так как невозмущенный атом в основном состоянии не имеет электрического момента. Вследствие этого в первом приближении возмущение собственного значения энергии отсутствует.

Второе приближение для энергии возмущения будет, согласно теории возмущений, выражаться формулой:

$$\Delta W = - \sum \frac{|H_{00, mn}|^2}{E_{mn} - E_{00}},$$

причем матричные элементы энергии возмущения $H_{00, mn}$ определяются следующими выражениями:

$$H_{00, mn} = \iint H \phi_0 \phi_n \phi_0 \phi_m d\tau_1 d\tau_2 = \frac{2Z_{0m}\zeta_{0n} - X_{0m}\xi_{0n} - Y_{0m}\eta_{0n}}{r^3}.$$

Здесь X_{0m} и соответствующие величины являются матричными элементами электрических моментов обоих атомов. Они определяют также и вероятности оптического перехода. Подставляя их в уравнение для ΔW и одновременно учитывая значения E_{mn} и E_0 , получим

$$\Delta W = - \frac{K}{r^6},$$

где

$$K = \sum \frac{|2Z_{0m}\zeta_{0n} - X_{0m}\xi_{0n} - Y_{0m}\eta_{0n}|^2}{A_m - A_0 + B_n - B_0}.$$

Так как и числитель и знаменатель правой части этого выражения положительны (A_0 и B_0 — энергии атомов в основном состоянии всегда меньше A_m и B_n), то постоянная K положительна.

Следовательно, силы Ван-дер-Ваальса, действующие между атомами в основном состоянии, являются силами притяжения. Определяющий их потенциал обратно пропорционален шестой степени расстояния между ядрами.

Можно легко оценить порядок величины K . Например, для двух щелочных металлов, в предположении, что

а) спин можно не учитывать;

б) следует принимать во внимание только переход, соответствующий резонансному излучению;

с) так же, как в классической теории, этому переходу соответствует один дисперсионный электрон (сила осциллятора $f=1$), получим

$$K = \frac{3\hbar e^4}{64\pi^4 m^2 c^3} \lambda_0^3,$$

где λ_0 — длина волны резонансной линии. Отсюда для натрия $K=1,5 \cdot 10^{-57}$.

Для других атомов, поляризующихся менее сильно, чем атомы щелочных металлов, получаются значительно меньшие значения. Например, для водорода (по Эйзеншитцу и Лондону) $K=6 \cdot 10^{-60}$.

ГЛАВА II

СПЕКТРЫ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

6. Общая схема термов молекулы

По обилию линий и характерной их группировке спектры молекул уже на первый взгляд можно отличить от спектров атомов. Большое количество линий объясняется большим числом возможных колебаний и вращений ядер. Так как масса ядер много больше массы электронов, то разности энергии вращательных и колебательных термов, в общем случае, значительно меньше изменения энергии при переходе между различными электронными состояниями.

Согласно квантовому условию Бора, небольшой разности энергии соответствует и небольшая разница длин волн. Этим объясняется своеобразная группировка линий, из-за которой полосатые спектры получили свое название.

В то время как спектры двухатомных молекул могут быть истолкованы с помощью простейших представлений, законы спектров многоатомных молекул настолько сложны, что до сих пор не получили исчерпывающего объяснения. Поэтому мы будем рассматривать сначала только спектры двухатомных молекул.

При исследовании структуры термов двухатомной молекулы целесообразно исходить из упрощенной модели. Раз-

ность энергий двух состояний молекулы, отличающихся только вращением, невелика в сравнении с разностью энергий двух различных колебательных состояний; последняя, в свою очередь, мала по сравнению с расстояниями между двумя квантовыми состояниями с различным движением электронов. Поэтому в первом приближении мы можем рассматривать вращение, колебание и движение электронов как независимые друг от друга явления. Позже, во втором приближении, мы рассмотрим их влияние друг на друга.

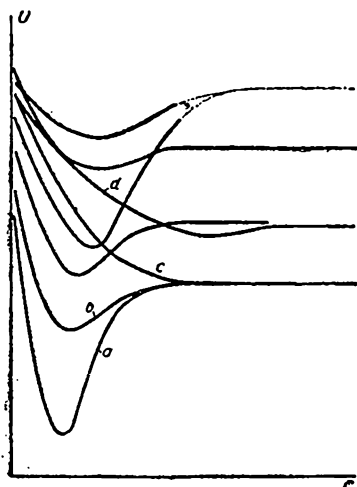
Рассмотрим прежде всего движение электронов, считая ядра неподвижными. Действительно, вращение и колебание ядер происходят настолько медленно, что частотой этих движений, по сравнению с частотами движений электронов, можно пренебречь. Система электронов может находиться в различных квантовых состояниях, которым соответствуют значения энергии U_q . В U_q входит и электростатическая энергия $ZZ' \frac{e^2}{r}$ обоих ядер с порядковыми номерами Z и Z' ,

которая постоянна при неизменном r . Тогда U_q действительно выражает полную энергию молекул при неподвижных ядрах. Очевидно, U_q зависит от расстояния между ядрами.

На фиг. 2 представлена эта зависимость для различных электронных состояний. Все кривые („потенциальные кривые“) имеют общее свойство: при $r \rightarrow 0$ они стремятся к бесконечности. Следовательно, при небольшом расстоянии r между атомами действуют силы отталкивания, превосходящие все остальные силы.

Кривые фиг. 2 имеют еще одно общее свойство. Все они обладают асимптотой, параллельной оси r . Следовательно, для больших расстояний между ядрами энергия системы в каждом электронном состоянии имеет определенное предельное значение, вообще говоря, разное для различных электронных состояний. Когда ядра удаляются друг от друга, электроны молекул разделяются на две группы, распределяющиеся вокруг обоих ядер. Наконец, при большом расстоянии между ядрами из полярной молекулы возникают два отдельных иона, из гомеоплярной — два атома.

Предельное значение полной энергии, к которому приближаются потенциальные кривые при $r \rightarrow \infty$, равно сумме энергий обеих отдельных частиц. В зависимости от исходного состояния молекулы, частицы, образовавшиеся при ее расщеплении, могут, конечно, находиться и в возбужденном состоянии. Таким образом, предельные значения энергии для различных квантовых состояний могут быть различными. Они складываются из энергий каких-либо двух квантовых состояний разделенных атомов или ионов.



Фиг. 2. Зависимость энергии U_q двухатомной молекулы от расстояния между ядрами r для различных электронных состояний (потенциальная кривая).

рении молекулы водорода (фиг. 1). Также и там к образованию молекул водорода ведет только симметричное состояние, потенциальная кривая которого имеет минимум. В антисимметричном состоянии оба атома отталкиваются при любых расстояниях. Мы рассматривали там только случай, когда при разделении молекулы возникают два возбужденных атома. Обе кривые $U_{\text{сим}}$ и $U_{\text{ант}}$ имеют, следовательно, одно и то же асимптотическое предельное значение. Конечно, и в случае молекулы водорода имеются состояния,

которые складываются из энергий каких-либо двух квантовых состояний разделенных атомов или ионов.

Например, кривая c фиг. 2 снижается с увеличением r ; кривые a , b и d , напротив, проходят через минимум. Этот факт имеет решающее значение, так как минимум потенциальной кривой соответствует положению равновесия, наличие которого необходимо для образования молекулы. В случае c подобного состояния равновесия нет; образование молекулы, следовательно, невозможно, так как ядра отталкиваются при любых расстояниях.

Кривые подобного типа встречались уже при рассмотрении молекулы водорода (фиг. 1).

из которых возникают возбужденные атомы. Они будут рассмотрены позже.

Когда для определенного электронного состояния молекулы энергия $U(r)$ имеет минимум, ядра находятся на равновесном расстоянии r_0 . Мы можем разложить $U(r)$ в ряд по степеням $x = r - r_0$. Разумеется, в этом разложении отсутствует член первой степени, так как в минимуме первая производная равна нулю и разложение имеет вид:

$$U(r) = a + b \cdot x^2 + c \cdot x^3 + \dots \quad (12)$$

Коэффициенты $a, b, c \dots$ различны для различных электронных состояний. В случае необходимости мы будем отмечать их индексом q .

В первом приближении мы обрываем разложение на втором члене, пренебрегая, следовательно, членами более высоких степеней, чем x^2 . Тогда энергия, с точностью до постоянного члена, пропорциональна квадрату расстояния x от положения равновесия r_0 . Это означает, что на ядра действует квазиупругая сила, стремящаяся вернуть их к положению равновесия. Вследствие этого они колеблются вокруг положения равновесия, периодически сближаясь и удаляясь друг от друга. Обозначим частоту этих колебаний через ν (ν — волновое число — обратная длина волны). Энергия различных колебательных состояний выразится уравнением:

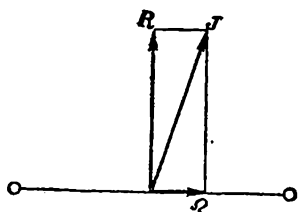
$$E_v = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (13)$$

где v — колебательное квантовое число; могущее принимать значения $0, 1, 2, \dots$

Это уравнение также справедливо только в первом приближении, т. е. для малых значений v . Для больших v амплитуда колебаний настолько значительна, что в формуле (12) необходимо принимать во внимание члены более высоких степеней. Тем самым колебание становится ангармоническим, и выражение (13) должно быть, как мы увидим впоследствии, дополнено еще одним членом.

Рассмотрим еще коротко вращательное движение. При этом в первом приближении пренебрежем колебаниями, считая ядра жестко связанными между собой. Массой электронов мы также можем пренебречь, тем не менее, их движение может оказывать существенное влияние на вращение.

В соответствии с нашим полуклассическим способом рассмотрения, это следует представить себе так: если не учитывать вращения прямой, связывающей ядра, — „молекулярной оси“, то момент силы,



Фиг. 3. Векторная сумма момента количества движения электронов в направлении молекулярной оси Ω и момента количества движения молекулы R , образующая полный момент J (измерено в единицах $\frac{h}{2\pi}$).

действующей на электроны, относительно этой прямой равен нулю, а составляющая момента количества движения электронов в направлении этой оси постоянна.

Согласно квантовой теории, величина этой составляющей момента может быть целой или полуцелой кратной величины $\frac{h}{2\pi}$. В нашем случае она равна $\Omega \cdot \frac{h}{2\pi}$, где Ω принимает целые или полуцелые значения. Если теперь оба ядра вращаются вокруг центра тяжести молекулы, то соответствующий

момент количества движения $R \frac{h}{2\pi}$ перпендикулярен линии, соединяющей ядра. Он складывается векторно с $\Omega \frac{h}{2\pi}$, образуя полный момент $J \frac{h}{2\pi}$ (фиг. 3). J — постоянно по величине и направлению. R и Ω совершают тогда регулярную прецессию вокруг неизменного направления J , подобно оси волчка, подвешенного в центре тяжести. Только при равенстве момента Ω нулю движение молекулы упрощается и сводится к вращению вокруг прямой, перпендикулярной к молекулярной оси. Обозначая через I момент инерции молекулы,

получим следующее классическое выражение для энергии вращения обоих ядер E_r :

$$E_r = \frac{1}{2I} \left(R \frac{h}{2\pi} \right)^2 = \frac{h^2 R^2}{8\pi^2 I} = hcBR^2, \quad (14)$$

где для сокращения положено

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I c}. \quad (15)$$

С другой стороны, из фиг. 3 следует:

$$R^2 = J^2 - \Omega^2.$$

Поэтому (14) принимает вид:

$$E_r = hcB(J^2 - \Omega^2).$$

Квантовая механика частично подтверждает, частично видоизменяет эти результаты. Для энергии вращения получается следующее квантовомеханическое выражение:

$$E_r = hcB \{ J(J+1) - \Omega^2 \}. \quad (16)$$

Ω и J принимают целые значения (0, 1, 2, 3...) при четном числе электронов и полуцелые значения $\left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots\right)$ при нечетном числе электронов в молекуле.

B имеет разные значения для различных электронных состояний, так как зависит от момента инерции и, тем самым, от равновесного расстояния между ядрами, изменяющегося, вообще говоря, с изменением электронного расстояния. В случае необходимости, мы можем отмечать B индексом q . В небольшой степени B зависит и от колебательного и вращательного состояний, так как и они оказывают определенное влияние на среднее расстояние между ядрами.

Мы получаем, наконец, полную энергию молекулы E как сумму электронной энергии $U(r_0) = E_0$, энергии колебаний и энергии вращения:

$$E = E_0 + h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) + hcB[J(J+1) - \Omega^2]. \quad (17)$$

Из этого упрощенного выражения энергии, с помощью некоторых правил отбора, которые мы рассмотрим ниже, можно получить общее строение полосатых спектров.

7. Правила отбора для J и v

Важнейшее правило отбора, распространяющееся как на молекулы, так и на атомы, гласит, что при каждом квантовом переходе квантовое число J может измениться не больше, чем на единицу. Имеются, следовательно, три возможности перехода:

$$\begin{array}{c} J \nearrow J+1 \\ J \leftrightarrow J \\ J \searrow J-1 \end{array} \quad (18)$$

Кроме того, запрещен переход $J=0 \rightarrow J=0$. Это правило справедливо для любых систем (атомы, двух- или многоатомные молекулы).

Правило отбора для колебательного квантового числа гармонического осциллятора, $v \rightarrow v \pm 1$, не распространяется на полосатые спектры, главным образом, по двум причинам. Первая причина состоит в том, что, в общем случае, при переходе в молекуле одновременно изменяются колебательное, вращательное и электронное состояния. А с каждым электронным переходом связано изменение частоты колебаний и равновесного расстояния ядер. Естественно, что на такой переход правило отбора, пригодное для неизменного и неподвижного осциллятора, не распространяется.

Вторая же причина та, что, даже для перехода в молекуле без изменения электронного состояния, правило $v \rightarrow v \pm 1$ пригодно только в первом приближении, так как, с одной стороны, колебания всегда несколько ангармоничны, в то время как правило отбора в точности справедливо только для гармонического осциллятора, и, с другой стороны, электрический момент молекулы изменяется не строго линейно по отношению к изменению расстояния ядер от положения равновесия.

8. Вращательно-колебательные полосы

Частоты излучения молекулы можно определить, составив разность энергий двух уравнений и разделив ее на h (или на $h \cdot c$, если нужно выразить частоты в волновых числах).

При этом нужно различать два случая, в зависимости от того, связан ли переход с электронным переходом или нет. В первом случае разность энергий обоих состояний и, соответственно, излучаемая при переходе частота много больше, чем во втором. Причина этого, как уже было упомянуто, заключается в том, что разница в энергии между двумя электронными состояниями, в общем случае, много больше, чем расстояние между смежными вращательными и колебательными термами. Испускаемые при электронном переходе полосы обыкновенно располагаются в видимой или ультрафиолетовой части спектра. Наоборот, полосы, при испускании которых изменяются только вращательная и колебательная энергии, расположены в инфракрасной части спектра. В этом смысле не вполне правильно различаются видимые и инфракрасные полосы. Правильнее называть их электронными полосами и вращательно-колебательными полосами или, соответственно, вращательными полосами.

В инфракрасных полосах почти всегда имеем дело с колебательными и вращательными переходами в основном электронном состоянии. Обычно они наблюдаются при поглощении у газов и паров при температурах, недостаточных для возбуждения более высоких электронных состояний.

Инфракрасные полосы наблюдаются далеко не у всех молекул. Например, они отсутствуют у симметричных двухатомных молекул H_2 , N_2 , O_2 Действительно, испускание (или поглощение) излучения есть электромагнитный процесс, который может иметь место, только если молекула обладает электрическим моментом, направленным, в случае излучения колебательной энергии, параллельно молекулярной оси.

Когда ядра молекулы колеблются друг относительно друга, происходит периодическое изменение величины этого момента, и при этом происходит излучение, „классическое“

излучение, при котором частота излучаемой электромагнитной радиации соответствует частоте колебания ядер. При вращении молекулы подобным же образом изменяется направление электрического момента, и этому изменению соответствует испускание вращательной линии. Следовательно, вращательные и колебательные полосы могут появляться, только если молекула имеет постоянный электрический момент, т. е. состоит из разнородных атомов. Молекулы, состоящие из одинаковых атомов, вследствие симметрии не обладают подобным моментом, поэтому ни в спектрах испускания, ни в спектрах поглощения они не имеют инфракрасных полос.

При рассмотрении строения вращательно-колебательной полосы мы исходим из выражения (17) для энергии молекулярного состояния. Так как электронное состояние остается неизменным, величины E_0 , ν и B для начального и конечного состояний имеют одно и то же значение. Кроме того, мы можем принять, что $\Omega = 0$, так как это почти всегда имеет место для основного состояния молекул, у которых наблюдаются вращательно-колебательные полосы. Для этих полос справедливо уточненное, по сравнению с (18), правило отбора, запрещающее переходы, при которых J остается постоянным. Действительно, при $\Omega = 0$ R всегда равно J , поэтому проекция электрического момента (имеющего направление молекулярной оси) на ось J исчезает.

Таким образом, полагаем, что $\Omega = 0$. Обозначим квантовые числа колебательного движения для начального и конечного состояний через v' и v'' . Соответствующие значения J (которые при $\Omega = 0$ равны значениям вращательного квантового числа) обозначим J' и J'' . Полная энергия начального и конечного состояний тогда будет иметь вид:

$$\left. \begin{aligned} E' &= E_0 + h\nu \left(v' + \frac{1}{2} \right) + hcBJ'(J' + 1), \\ E'' &= E_0 + h\nu \left(v'' + \frac{1}{2} \right) + hcBJ''(J'' + 1). \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Для частоты перехода между этими термами (выраженной

в волновых числах) получим:

$$\omega = \frac{E' - E''}{hc} = \nu(\nu' - \nu'') + B[J'(J' + 1) - J''(J'' + 1)]. \quad (20)$$

На основании нашего правила отбора, имеем $J'' = J' \pm 1$. При $J'' = J' + 1$ получается ряд частот:

$$\omega = \nu(\nu' - \nu'') - 2B(J' + 1) \quad J' = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (21)$$

А при $J'' = J' - 1$:

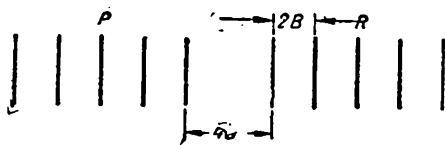
$$\omega = \nu(\nu' - \nu'') + 2BJ' \quad J' = 1, 2, 3, \dots \quad (22)$$

Во втором случае значение $J' = 0$ исключается, так как это соответствовало бы отрицательному значению J'' . Для определенной пары значений ν' и ν'' при различных значениях J' из формул (21) и (22) получаются два ряда линий, совместно образующих вращательно-колебательную полосу. Оба ряда называют „ветвями“. Ряд, частоты которого меньше, чем $\nu(\nu' - \nu'')$, т. е. соответствующий формуле (21), называется Р-ветвью. Ряд, соответствующий формуле (22), называется R-ветвью. Его частоты больше, чем $\nu(\nu' - \nu'')$. В обеих ветвях разность частот $\Delta\nu$ между двумя последовательными линиями равна:

$$\Delta\nu = 2B = \frac{h}{4\pi^2 I \cdot c} \text{ см}^{-1}. \quad (23)$$

Первые линии обеих ветвей отстоят на расстоянии $4B$ друг от друга. На фиг. 4 схематически изображена подобная полоса. Она состоит из непрерывной последовательности равноотстоящих друг от друга линий, из которых выпадает одна — нулевая линия на границе Р- и R-ветвей. Позже, при обсуждении соотношения интенсивностей различных линий, мы увидим, что интенсивность линий, примыкающих к нулевой линии, в обеих ветвях мала. С удалением от нулевой линии она сначала достигает максимума, а затем снова падает. На фиг. 4 это изображено толщиной линий. На фиг. 5 и 6 показаны две экспериментально наблюдавшиеся инфракрасные полосы, в которых изменение интенсивности вращательных линий следует этому правилу.

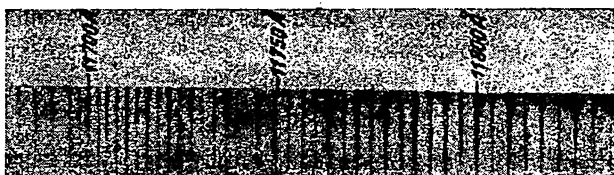
Из формулы (23) следует, что разность частот соседних линий вращательно-колебательной полосы обратно пропорциональна моменту инерции молекулы. Вследствие малых



Фиг. 4. Схематическое изображение вращательно-колебательной полосы в масштабе частот. Полоса соответствует единственному колебательному переходу $\nu' - \nu''$. Толщина штрихов характеризует интенсивность вращательных линий.

моментов инерции линии двухатомных гидридов особенно далеко отстоят друг от друга. Наоборот, линии в полосах тяжелых молекул лежат очень близко друг к другу и, вследствие малой разрешающей силы спектрометров в инфракрасной области спектра, не всегда могут быть раз-

делены. В немногих случаях, когда линии наблюдаются раздельно, можно, с помощью уравнения (23), из разности частот



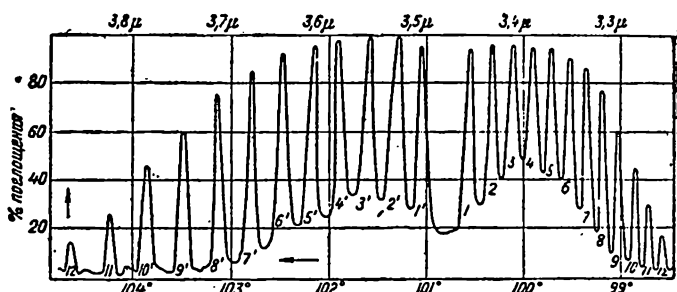
Фиг. 5. Фотографическое изображение инфракрасной вращательно-колебательной полосы в поглощении (по Герцбергу).

довольно точно определить момент инерции, и отсюда — расстояние между ядрами. Например, разность частот двух соседних линий в полосе хлористого водорода (фиг. 6) равна $20,9 \text{ см}^{-1}$. Отсюда получается значение для момента инерции I :

$$I = \frac{h}{4\pi^2 \Delta\nu \cdot c} = 2,6 \cdot 10^{-40}.$$

Если обозначить массу атома водорода m_H , массу атома хлора m_{Cl} , то по правилам механики момент инерции выражается формулой:

$$I = \frac{m_H m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} r^2.$$



Фиг. 6. Кривая поглощения хлористого водорода в инфракрасных лучах.

Масса атома водорода равна $1,66 \cdot 10^{-24}$, масса атома хлора в среднем в 35,5 раза больше. Отсюда:

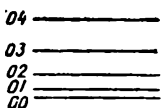
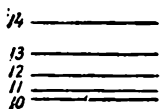
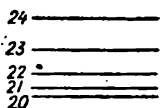
$$I = 1,61 \cdot 10^{-24} \cdot r^2.$$

А подставляя полученное значение I , находим расстояние между ядрами r_0 :

$$r_0 = 1,27 \cdot 10^{-6} \text{ см.}$$

Обычно инфракрасные полосы наблюдаются при поглощении. Поэтому в них имеют место только такие переходы, нижний терм которых лежит вблизи основного состояния. На фиг. 7 приведена общая схема колебательных и вращательных термов молекулы. Каждый терм обозначен двумя цифрами, колебательным и вращательным квантовыми числами v и J . При температуре абсолютного нуля все молекулы находятся в состоянии 00. При комнатной температуре они распределяются, соответственно тепловой энергии kT , по различным вращательным уровням (см. раздел 30). Разность

энергии между высшими колебательными состояниями и основным состоянием в большинстве случаев больше, чем kT ,



так что преобладающая часть молекул находится в основном колебательном состоянии. Поэтому в поглощении появляются только линии, исходящие из основного колебательного состояния, нижний терм которых, следовательно, имеет квантовое число $v''=0$. Наиболее сильная полоса отвечает переходу $v'=1, v''=0$, так называемому основному колебанию. Переходы 2,0 и 3,0 значительно слабее. Кроме этих полос, существует чистая вращательная полоса $v'=v''=0$. Она лежит далеко в глубине инфракрасной области.

Фиг. 7. Схема вращательно-колебательных термов двухатомной молекулы. Первая из двух цифр, которыми обозначен каждый терм, является колебательным квантовым числом v , вторая — вращательным квантовым числом J .

9. Электронные полосы

Когда, кроме вращательного и колебательного состояний, изменяется и электронное состояние, полоса приобретает совершенно другую структуру. Чтобы вычислить расстояние между линиями такой электронной полосы, необходимо снова, с помощью (17), найти разность энергий начального и конечного состояний и разделить ее на hc :

$$\left. \begin{aligned} E' &= E'_0 + hc\nu' \left(v' + \frac{1}{2} \right) + hcB' [J'(J'+1) - \Omega'^2], \\ E'' &= E''_0 + hc\nu'' \left(v'' + \frac{1}{2} \right) + hcB'' [J''(J''+1) - \Omega''^2]. \end{aligned} \right\} (24)$$

Однако в этом случае, вследствие изменения электронного состояния, ν' и B' не равны соответственно ν'' и B'' . Мы получаем поэтому:

$$\omega = A + \nu'v' - \nu''v'' + B'J'(J'+1) - B''J''(J''+1), \quad (25)$$

где только величина

$$A = \frac{1}{hc} (E'_0 - E''_0) + \frac{1}{2} (\nu' - \nu'') + B''\Omega'^2 - B'\Omega''^2 \quad (26)$$

не зависит больше от вращательных и колебательных квантовых чисел и, следовательно, имеет одинаковое значение для всех линий, соответствующих одинаковым электронным переходам. Совокупность этих линий называется системой полос, в то время как часть этих линий, соответствующая определенной паре квантовых чисел $\nu' - \nu''$, называют полосой. Частоты линий отдельных полос можно получить из (25), подставив для ν' и ν'' два определенных значения.

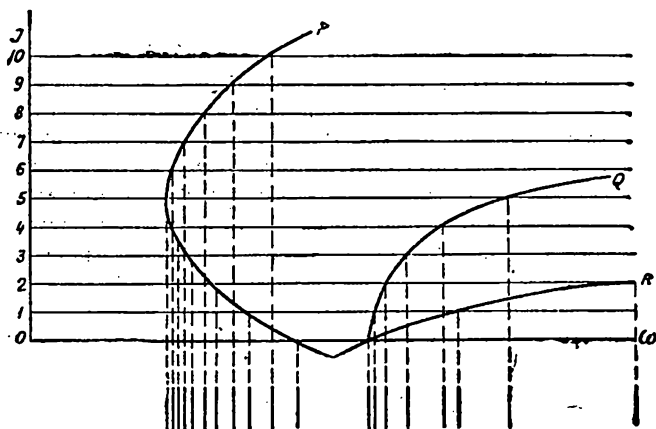
По правилам отбора (18) J'' может принимать значения $J' + 1$, J' и $J' - 1$. Соответственно этому, в общем случае полоса состоит из трех ветвей Р, Q и R. Из (25) частоты линий трех ветвей определяются следующими выражениями:

$$\left. \begin{aligned} \text{Р-ветвь} \quad \omega &= A + \nu'\nu' - \nu''\nu'' + \\ &\quad + (B'' - B')J'^2 - (3B'' - B')J' - 2B'', \\ \text{Q-ветвь} \quad \omega &= A + \nu'\nu' - \nu''\nu'' + \\ &\quad + (B' - B'')J'(J' + 1), \\ \text{R-ветвь} \quad \omega &= A + \nu'\nu' - \nu''\nu'' + \\ &\quad + (B' - B'')J'^2 + J'(B' + B''). \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

При этом необходимо учитывать, что J' и J'' должны быть, по крайней мере, не меньше Ω' и Ω'' . Например, когда $\Omega' = \Omega'' = \Omega$, J' в ветвях Р и Q может принимать значения Ω , $\Omega + 1$, $\Omega + 2$, ..., а в ветви R — только $\Omega + 1$, $\Omega + 2$, ..., так как при $J' = \Omega$ в R-ветви ($J'' = J' - 1$) имели бы для J'' значение $J'' = \Omega - 1$.

На фиг. 8 графически представлены величины частот различных линий полосы, в зависимости от вращательного квантового числа J' . Частоты отложены по оси абсцисс, вращательные квантовые числа — по оси ординат. Три кривые соответствуют трем уравнениям (27) для случая, когда $\Omega' = \Omega'' = 0$ и $B' > B''$. Легко видеть, что полоса резко отделена со стороны малых частот. В этом месте линии сгущаются и образуют так называемую голову (кант) полосы. С ростом частоты расстояние между линиями возрастает;

а их интенсивность постепенно уменьшается. Полоса к фиолетовой части спектра ступеньвается. Когда $B' < B''$, наблюдается обратное явление — полоса ступеньвается в сторону длинных волн, а ее кант находится в коротковолновой части спектра. Как видно из (27), три кривые фиг. 8 являются параболой. На фиг. 9 приведен практический пример.

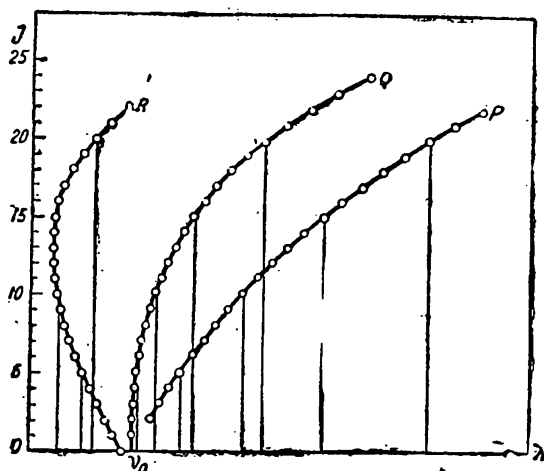


Фиг. 8. Графическое определение положения линий полосы с помощью уравнений (27) (диаграмма Фортра). В качестве абсцисс нанесены частоты ω , в качестве ординат — вращательные квантовые числа J . Показанные параболы соответствуют трем уравнениям. Линии лежат при значениях частот, соответствующих целочисленным J .

Здесь следует указать, что имеется много полос, структура которых отклоняется от этой схемы. Например, часто наблюдаются случаи, когда, вследствие особых соотношений симметрии электронных термов, отсутствует Q-ветвь, как это всегда имеет место в инфракрасных полосах. Часто, когда электронные состояния расщеплены или вырождены, полосы имеют больше трех ветвей.

Случаи, в которых оба электронных терма — простые, т. е. не расщеплены и не вырождены, встречаются срав-

нительно редко. Возьмем в качестве примера полосу гидрида алюминия AlH , для которой $A=44597 \text{ см}^{-1}$, $\nu'=1326$, $\nu''=1625$, $B'=6,37$ и $B''=6,30$. С помощью уравнения (15) мы можем вычислить отсюда моменты инерции для начального и конечного состояний. Получаем $I'=4,33 \cdot 10^{-40}$ и $I''=4,38 \cdot 10^{-40}$. Поскольку массы обоих

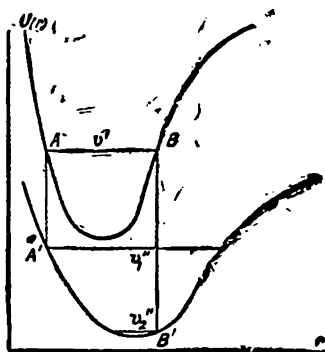


Фиг. 9. Диаграмма Фортра полосы 4241 Å гидрида алюминия по Бенгтсону.

атомов известны, то из этих величин могут быть определены равновесные расстояния для обоих квантовых состояний. Они оказываются равными: $r'_0=1,65 \text{ Å}$ и $r''_0=1,66 \text{ Å}$.

Мы уже указывали, что правило отбора для гармонического осциллятора ($\nu''=\nu' \pm 1$) непригодно даже в первом приближении для электронных полос. На основании установленного Франком и Кондоном принципа можно,

однако, хотя бы приблизительно, оценить относительные интенсивности отдельных полос системы. Для этой цели на фиг. 10 изображена зависимость энергии $U(r)$ от расстояния между ядрами. Верхняя потенциальная кривая соответствует начальному состоянию системы полос, а нижняя кривая — конечному. Допустим, что молекула находится в

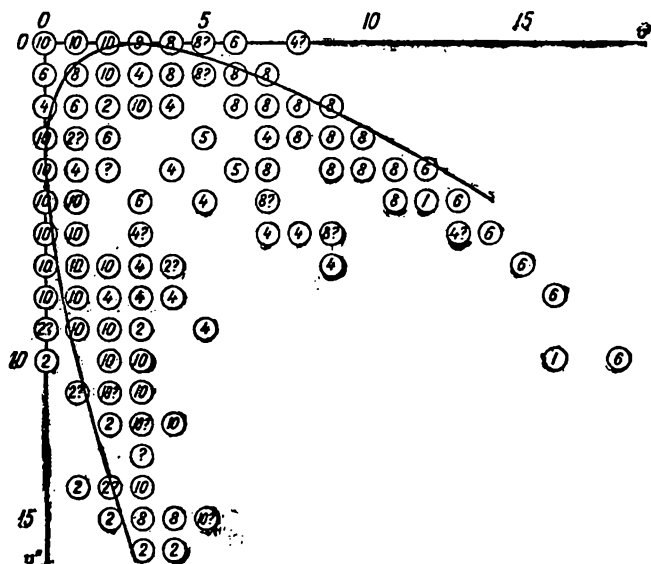


Фиг. 10. Потенциальные кривые $U(r)$ для двух электронных состояний двух-атомной молекулы. Пояснение принципа Франка-Кондона.

верхнем состоянии на уровне AB , которому соответствует квантовое число v' . Расстояние между колеблющимися друг относительно друга атомами меняется от A до B . В этих поворотных пунктах колебания относительная скорость атомов равна нулю. За полупериод колебаний она возрастает до максимума и к достижению следующего поворотного пункта снова падает до нуля. Поэтому не все расстояния равновероятны. Величины, которым соответствует большая относительная скорость, пробегаются быстро. Чаще всего атомы находятся друг от друга на расстоянии A или B . Но когда в определенный момент происходит квантовый переход, вместе с электронным состоянием изменяется и взаимная энергия атомов, которая теперь будет изображаться нижней потенциальной кривой фиг. 10. Переход происходит так быстро, что расстояние между ядрами при этом заметно не изменяется. Чаще всего переходы происходят в точках A и B , так как последние соответствуют наиболее вероятным положениям атомов. Во время электронного перехода кинетическая энергия колебания не может существенно измениться, так что новое колебание начинается также в поворотном пункте, но уже на новой потенциальной кривой.

Когда электронный переход происходит при расстоянии

между ядрами A , молекула переходит на новую потенциальную кривую в точке A' и продолжает колебание с квантовым числом v_1'' . Наоборот, при переходе с точки B



Фиг. 11. Интенсивность полос системы полос молекулы Na_2 (по де Кронигу).

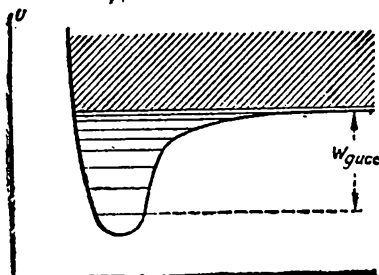
молекула попадает в колебательное состояние B' с квантовым числом v_2'' . Если потенциальные кривые известны, мы можем найти оба значения v_1'' и v_2'' , отвечающие определенному v' , при помощи графического построения, приведенного на фиг. 10. Конечно, из состояния v' , при расстоянии между ядрами в пределах от A до B , могут быть получены и другие колебательные уровни конечного состояния. Как мы видели, это происходит, однако, значительно реже, и соответствующие полосы имеют меньшую интенсивность.

Мы рассмотрим это более подробно на приведенном Кронигом примере (фиг. 11, система полос молекулы Na_2).

По оси абсцисс отложены квантовые числа v' , по оси ординат — квантовые числа v'' . Каждой точке $(v'v'')$ соответствует определенный переход. Интенсивность всех наблюдавшихся полос нанесена в соответствующем месте диаграммы. Точки, соответствующие, по принципу Франка-Кондона, наиболее частым переходам, лежат на кривой — параболе Кондона.

10. Анггармоничность колебаний и диссоциация

Мы уже отмечали, что сила, стремящаяся вернуть ядра в положение равновесия, только в первом приближении



Фиг. 12. Потенциальная кривая двухатомной молекулы с нарисованными колебательными уровнями. Заштрихованная часть соответствует области диссоциации, в которой амплитуда колебаний бесконечна.

пропорциональна их удалению от этого положения. Вследствие этого колебания вокруг положения равновесия могут рассматриваться как гармонические тоже только в первом приближении. Это означает, что формула (13) справедлива только для малых значений квантового числа v . Для больших значений энергии с хорошим приближением может быть представлена квадратичным выражением:

$$E_v = (a \cdot v - bv^2) \cdot h \cdot c \cdot \nu. \quad (28)$$

Для простоты здесь опущен член с $v/2$ — энергия осциллятора для $v=0$ (нулевая энергия).

Анггармоничность колебаний тесно связана с диссоциацией молекулы. Для гармонического осциллятора расстояние между последовательными колебательными термами одинаково. В реальной молекуле, напротив, с ростом квантовых чисел термы располагаются все ближе друг к другу,

пока, наконец, расстояние между ними не становится исчезающе малым. На фиг. 12 это изображено для типичной потенциальной кривой. Горизонтальные прямые соответствуют колебательным уровням. Дискретные термы выше места сгущения отсутствуют. Как видно из фиг. 12, в месте сгущения один из поворотных пунктов колебаний отодвигается в бесконечность, т. е. „амплитуда“ колебаний становится бесконечно большой: молекула диссоциирует. Необходимая для диссоциации энергия равна, следовательно, разности между самым низким колебательным термом и величиной $U(r)$ для $r = \infty$, к которой сходятся термы с возрастанием квантового числа v . По Франку, энергия диссоциации может быть поэтому определена с помощью полосатого спектра, если из распределения колебательных термов основного электронного состояния удастся найти положение места схождения.

Если последовательность колебательных термов молекулы может быть представлена квадратичной формулой (28) и для больших значений v , то приближенное выражение для расстояния между соседними термами получается дифференцированием E_v по v :

$$\Delta E_v = hc(a - 2bv)v.$$

В месте сходимости, в котором происходит диссоциация, $\Delta E_v = 0$ и отсюда $v = a/2b$. Подставляя это выражение в (28), получаем значение энергии диссоциации:

$$W_{\text{дисс.}} = hc \frac{a}{4b}. \quad (29)$$

Конечно, эта формула является только грубым приближением, так как для очень больших v уравнение (28) теряет свою применимость.

Очень надежные результаты получаются, если известны высшие колебательные термы и возможно непосредственно определить место их сходимости.

Этим путем для молекулы водорода определено:

$W_{\text{дисс.}} = 4,34$ eV, в то время как из (29) с $a = 4247$ и $b = 114,4$ для $W_{\text{дисс.}}$ следует значение 4,86 eV. Это

отклонение объясняется ограниченной применимостью уравнения (28).

Во многих случаях этот метод неприменим, так как известно слишком мало колебательных термов основного состояния. В этих случаях можно исходить из более высоких электронных состояний, если для них известно больше термов. Например, для молекулы водорода из наблюдений поглощения достаточно точно известна общая точка сходимости двух возбужденных электронных состояний. Она лежит приблизительно при $118\,000\text{ см}^{-1}$, что соответствует $14,6$, считая от основного состояния. При диссоциации в этих электронных состояниях молекула распадается на возбужденный и невозбужденный атом. Энергия возбужденного атома составляет $\frac{3}{4}$ единицы Ридберга $= 10,2\text{ eV}$, которые должны быть вычтены из наблюдаемой энергии диссоциации. Энергия, необходимая для расщепления молекулы водорода на два невозбужденных атома, составляет, таким образом, $14,6 - 10,2 = 4,4\text{ eV}$, что согласуется с вышеприведенным значением.

В качестве другого примера рассмотрим молекулу хлора Cl_2 . Спектр поглощения его хорошо известен. Колебательные полосы сходятся при длине волны 4785 Å , что соответствует $2,58\text{ eV}$. Известно, однако, что один из двух образующихся атомов находится в $^2P_{1/2}$ -состоянии, лежащем на $0,11\text{ eV}$ выше основного состояния. Энергия, необходимая для диссоциации молекулы хлора на два невозбужденных атома, равна, следовательно, не $2,58$, а только $2,58 - 0,11 = 2,47\text{ eV}$. В хорошем соответствии с этим находится химическое значение — 57 кал .

Диссоциация может быть вызвана различными причинами: постепенным возрастанием колебательной энергии при столкновении с другими молекулами, поглощением светового кванта или электронным ударом. В обоих последних случаях имеются различные возможности. Если молекула переходит непосредственно в терм отталкивания (потенциальные кривые типа c , фиг. 2), то она диссоциирует немедленно, так как атомы в этом электронном состоянии отталкиваются при любом расстоянии между ними. Но даже если возбуж-

дение привело к стабильному состоянию (потенциальные кривые с минимумом типа a , b или d , фиг. 2), молекула все же может распасться. Это произойдет, например, если молекула при излучении перейдет в состояние отталкивания или достигнет другого стабильного состояния с колебательной энергией, превосходящей границу диссоциации.

11. Преддиссоциация

Коснемся коротко явления преддиссоциации, впервые наблюдавшегося на полосатых спектрах S_2 Генри и теоретически объясненного Бонхоффером и Фаркасом. На фиг. 13 изображены дискретные колебательные уровни двух электронных состояний a и b , к которым в области больших энергий примыкают сплошные спектры уровней энергии диссоциировавших молекул (заштрихованные области).

Пусть молекула находится в электронном состоянии b , колебательные термы которого расположены частично под границей диссоциации a (0, 1, 2), а частично над ней (3, 4, 5...). Термам 0, 1, 2 состояния b фиг. 13 в общем случае не соответствуют собственные значения равной энергии электронного состояния a , так что между ними, вообще говоря, нет никакого взаимодействия. (Если случайно два дискретных терма обеих систем имеют одинаковую энергию, они рассматриваются как возмущенные, но это возмущение приводит снова к двум дискретным термам.)

Другие условия существуют для колебательных термов 3, 4, 5... электронного состояния b , энергия которых заходит в сплошной спектр a . Для этих термов существует возможность самопроизвольного перехода без излучения в



Фиг. 13. Колебательные уровни двух электронных состояний, a и b ; двухатомной молекулы для пояснения преддиссоциации. Заштрихованные поверхности изображают диссоциационные континуумы.

эту область сплошного спектра, т. е. в состоянии, в котором молекула диссоциирована. Переходы из колебательных состояний 3, 4, 5 возможны не только с излучением, но и описанным выше способом. Поэтому среднее время их жизни мало; и им соответствуют линии не резкие, а расплывчатые, так называемые диффузные. Крониг показал, что порядок величины наблюдающегося расширения линий совпадает с вычисленным на основании приведенных рассуждений.

12. Отклонения от свойств жесткого ротатора

Подобно тому, как энергия колебаний может быть только в первом приближении вычислена по формулам гармонического осциллятора, модель жесткого ротатора не дает полного представления о явлениях при вращении молекул. Уже согласно классическим представлениям, расстояние между ядрами, а следовательно, и момент инерции молекулы увеличиваются под действием центробежной силы, возникающей при быстром вращении. Колебательное движение тоже действует на вращение, так как с ростом квантового колебательного числа, вследствие асимметричности потенциальной кривой, возрастает среднее расстояние между ядрами. Поэтому величина момента инерции, а следовательно, и расстояние между вращательными линиями зависят и от колебательного состояния.

Кроме этих отклонений, возрастающих равномерно с ростом колебательных и вращательных квантовых чисел, имеются еще и нерегулярные возмущения отдельных вращательных термов. Возмущения эти проявляются в том, что отдельные линии полосы лежат не в местах, определяемых интерполяцией между соседними линиями, а оказываются более или менее сильно сдвинутыми. Причина этого заключается в случайном совпадении одного из соответствующих термов с каким-либо вращательным термом другого электронного состояния. Это происходит нередко при наличии большого числа уровней энергии молекулы. Как известно из теории возмущений, такие термы воздействуют друг на друга и расщепляются так, что линии сдвигаются.

Эти возмущения часто оказываются весьма полезными для анализа полосатых спектров, так как линии, имеющие общий возмущенный терм, можно легко определить по однородности возмущения.

13. Электронные термы

До сих пор мы не занимались детально вопросом о структуре электронных состояний, но предполагали все время, что разницы в их энергии велики по сравнению с колебательными и вращательными термами. Однако это не всегда имеет место, особенно в тех случаях, когда электронные состояния многократно вырождены. Поэтому электронные термы мы рассмотрим теперь несколько подробнее.

Электронные термы молекулы могут быть подразделены согласно тем же принципам, что и термы атомов. В частности, различают так же, как и там, термы различных мультиплетностей, в соответствии с возможностями расположения электронного спина. Электроны молекулы связаны друг с другом своими спинами. Так же, как и для атомов, эта связь основывается не на магнитном взаимодействии моментов спинов, а, в основном, на явлениях резонанса электрического происхождения. В общем случае и для молекулы достаточно рассматривать наиболее слабо связанные валентные электроны, так как суммарный спин замкнутых орбит равен нулю.

Спины валентных электронов располагаются относительно друг друга параллельно или антипараллельно; в сумме они дают результирующий спин S . При четном числе атомов в молекуле результирующий спин равен целому кратному $h/2\pi$, а при нечетном — полуцелому. Максимально возможная мультиплетность терма равна $2S + 1$, соответственно числу возможных расположений S по отношению к определенному направлению.

Классификация термов по величине результирующей L орбитальных моментов всех электронов не может быть непосредственно перенесена с атомных на молекулярные спектры, так как результирующие орбитальных моментов явля-

ются интегралами движения только в центральном поле, а в молекулах поля не обладают центральной симметрией, так как всегда имеется несколько силовых центров. Если пренебречь вращением всей молекулы, то для двухатомных молекул сохраняется центральная симметрия, по крайней мере в плоскости, перпендикулярной линии, соединяющей ядра. Поэтому для этих молекул проекция момента на молекулярную ось приближенно является интегралом движения. Она является квантованной величиной и, измеренная в единицах $\hbar/2\pi$, может принимать только целые значения Λ . Электронный терм молекулы обозначается как Σ -, Π - или Δ -... терм, если Λ равно 0, 1 или 2... К каждому такому символу вида терма так же, как и для атомов, вверху слева приписывается индекс, показывающий мультиплетность терма. Например, $^3\Pi$ — триплетный терм (результатирующий спин $S = 1$) с $\Lambda = 1$.

Σ -термы ($\Lambda = 0$) отличаются от других ($\Lambda > 0$) тем, что они „простые“. Если изменить направление движения электрона вокруг оси, а следовательно, и знак момента, то мы получим во всех случаях, кроме $\Lambda = 0$, новое состояние, имеющее, однако, то же собственное значение, т. е. ту же энергию, так что Π -, Δ -... состояния являются, следовательно, „двойными“, или „дважды вырожденными“. Только для $\Lambda = 0$ (Σ -терм) при этом получается то же состояние и, соответственно, та же собственная функция. Таким образом, Σ -термы являются простыми.

14. Квантовомеханическое исследование электронных термов

Рассмотрим сначала одноэлектронную систему. Другие электроны должны либо совершенно отсутствовать, как для молекулярного иона водорода H_2^+ , либо схематически учитываться аксиально симметричным дополнительным членом в поле ядер. Мы идем, следовательно, по тому же пути что и в атомной теории при исследовании спектров щелочных металлов. Влияние электронных оболочек на валентный электрон рассматривается просто как экранирование заряда:

ядра, которое, не нарушая шаровой симметрии поля, ведет к отступлению от закона Кулона. Мы пренебрегаем вращением и колебаниями ядер, т. е. считаем, что они находятся в состоянии покоя.

Примем прямую, соединяющую ядра, за ось z . Вместо декартовых координат x, y, z введем систему цилиндрических координат z, ρ (расстояние от оси z) и φ (азимут в плоскости, перпендикулярной к оси z). При пренебрежении спином уравнение Шредингера гласит:

$$W\psi = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \Delta\psi + V\psi. \quad (30)$$

Δ — оператор Лапласа — в цилиндрических координатах имеет вид:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (31)$$

V — электрический потенциал, по нашим предположениям, аксиально симметричен и поэтому независим от φ , т. е. $V = V(z, \rho)$. Окончательно уравнение Шредингера принимает вид:

$$W\psi = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \psi}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right) + V(z, \rho) \psi. \quad (32)$$

Легко видеть, что переменные z и ρ отделяются от φ подстановкой

$$\psi = \chi(z, \rho) \Phi(\varphi). \quad (33)$$

Подстановка в (32) дает для χ и Φ два уравнения:

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + \Lambda^2 \Phi = 0, \quad (34)$$

$$W\chi = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 \chi}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \chi}{\partial \rho} - \frac{\Lambda^2}{\rho^2} \chi \right) + V\chi, \quad (35)$$

где Λ — постоянная.

Уравнение (34) имеет два решения:

$$e^{i\Lambda\varphi}, e^{-i\Lambda\varphi}. \quad (36)$$

Очевидно, они должны быть периодическими функциями с периодом 2π .

Из этого следует, что Λ может принимать только действительные целые значения:

$$\Lambda = 0, 1, 2, \dots$$

Λ в единицах $\hbar/2\pi$ — величина орбитального момента электрона относительно молекулярной оси.

Так что собственная функция (33) имеет вид:

$$\phi = \chi \cdot e^{\pm i\Lambda\varphi}, \quad (37)$$

где χ — интеграл уравнения (35). χ и собственное значение W из (35) зависят от Λ .

Из (37) непосредственно вытекает доказательство утверждения предыдущего раздела о том, что Π -, Δ -, ... состояния — двойные, а Σ — простые. Действительно, для $\Lambda \neq 0$ формула (37) дает две вырожденные собственные функции, соответствующие обоим знакам Λ , в то время как для $\Lambda = 0$ имеется только одно решение $\phi = \chi$.

15. Влияние спина

Исследуем теперь влияние спина, ограничиваясь при этом только качественным рассмотрением и используя теорию Паули вместо теории Дирака.

При учете спина, вследствие двоякой возможности его ориентации, все термы молекул удваивают свою степень вырождения, т. е. считавшиеся до сих пор простыми Σ -термы являются теперь двойными, Π -, Δ -, ... термы — четырьмя вырожденными. Исследуем теперь в первом приближении возмущение вследствие взаимодействия между спином и орбитальным движением. Оно возникает благодаря тому, что образующееся при движении электрона в электрическом поле виртуальное магнитное поле воздействует обратно на собственный момент электрона. Выражение для

взаимодействия (с учетом томасовского множителя $\frac{1}{2}$) — такое же, как и для атома:

$$H = \frac{eh}{8\pi m^2 c^2} ([E \cdot p] \cdot \sigma), \quad (38)$$

где E — электрическое поле, p — импульс электрона, которому соответствует оператор:

$$p = \frac{h}{2\pi i} \text{grad}, \quad (39)$$

и σ — вектор Паули, компонентами которого являются операторы:

$$\sigma_x = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}; \quad \sigma_y = \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix}; \quad \sigma_z = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}. \quad (40)$$

По теории Паули, каждая собственная функция представляется парой функций только от пространственных координат, на которые операторы (40) влияют как линейные подстановки. Можно показать, что скалярное произведение в энергии возмущения (38) сводится к произведению z -компонент, так как компоненты x и y в первом приближении не приводят к возмущению. Функция возмущения имеет, следовательно, форму:

$$H = \frac{eh}{8\pi m^2 c^2} (E_x p_y - E_y p_x) \sigma_z. \quad (41)$$

Вследствие аксиальной симметрии вектор E лежит в плоскости меридиана, поэтому мы можем написать:

$$E_x p_y - E_y p_x = E_\varphi p_\varphi = \frac{h}{2\pi i} \frac{1}{\rho} E_\varphi \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (42)$$

¹ Множитель $\frac{1}{2}$ необходим, чтобы учесть релятивистскую поправку, поскольку фактически вывод этой формулы производился в системе координат, связанной с электроном. Укажем также, что, независимо от Томаса, вывод этой формулы дал Я. А. Френкель. (Прим. ред.)

$E_p = -\frac{\partial v}{\partial \rho}$ — компонента электрического поля в направлении ρ ; оператор $p_\varphi = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi}$ соответствует перпендикулярной к z и ρ составляющей величины импульса. В качестве невозмущенной собственной функции выбираем следующие пары функций:

$$\begin{vmatrix} \chi e^{i\Delta\varphi} \\ 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 0 \\ \chi e^{i\Delta\varphi} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \chi e^{-i\Delta\varphi} \\ 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 0 \\ \chi e^{-i\Delta\varphi} \end{vmatrix}. \quad (43)$$

При $\Lambda = 0$ они, конечно, попарно идентичны.

Из (40) и (42) следует, что четыре невозмущенные собственные функции (43) при применении оператора (41) преобразуются в

$$\begin{aligned} & \frac{e\hbar^2\Lambda E_p}{16\pi^2 m^2 c^2 \rho} \begin{vmatrix} \chi e^{i\Delta\varphi} \\ 0 \end{vmatrix}; & -\frac{e\hbar^2\Lambda E_p}{16\pi^2 m^2 c^2 \rho} \begin{vmatrix} 0 \\ \chi e^{i\Delta\varphi} \end{vmatrix}; \\ & -\frac{e\hbar^2\Lambda E_p}{16\pi^2 m^2 c^2 \rho} \begin{vmatrix} \chi e^{-i\Delta\varphi} \\ 0 \end{vmatrix}; & \frac{e\hbar^2\Lambda E_p}{16\pi^2 m^2 c^2 \rho} \begin{vmatrix} 0 \\ \chi e^{-i\Delta\varphi} \end{vmatrix}. \end{aligned} \quad (44)$$

Теперь легко может быть образована часть матрицы возмущения, соответствующая четырем вырожденным собственным функциям (43). В (44) Λ входит в качестве множителя, поэтому при $\Lambda = 0$ матричные элементы (44) равны нулю, т. е. в Σ -термах возмущение электронного терма спином, в первом приближении, равно нулю.

Для $\Lambda > 0$ получается следующая матрица возмущения:

$$\frac{e\hbar^2\Lambda}{16\pi^2 m^2 c^2} \int \frac{E_p}{\rho} |\chi|^2 d\tau \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

Поскольку это диагональная матрица, то возмущения собственных значений четырех собственных функций (43) представляются непосредственно диагональными элементами:

$$\Delta W = \pm \frac{e\hbar^2\Lambda}{16\pi^2 m^2 c^2} \int \frac{E_p}{\rho} |\chi|^2 d\tau. \quad (45)$$

Положительный знак относится к первой и четвертой; отрицательный — ко второй и третьей из собственных функций (43).

Таким образом, видим, что при одном валентном электроном Π -, Δ -, ... термы расщепляются на два, в соответствии с двумя знаками (45). Каждый из этих двух термов дважды вырожден.

Эти результаты легко подтверждаются с помощью наглядного представления. Взаимодействие между спином и орбитальным движением при одном валентном электроном может быть представлено как связь между спином и орбитальным моментом. Так как в двухатомной молекуле орбитальный момент Λ имеет направление молекулярной оси, то для спина имеются только две возможности. Он устанавливается параллельно или антипараллельно к Λ . Образуются два терма (дублетная система), суммарный момент которых Ω равен:

$$\Omega = \Lambda \pm \frac{1}{2}$$

Каждый из этих двух термов дважды вырожден, так как изменение направления вращения, и тем самым направления Λ и спина, приводит к другому состоянию с той же энергией. Исключение представляют только Σ -термы с $\Lambda = 0$, так как при отсутствии орбитального момента нет никакого преимущественного направления для установления спина и связь между спином и орбитальным движением исчезает. Поэтому Σ -термы не обнаруживают расщепления за счет спина.

Для различения термов к символам ${}^2\Sigma$, ${}^2\Pi$, ${}^2\Delta$, ..., характеризующим род терма и его мультиплетность, справа внизу приписывают в качестве дополнительного индекса величину Ω , например:

$${}^2\Sigma_{1/2}, {}^2\Pi_{1/2}, {}^2\Pi_{3/2}, {}^2\Delta_{3/2}, {}^2\Delta_{5/2}.$$

Все эти термы дважды вырождены.

16. Молекулы с несколькими валентными электронами

Эти рассуждения легко могут быть перенесены на молекулы с несколькими валентными электронами. Мы ограничимся качественными рассуждениями и рассмотрим для простоты случай двух электронов. Пренебрегая сначала спином, мы найдем так же, как в разделе 14, что компонента Λ орбитального момента в направлении оси может принимать только целые значения 0, 1, 2, ... (Σ -, Π -, Δ -, ... термы). Как и для всех систем с двумя электронами, в зависимости от их поведения при обмене электронными координатами, различают симметричные и антисимметричные термы.

Согласно принципу Паули, полные собственные функции (включая спиновую часть) должны быть антисимметричными по отношению к перестановке электронов. Поэтому симметричным по отношению к пространственным координатам неполным собственным функциям соответствуют антисимметричные спиновые собственные функции и наоборот. В симметричном состоянии спины, таким образом, антипараллельны (суммарный спин $S=0$), а в антисимметричном, наоборот, параллельны (суммарный спин $S=1$). Первому случаю соответствуют синглетные термы ($2S+1=1$), второму — триплетные термы ($2S+1=3$).

Для синглетных термов сумма спинов равна нулю; поэтому было бы бессмысленным говорить об установлении спина в направлении орбитального момента. Для триплетных термов (суммарный спин $S=1$) имеется различие между Σ - и Π -, Δ -, ... состояниями. В первом случае, в первом приближении также нет связи между спином и орбитальным движением, так как орбитальный момент Δ отсутствует. В Π -, Δ -, ... состояниях, напротив, действует связь между спином и орбитальным движением. Компонента вектора спина в направлении Λ , т. е. в направлении молекулярной оси, может иметь значения: -1 , 0 или $+1$. В соответствии с этим

имеются три терма с

$$\Omega = \begin{cases} \Lambda + 1 \\ \Lambda \\ \Lambda - 1. \end{cases}$$

Синглетные термы обозначаются следующим образом:

$$^1\Sigma_0, \quad ^1\Pi_1, \quad ^1\Delta_2, \quad \dots,$$

причем индекс справа внизу снова показывает величину полного момента Ω в направлении молекулярной оси. Поскольку $S=0$, то последний в этом случае совпадает с Λ . Аналогично, триплетные термы обозначаются символами:

$$^3\Sigma_1, \quad ^3\Pi_2, \quad ^3\Pi_1, \quad ^3\Pi_0, \quad ^3\Delta_3, \quad ^3\Delta_2, \quad ^3\Delta_1.$$

Таким же образом в молекулах с числом электронов, большим двух, суммарный спин S и орбитальный момент Λ складываются в полный момент Ω , который может принимать значения:

$$\Lambda + S, \Lambda + S - 1, \dots, \Lambda - S.$$

И здесь в Σ -термах в первом приближении нет связи между спином и орбитальным движением.

Как и для атомов, величина мультиплетного расщепления сильно возрастает с ростом порядкового номера ядер. В общем случае для молекул оно имеет тот же порядок величины, что и для составляющих молекулу атомов.

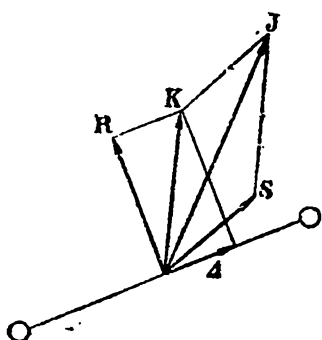
17. Случай связи по Гунду

При анализе электронных термов до сих пор мы считали направление молекулярной оси постоянным и, следовательно, не учитывали вращения молекул. Однако вращение оказывает значительное влияние на связь между спином и орбитальным моментом электронов. Поэтому необходимо различать два крайних случая, которые, по Гунду, обозначаются как случаи связи a и b .

Случай *а*. Энергия связи между спином и орбитальным моментом велика по сравнению с разностью энергий вращательных термов.

Случай *б*. Энергия связи мала по сравнению с разностью энергий вращательных термов.

Для легких молекул обычно имеет место случай *б*; действительно, слабое мультиплетное расщепление показывает, что энергия связи между спином и орбитальным движением



Фиг. 14. Полный момент J как векторная сумма $K = R + A$ и S (случай связи *б* по Гунду).

электронов мала, а расстояние между вращательными термами, вследствие малых моментов инерции, велико. Наоборот, для тяжелых молекул чаще всего имеет место случай *а*. Исключением являются Σ -термы, у которых в первом приближении отсутствует какая бы то ни было связь между спином и орбитальным моментом.

Для одного и того же электронного состояния возможен также непрерывный переход от случая *а* к случаю *б*.

Действительно, с возрастанием вращательного квантового числа R растет и расстояние между вращательными термами. Энергия связи между спином и орбитальным моментом может быть больше расстояний между вращательными термами для малых R (случай *а*) и, наоборот, меньше для больших R (случай *б*).

В случае *а* спин устанавливается параллельно молекулярной оси и образует с составляющей A орбитального момента суммарный момент Q . Последний складывается векторно с моментом вращения ядра R , согласно схеме фиг. 3, и образует полный момент молекулы J .

Случай *б* имеет место тогда, когда взаимодействие между спином и орбитальным моментом так мало, что R и A сначала складываются в целочисленную результирующую K (фиг. 14),

затем уже последняя складывается со спином S в полный момент молекулы J , так что J , в зависимости от величины S , принимает только целые или полуцелые значения.

На основании полуклассических соображений можно сделать заключения относительно расположения вращательных термов в случае b . Вращательная энергия E_r равна:

$$E_r = chBR^2.$$

С другой стороны, из фиг. 14 следует, что

$$R^2 = K^2 - \Lambda^2,$$

и потому:

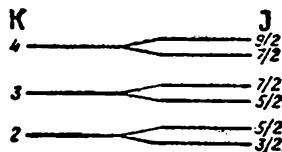
$$E_r = chBK^2 - ch\Lambda^2.$$

Более точный квантовомеханический расчет дает:

$$E_r = chBK(K+1) - ch\Lambda^2. \quad (46)$$

В первом приближении положение вращательных термов определяется квантовым числом K , а не J . Как следует из фиг. 14, всегда $K \geq \Lambda$ и равна Λ , $\Lambda+1$, $\Lambda+2$, ...

Каждому значению K , соответственно различным возможностям ориентации S , сопоставляются различные значения полного момента J , лежащие между $K+S$ и $|K-S|$, причем, при отсутствии всякой связи между спином и

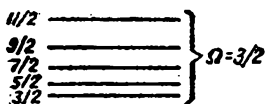
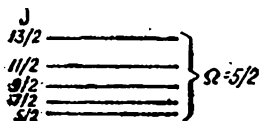


Фиг. 15. Положение вращательных термов в случае связи b для $\Lambda=2$ и $S=1/2$.

электронным движением, этим значениям принадлежит одинаковая величина энергии. Однако в действительности всегда существует слабая связь, поэтому термы с одинаковым K расщепляются на несколько отдельных термов с различным J . (Расщепление основано на том, что, в зависимости от величины J , проекция S на молекулярную ось, а следовательно, и энергия связи между Λ и S имеют различные значения.) На фиг. 15 схематически представлено положение вращательных термов в случае b при $\Lambda=2$, $S=1/2$.

K имеет значения 2, 3, 4 ..., и каждому значению K соответствует вращательный терм, который при $S = 1/2$ расщепляется в дублет $J = K \pm 1/2$.

Соответствующие соотношения при α -связи представлены на фиг. 16 (для $\Lambda = 2$ и $S = 1/2$). Вследствие сильной связи между спином S и орбитальным моментом Λ последние образуют прежде всего результирующую Ω , которая в нашем случае также имеет значения $2 \pm 1/2$. Каждому Ω принадлежит свой ряд вращательных термов с $J \geq \Omega$.



Фиг. 16. Положение вращательных термов в случае связи α для $\Lambda = 2$ и $S = 1/2$.

Кроме этих двух случаев, имеются три других случая связи, о которых мы здесь только упомянем.

Случай c . В некоторых случаях связь между суммарным орбитальным моментом L и спином S так сильна, что S и L сами образуют результирующую J_a со значениями, лежащими между $S + L$ и $|S - L|$. Проекция ее Ω на молекулярную ось принимает роль Λ и образует с моментом вращения ядра R полный момент J .

Случай d . Сильная связь между вращением молекулы и электронным движением, т. е. между R и L соответственно S ; средней силы связь между L и молекулярной осью; слабая связь между L и S .

Случай e . Подобен случаю d , с той разницей, что L сильнее связан с S , чем с молекулярной осью.

18. Λ -удвоение

Мы упоминали, что электронные термы с $\Lambda \neq 0$, в том числе и синглетные термы, дважды вырождены, так как при изменении электронного движения вокруг молекулярной оси на обратное образуется новое состояние с тем же собственным значением, т. е. с той же энергией. Если пренебречь вращением молекулы, т. е. если считать молеку-

лярную ось неподвижной, то имеет место полное вырождение. Но под влиянием вращательного движения термы расщепляются на два отдельных терма (Λ -удвоение).

В синглетных термах и в рядах термов с b -связью, у которых спин может ориентироваться независимо от молекулярной оси, расщепление быстро возрастает с ростом J . Для Π -термов, например, расщепление пропорционально $J(J+1)$ и соответственно, в случае связи b , пропорционально $K(K+1)$. Множитель пропорциональности имеет величину порядка

$$\frac{B^2}{\nu},$$

где ν — электронная частота, а B — константа вращения (15). Поэтому этот эффект особенно заметен у молекул с небольшим моментом инерции. Он изучался наиболее детально на полосах гидридов. Для Δ -термов расщепление значительно меньше, и его до сих пор не наблюдали, несмотря на то, что с ростом J оно должно было бы возрасти еще быстрее, чем у Π -термов.

Для $S \neq 0$ и при a -связи соотношения сложнее. Однако и для этого случая теория возмущений дает формулы расщепления, находящиеся в соответствии с результатами экспериментов (Мэлликен).

При $S \neq 0$, Σ -термы, имеющие всегда связь b , также обнаруживают расщепление, основанное на взаимодействии между спином и вращением молекулы. По расчетам Ван Флека, при $S = 1/2$ оно пропорционально $K + 1/2$.

19. Сопоставление молекулярных термов с атомными термами

Между электронными термами двухатомной молекулы и термами соответствующих атомов имеются, как впервые показал Гунд, взаимозависимости, позволяющие в некоторых случаях определять приблизительное положение молекулярных термов по положению соответствующих атомных термов.

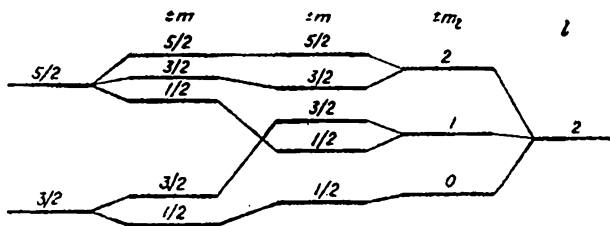
Это сопоставление производится следующим образом: расстояние между ядрами адиабатически произвольно варьируется, причем, с одной стороны, следуют до объединения ядер ($r=0$), с другой — доводят до их полного разъединения ($r=\infty$). Если обозначить через Z и Z' порядковые номера обоих ядер, то из молекулы образуется в одном случае атом с порядковым номером $Z+Z'$, а в другом — два отдельных атома или иона с зарядами ядер Z и Z' . Таким образом, определенный электронный терм молекулы переходит в одном случае в терм атома $[Z+Z']$, а в другом — в терм, равный сумме двух отдельных термов разделенных атомов или ионов $[Z]$ и $[Z']$. Между этой суммой и термом $[Z+Z']$ должен быть возможен непрерывный переход, ведущий через электронные термы молекулы и позволяющий относить их к термам атома $[Z+Z']$.

Мы покажем сначала, что это сопоставление дает возможность (часто, впрочем, практически неосуществимую) описывать состояние отдельного электрона в молекуле точно так же, как и в атоме, определенными квантовыми числами (n, l, λ, \dots). (Как и для атомов, квантовые числа отдельных электронов обозначаются малыми буквами, а квантовые числа электронных оболочек — большими.) Мы пренебрегаем сначала спином и учитываем влияние остальных электронов введением соответствующего экранирующего потенциала, так что поле, в котором движется электрон, может рассматриваться как аксиально симметричное. Тогда, как указывалось раньше, проекция импульса орбитального момента электрона l на молекулярную ось постоянна. Она имеет значение

$$\lambda = \frac{h}{2\pi},$$

$\lambda (\pm 0, 1, 2 \dots)$ является одним из квантовых чисел нашего электрона. Если оба ядра сближаются, то при их объединении состояние молекулы непрерывно переходит в состояние атома $[Z+Z']$ с квантовыми числами n и l (главное квантовое число и азимутальное квантовое число). Оба эти квантовые числа мы припишем нашему электрону и в молекуле. Таким образом, в нашем распоряжении

имеются три квантовых числа (n, l, λ), с помощью которых мы можем определять состояние нашего электрона. Значения l или λ , равные 0, 1, 2 ..., мы обозначим буквами s, p, d , или, соответственно, $\sigma, \pi, \delta, \dots$. Символ $3d\pi$, например, обозначает электрон, у которого аксиальная составляющая λ импульса орбитального момента равна 1, переходящей при адиабатическом соединении ядер в $3d$ -электрон ($n=3, l=2$) атома $[Z+Z']$. Все эти термы (за исключением соответствующего $\lambda=0$) и без учета спинного расщепления — двойные. Учет спина еще раз удваивает каждый из них, так что окончательно σ -состояния становятся двойными, а остальные — четырехкратными.



Фиг. 17. Связь между термами молекулы с одним валентным электроном и термами атома, получающегося в результате объединения обоих ядер. Средняя часть фигуры — молекулярные термы, левая часть — сильно дублетное расщепление атома, правая часть — пренебрежимо малое дублетное расщепление атома.

Исследуем теперь зависимость между термами атома $[Z+Z']$ и термами молекулы, спином которой пренебречь нельзя. Для упрощения рассмотрим случай, когда выделяют только один оптический электрон, а влияние остальных электронов учитывается введением экранирующего потенциала.

До тех пор, пока ядра объединены, состояние электрона определяется величинами его квантовых чисел n, l и j (внутреннее квантовое число $= l \pm 1/2$). Вследствие двух значений j в атоме $[Z+Z']$ имеет место дублетное расщепление (левая сторона фиг. 17). Ориентировка j в от-

ношении преимущественного направления или его проекция на это направление будет определяться четвертым квантовым числом m (магнитное квантовое число $= j, j-1, j-2, \dots -j$). Пока отсутствует возмущение, это число не влияет на энергию состояния. Поэтому вначале все термы $(2j+1)$ -кратно вырождены. Когда ядра постепенно удаляются одно от другого, это вырождение частично снимается, и возникают $j+1/2$ различных термов. Так как энергия расщепления не зависит от знака магнитного квантового числа m , то каждый из термов еще дважды вырожден, т. е. состоит из двух отдельных термов, различающихся только знаком m . Расщепление увеличивается с ростом расстояния между ядрами и становится, наконец, больше, чем дублетное расщепление исходного атома (средняя часть фиг. 17).

Если, с другой стороны, с самого начала пренебречь дублетным расстоянием атома $[Z+Z']$ по сравнению с этим расщеплением (правая часть фиг. 17), то положение термов при разделенных ядрах может быть оценено следующим образом: так как связь между спином и орбитальным моментом l мала, то результирующей j образуется, а l ориентируется по отношению к молекулярной оси так, что его проекция λ на последнюю определяет расщепление $\lambda = \pm l, \pm(l-1), \dots, \pm 1, 0$. (λ соответствует квантовому числу m , атомной теории.) Поскольку расщепление не зависит от знака λ , то образуется $l+1$ различных термов. Параллельное или антипараллельное расположение спина по отношению к λ , т. е. к молекулярной оси, расщепляет эти термы в дублеты. Простыми остаются только Σ -термы с $\lambda=0$.

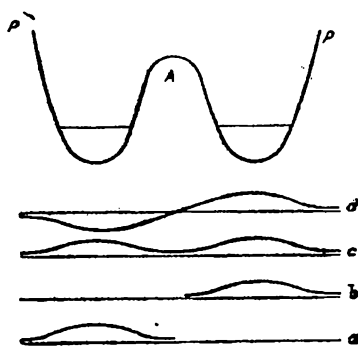
На фиг. 17 представлены эти соотношения для валентного электрона с $l=2$. В первом случае (сильное взаимодействие между спином и орбитальным моментом l) при очень малом расстоянии между ядрами существуют только два терма ($j=5/2, 3/2$ — левая часть фигуры). С ростом расстояния между ядрами они расщепляются на три или два отдельных терма с приведенными на фигуре значениями m . В противоположность этому правая часть фигуры

представляет второй случай, когда в атоме $[Z + Z']$ взаимодействие между спином и моментом орбитального импульса l мало. Тогда при разведении ядер, т. е. при снятии вырождения направлений, терм с $l=2$ переходит сначала в три отдельных термина с $\lambda=0, \pm 2$ (Σ -, Π -, Δ -термы). Термы с $\lambda=\pm 1$ и $\lambda=\pm 2$ под влиянием спина снова расщепляются. Следовательно, в обоих случаях образуется всего пять термов, которые на фигуре связаны между собой соединительными линиями.

Особый интерес представляют молекулы с двумя одинаковыми ядрами: H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2 и другие, так как для них обнаруживаются некоторые особенности, существенные, между прочим, и для ядерной физики.

В общих чертах структура термов этих молекул может быть изучена на очень простой модели. С этой целью рассмотрим точку, движущуюся вдоль прямой под действием зависящей от координат силы. Сила определяется потенциалом, ход изменения которого представлен кривой pp на фиг. 18. Кривая состоит, в основном, из двух одинаковых потенциальных „ям“, разделенных потенциальным „барьером“. Ямы соответствуют обоим атомам, а передвигающаяся вдоль прямой точка — электрону.

Допустим, что потенциальный барьер очень высок и очень широк. Вероятность перехода электрона из одной ямы в другую очень мала: он находится в течение долгого времени только в одной из ям, которые поэтому независимы одна от другой.



Фиг. 18. Собственные функции точки, движущейся вдоль прямой под воздействием силы, потенциал которой изображается кривой pp . Функции a и b соответствуют очень высокому потенциальному барьеру A ; c и d — низкому потенциальному барьеру A .

Когда точка находится в левой яме, энергия ее имеет определенные значения w_1, w_2, \dots с соответствующими собственными функциями a_1, a_2, \dots , например, значение w с собственной функцией a (фиг. 18). Вследствие тождественности обеих ям то же собственное значение получается, когда точка находится в правой яме, где собственная функция представляется кривой b . Собственное значение w , следовательно, вырождено, так как ему соответствуют две собственные функции.

При уменьшении потенциального барьера вырождение уничтожается, так как появляется конечная вероятность перехода электрона из одной ямы в другую. Этот „обмен“ дает дополнительную энергию (см. раздел 3), и значение энергии w расщепляется на два отдельных терма, расстояние между которыми тем больше, чем ниже и уже потенциальный барьер. Этим термам соответствуют две новые собственные функции c и d , которые приближенно представляются суммой и разностью a и b . Собственная функция c , которая не имеет узлов и поэтому соответствует более низкому собственному значению, симметрична по отношению к точке симметрии потенциала; напротив, d антисимметрична.

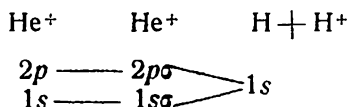
Эта модель легко может быть перенесена на соотношения в симметричных двухатомных молекулах.

В качестве примера рассмотрим систему, состоящую из двух водородных ядер и одного электрона (ионизованная молекула водорода H_2^+).

Пока ядра сильно удалены друг от друга, электрон находится в состоянии $1s$ и связан с одним из двух ядер. Вследствие большого расстояния протоны практически не воздействуют друг на друга, поэтому соответствующие собственные функции имеют одинаковые собственные значения. При сближении ядер вырождение снимается, и образуются два разделенных уровня. Более низкому уровню соответствует симметричная по отношению к центру тяжести ядер собственная функция, более высокому — антисимметричная.

Первая собственная функция, очевидно, не имеет узло-

вых поверхностей и при соединении ядер переходит в собственную функцию $1s$ иона гелия He^+ , также не имеющую узлов. Она обозначается поэтому $1s\sigma$. Напротив, антисимметричная функция имеет узловую поверхность, лежащую в экваториальной плоскости молекулы. При соединении ядер она переходит в собственную функцию иона He^+ , но имеющую узловую поверхность, следовательно, в $2p$ -функцию с $m=0$. Соответствующий молекулярный терм обозначается символом $2p\sigma$. Это наглядно изображается при помощи следующей схемы:



Благодаря наличию спина оба состояния дважды вырождены. $1s\sigma$ — более низкое состояние.

Если оба протона удерживаются на определенном расстоянии одно от другого и им придаются последовательно два электрона, то образуется молекула водорода. При этом оба электрона связываются в $1s\sigma$ -состоянии. Спины их должны установиться антипараллельно один к другому, так как, по принципу Паули, они оба не могут находиться в одном квантовом состоянии. Образовавшееся таким образом состояние является основным состоянием молекулы водорода. Так как сумма спинов $S=0$, оно относится, в соответствии с теорией Гайтлера-Лондона, к синглетной системе (см. раздел 3). Полный символ терма:

$$(1s\sigma)^2 \ ^1\Sigma.$$

Таким образом, мы имеем синглетный Σ -терм, образуемый двумя $1s\sigma$ -электронами.

Высшие электронные термы образуются, когда один электрон остается в основном состоянии, а другой возбуждается до более высокого квантового состояния. Поэтому высшие термы можно обозначать просто квантовыми числами возбужденного электрона.

В высших состояниях наряду с синглетными имеются и триплетные термы, в зависимости от параллельности или антипараллельности спинов друг к другу.

Ниже приведены величины (в волновых числах см^{-1}) синглетных термов H_2 , по данным Вейцеля;

1 $s\sigma = 128\,525$	2 $p\sigma = 37\,371$	2 $p\pi = 29\,503$
2 $s\sigma = 29\,340$	3 $p\sigma = 13\,742$	3 $p\pi = 12\,719$
		4 $p\pi = 7\,067$
		5 $p\pi = 4\,493$
3 $d\sigma = 15\,771$	3 $d\pi = 15\,541$	6 $p\pi = 3\,107$

Особенно характерна здесь последовательность пяти $p\pi$ -термов. По Ричардсону, они могут быть расположены в серии Ридберга, так что из них может быть подсчитана абсолютная высота терма.

20. Четные и нечетные термы

Собственная функция молекулярного терма зависит от координат электронов и ядер. Пусть ψ является такой функцией и пусть она невырождена и сначала независима от спина. Возьмем за основу декартову систему координат с началом в центре тяжести молекулы. Если мы ψ отражаем в начале координат, т. е. изменяем знаки всех электронных и ядерных координат, то получается новая собственная функция ψ' , также удовлетворяющая уравнению Шредингера и соответствующая тому же собственному значению, что и ψ . Так как мы исключили всякое вырождение, то ψ и ψ' могут различаться только на постоянный коэффициент:

$$\psi' = K \cdot \psi.$$

Так как после повторного такого отображения снова должна получиться первоначальная функция ψ , то $\psi = K^2 \cdot \psi$, а отсюда: $K^2 = 1$, $K = \pm 1$. Следовательно, имеются две возможности: собственная функция после пространственного отражения остается неизменной или изменяет свой знак. В первом случае говорят о четной функции, во втором — о нечетной.

Эти рассуждения могут быть легко распространены и на вырожденные собственные функции и на функции, включающие спины. Если мы отнесем и часть собственной функции, зависящую от спина, к системе координат x, y, z , то она не будет меняться при отражении в нулевой точке, поскольку спин изменяется как момент вращения, т. е. как выражения вида

$$x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}, \dots,$$

которые, очевидно, не изменяются от перемены знаков.

Различие между четными и нечетными термами приводит к важнейшему правилу отбора, которое гласит, что переходы с излучением возможны только между четными и нечетными термами, а между одинаковыми термами — запрещены.

Это правило основано на том, что два терма могут комбинировать друг с другом, только если соответствующий матричный элемент электрического момента, т. е. величина

$$\sum e_i r_i = M \quad (47)$$

отлична от нуля (e_i — заряд i -той частицы, а r_i — ее радиус-вектор). Суммирование должно быть распространено на все частицы молекулы. Из (47) следует, что электрический момент M — нечетная величина; при отражении в начале координат она изменяет свой знак.

Рассмотрим теперь два различных терма нашей молекулы с собственными функциями ϕ_a и ϕ_b . Они комбинируют, если соответствующий переходу $a \rightarrow b$ матричный элемент

$$M_{ab} = \int \phi_a^* M \phi_b d\tau \quad (48)$$

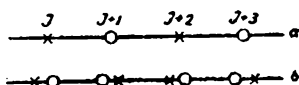
(проинтегрированный по всему конфигурационному пространству) отличен от нуля.

В (48) мы можем также произвести отражение в начале координат, т. е. поменять знаки координат всех частиц. Если ϕ_a и ϕ_b — обе четные или обе нечетные, произведе-

ние их при этом не изменяется. Но так как \mathfrak{M} — нечетное, то знак интеграла изменяется:

$$\mathfrak{M}_{ab} = -\mathfrak{M}_{ab}.$$

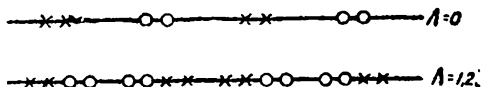
Следовательно, \mathfrak{M}_{ab} равно нулю, т. е. переходы между двумя четными или двумя нечетными состояниями невозможны. Этим доказывается наше правило отбора. (Оно справедливо строго, только если мы пренебрегаем квадрупольным излучением. Однако последнее имеет интенсивность в 10^6 раз меньшую.)



Фиг. 19. Последовательность четных (X) и нечетных (O) вращательных термов в случае связи a : а) для $\Omega = 0$, б) для $\Omega \neq 0$.

Особенно важно различие между четными и нечетными термами при вращательных переходах, которых мы кратко коснемся.

В случае связи a вращательные термы для $\Omega = 0$ будут простыми и попеременно четными и нечетными (фиг. 19, а). Для $\Omega \neq 0$ — они двойные. На фиг. 19, б изображена после-



Фиг. 20. Последовательность четных (X) и нечетных (O) вращательных термов в случае связи b для $S = 1/2$.

довательность четных и нечетных термов при $\Omega \neq 0$. Четные и нечетные термы расположены попарно вместе, причем верхними в каждой паре являются четные и нечетные попеременно.

Вышесказанное применимо к случаю b , если заменить J через K , а Ω — через Λ , с той разницей, что каждый терм, как показано на фиг. 20 для $S = 1/2$, состоит из $2S + 1$ отдельных термов.

У молекул с двумя одинаковыми ядрами разделение на четные и нечетные термы следует распространить и на

электронные состояния. Будем считать, что ядра находятся в состоянии покоя. Собственная функция ψ определенного электронного состояния зависит тогда только от координат электронов. Можно показать, что и в этом случае отражение в средней точке прямой, связывающей ядра, не меняет собственной функции или преобразует ее в ψ . Поэтому и для электронного состояния различают четные и нечетные термы. Если бы ядра действительно не имели собственного движения, то и в этом случае было бы строго применимо правило отбора о невозможности комбинирования одинаковых термов. Но так как ядра вращаются, это правило применимо лишь приближенно. Оно приводит к тому, что переходы между одинаковыми термами происходят с пониженной интенсивностью.

Четные термы обозначаются индексом g , нечетные — индексом u . Например, $^3\Pi_g$ — четный триплетный терм с $\Lambda = 1$. В молекуле с одним оптическим электроном электронные термы могут быть четными или нечетными, в зависимости от четности или нечетности квантового числа l электрона. Это видно из того, что при объединении ядер в одно ядро с зарядом $2Z$ собственная функция с квантовым числом l переходит в произведение функции радиуса вектора и шаровой функции l -того порядка. При отражении в нулевой точке последняя остается неизменной или изменяет знак, в зависимости от того, является ли l четным или нечетным. Когда мы затем адиабатически разводим ядра, характер функции и ее зависимость от l , из соображений непрерывности, сохраняются.

Когда молекула содержит несколько электронов с квантовыми числами l_1, l_2, l_3, \dots , электронный терм является четным или нечетным, в зависимости от того, четной или нечетной является алгебраическая сумма l :

$$l_1 + l_2 + l_3 + \dots$$

Это объясняется тем, что суммарная собственная функция может быть представлена как произведение собственных функций отдельных электронов с квантовыми числами l_1, l_2, l_3, \dots . Последние приобретают при отражении в нуле-

вой точке коэффициенты $(-1)^{l_1}$, $(-1)^{l_2}$, $(-1)^{l_3}$, так что суммарная функция получает коэффициент $(-1)^{l_1+l_2+l_3}$. Следовательно, терм двух электронов с одинаковыми квантовыми числами (n , l , λ) всегда четный.

В качестве примера рассмотрим полосы атмосферного кислорода, истолкованные Мэлликеном. Как известно, большинство фраунгоферовых линий возникает при поглощении в солнечной атмосфере. Однако некоторые фраунгоферовы линии образуются при поглощении в атмосфере земли. К их числу относится протяженная система полос в красной части спектра, принадлежащая кислороду. Поглощение настолько слабо, что эти полосы, несмотря на большую толщину слоя атмосферы, не очень интенсивны. По этой причине в лаборатории их можно наблюдать только при применении очень больших давлений.

Наиболее низкие термы молекул кислорода содержат два равноценных π -электрона; остальные четырнадцать электронов молекулы образуют замкнутые оболочки. Можно легко убедиться в том, что оба эти электрона могут образовывать три различные терма ${}^1\Delta$, ${}^1\Sigma$ и ${}^3\Sigma$. Именно, когда оба электрона вращаются в одном направлении вокруг молекулярной оси, их результирующий орбитальный момент в направлении оси $\Lambda = 1 + 1 = 2$, так что мы получаем Δ -терм. Так как все три квантовых числа одинаковы, то, по принципу Паули, спины должны быть антипараллельны ($S = 0$). Поэтому Δ -терм относится к синглетной системе. Напротив, когда направления вращения различны, орбитальный момент $\Lambda = 1 - 1 = 0$, что соответствует Σ -состоянию. Так как в этом случае оба электрона имеют одинаковые n и l , но различные λ ($+1$ или -1), то и их спины могут установиться различным образом, т. е. параллельно или антипараллельно. В первом случае возникает ${}^3\Sigma$ -терм, так как $S = 1$, во втором случае ($S = 0$) возникает ${}^1\Sigma$ -терм.

Таким образом, наиболее низкими электронными термами молекулы кислорода будут:

$${}^1\Sigma, {}^3\Sigma \text{ и } {}^1\Delta.$$

Самый низкий из них ${}^3\Sigma$ является, следовательно, основным

состоянием. Это вытекает, между прочим, и из того, что кислород — парамагнитен. Действительно, как показал Ван Флек, парамагнетизм кислорода определяется действием результирующего спина $S=1$.

Наблюдавшееся в солечном спектре поглощение молекулы O_2 соответствует переходу из основного терма $^3\Sigma$. Так как полосы лежат в красной области спектра, то разность энергий, т. е. расстояние между термами, не очень велика. Следовательно, переход должен происходить в терм, близко расположенный от основного состояния. По Мэлликену, это $^1\Sigma$ -терм.

Поглощение слабо по двум причинам: во-первых, это синглетно-триплетный переход. Как и для атомов, переходы между термами различной мультиплетности, особенно у легких элементов, очень маловероятны. Во-вторых, оба терма — четные, так как отдельные электроны в обоих состояниях имеют одинаковые квантовые числа l ($=0$).

21. Симметричные и антисимметричные термы

У молекул с двумя одинаковыми ядрами нужно также учитывать взаимозаменяемость ядер и различать термы симметричные или антисимметричные относительно координат.

При перемене ядер местами из каждой собственной функции ψ возникает новая собственная функция ψ' , имеющая, вследствие тождественности ядер, то же собственное значение и могущая отличаться от ψ только на постоянный множитель. Для коэффициента пропорциональности из соображений, аналогичных приведенным в разделе 20, получаются значения $+1$ и -1 . Для молекул с двумя одинаковыми ядрами имеем, таким образом, два класса собственных функций: симметричные, не изменяющиеся при обмене ядерных координат, и антисимметричные, знак которых при этом изменяется.

Из этого различия также вытекает важное правило отбора: переходы между состояниями различной симметрии строго запрещены, независимо от того, происходит ли переход за счет излучения, за счет удара или любым другим способом.

Это правило отбора может быть доказано совершенно так же, как и соответствующее запрещение перехода между двумя четными или нечетными термами. Мы представляем любое возмущение системы, например, взаимодействие с полем излучения посредством оператора P . Так как ядра одинаковы, то P должен симметрично зависеть от их координат. Обозначим через ψ_s и ψ_a собственные функции молекулы; ψ_s — функция, симметричная по отношению к ядерным координатам, ψ_a — антисимметричная. Вероятность перехода определяется матричным элементом:

$$P_{as} = \int \psi_a^* P \psi_s d\tau.$$

Так как P и ψ_s симметричны, а ψ_a антисимметрична, то этот интеграл меняет знак при обмене координат обоих ядер. Но поскольку при этом вероятность перехода не может изменяться, то $P_{as} = -P_{as}$, поэтому P_{as} должно быть равно нулю ($P_{as} = 0$).

Следовательно, переходы между симметричными и антисимметричными состояниями происходить не могут.

Из волномеханического истолкования принципа Паули известно, что для частиц одного и того же рода из двух математических возможных классов собственных функций (симметричных и антисимметричных) в действительности всегда реализуется лишь один. Для частиц, которые, подобно электронам, подчиняются принципу Паули и на которые; следовательно, как мы позже увидим, распространяется статистика Ферми, возможны только антисимметричные собственные функции. Напротив, частицы, для которых принцип Паули несправедлив и которые, следовательно, подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна, возможны только симметричные собственные функции.

Рассмотрим систему из двух электронов, в которой взаимодействие между спином и орбитальным движением мало. Тогда в первом приближении мы можем ограничиться пространственными координатами электронов и представить полную собственную функцию ψ как произведение функции

$\Phi(x)$, зависящей только от пространственных координат, на $u(\sigma)$ — функцию координат спина:

$$\psi = \Phi(x) \cdot u(\sigma). \quad (49)$$

По принципу Паули, ψ по отношению к координатам электронов должна быть антисимметрична. Вследствие этого при симметричном Φ множитель $u(\sigma)$ антисимметричен, т. е. направление спинов противоположно, а их результирующая S равна нулю. Напротив, когда Φ антисимметрично, $u(\sigma)$ будет симметрично, т. е. спины параллельны и сложатся в суммарный спин $S=1$. Таким образом, если рассматривать только ту часть собственной функции ψ , которая зависит от пространственных координат, т. е. функцию Φ , то, наряду с симметричными термами, встречаются и антисимметричные; однако эти термы различаются своими статистическими весами. Для антисимметричного терма суммарный спин имеет три возможных ориентации ($2S+1$): вес этого состояния равен трем. Статистический вес симметричного терма вследствие того, что $S=0$, равен единице. Когда принцип Паули неприменим и, следовательно, частицы подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна, имеет место обратное явление. Для симметричных собственных функций Φ , состоящих из двух частиц, система $u(\sigma)$ должна быть симметричной, а, следовательно, $S=1$. Их статистический вес, следовательно, равен трем. Для антисимметричных собственных функций $u(\sigma)$ также должно быть антисимметрично, т. е. $S=0$; следовательно, они имели бы вес, равный единице.

22. Спин ядра

Все то, что мы установили в предыдущем разделе для двух электронов, справедливо также и для двух одинаковых ядер. Действительно, многие ядра, подобно электронам, обладают спиновым моментом, всегда равным целому кратному величины $\hbar/4\pi$. Так, спиновый момент ядра водорода равен $\hbar/4\pi$, а момент ядра азота $\hbar/2\pi = 2 \cdot \hbar/4\pi$. Встречаются и более высокие значения, например, у ядра висмута $9\hbar/4\pi$. Напротив, другие ядра (гелий и кислород) не

имеют спинового момента. Следовательно, измеренный в обычных единицах $\hbar/2\pi$, спин ядра I может принимать значения: 0, $1/2$, 1, $3/2$, ...

Существуют различные методы определения спина ядра. Например, он может быть определен по сверхтонкой структуре атомных линий. Как мы увидим в дальнейшем, он проявляется в полосатых спектрах, так как структура системы вращательных термов зависит от собственных функций ядра.

Спин ядра связан с магнитным моментом, который, однако, значительно меньше, чем спин электрона. Из исследований сверхтонкой структуры для ядерного магнитного момента получается значение, приблизительно равное $1/1000$ боровского магнетона.

Многие явления в спектрах молекул, состоящих из двух одинаковых атомов, могут быть объяснены предположением о существовании двух видов ядер. К первому виду относятся ядра, удовлетворяющие статистике Бозе-Эйнштейна, для которых, следовательно, неприменим принцип Паули; ко второму виду — ядра, подчиняющиеся принципу Паули, или, что то же самое, статистике Ферми. Их полные собственные функции симметричны или антисимметричны относительно осей координат, в зависимости от применимости той или иной статистики.

Конечно, и для ядер влияние спина в первом приближении можно не учитывать. Для ядер это даже более возможно, чем для электронов, так как магнитный момент их много меньше. Как и в (49), полная собственная функция ψ при этом разложится на функцию Φ координат положения и на зависящий от спина множитель u .

Когда для обоих ядер справедлива статистика Бозе-Эйнштейна, Φ и u — оба симметричные или антисимметричные, поскольку произведение $\Phi \cdot u$ должно быть симметричным. Если, напротив, справедлива статистика Ферми, то, для того чтобы произведение было антисимметричным, Φ должна быть симметрична, а u — антисимметрична, или наоборот.

В дальнейшем под выражениями симметричный или

антисимметричный будет подразумеваться только поведение собственной функции ядра по отношению к обмену пространственных координат. Иными словами, мы относим обозначение только к множителю Φ и не рассматриваем свойств симметрии функции спина u . Обоснованное в разделе 21 запрещение перехода для термов различной симметрии применимо с хорошим приближением и к переходу между термами, обладающими различной симметрией только по отношению к обмену пространственными координатами ядер. Так как магнитный момент спина ядра очень мал, то его взаимодействием с внешним возмущением можно пренебречь. Следовательно, оператор P предыдущего раздела действует лишь незначительно на зависящую от спина часть u собственной функции. Несмотря на это, функция u играет важную роль. Если I — измеренный в единицах $\hbar/2\pi$ спин отдельного ядра, то имеется всего $(2I+1)^2$ линейно независимых функций координат спина обоих ядер, из которых $I(2I+1)$ антисимметричных и $(I+1)(2I+1)$ симметричных. Отношение ρ числа симметричных функций u к числу антисимметричных функций равно:

$$\rho = \frac{I+1}{I}. \quad (50)$$

Если ядра подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна, то симметричному Φ соответствуют $(I+1)(2I+1)$ симметричных u , а антисимметричному Φ соответствуют $I(2I+1)$ антисимметричных u . Статистический вес симметричных состояний, следовательно, равен $(I+1)(2I+1)$, а антисимметричных — составляет только $I(2I+1)$. Для ядер, подчиняющихся статистике Ферми, — наоборот. Следовательно, для ядер со статистикой Бозе-Эйнштейна ρ есть отношение весов симметричных и антисимметричных состояний, а для ядер со статистикой Ферми — отношение весов антисимметричных состояний к весам состояний симметричных. В частности, у ядер без спина ($I=0$) при статистике Бозе-Эйнштейна симметричные состояния имеют вес, равный единице, а антисимметричные — вес, равный нулю; напротив, при статистике Ферми симметричные состояния имеют вес,

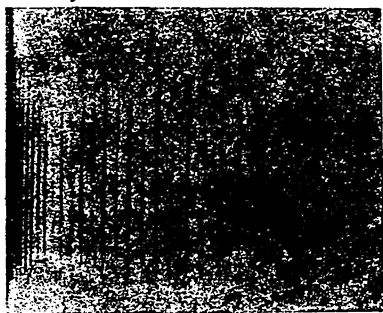
равный нулю, а антисимметричные — вес, равный единице. Таким образом, в молекуле с двумя одинаковыми ядрами, когда $I=0$, при статистике Бозе-Эйнштейна выпадают все антисимметричные термы (например, у O_2 и He_2), а при статистике Ферми — все симметричные термы.

Для ядер с $I=1/2$ имеем $\rho=3$, а отсюда отношение весов симметричных и антисимметричных состояний равно 3:1 или 1:3. Например, для ядер водорода $I=1/2$, а так как они подчиняются статистике Ферми, то для молекулы H_2 антисимметричные термы имеют вес в три раза больший, чем симметричные.

Для ядер с $I=1$ имеем $\rho=2$, и соотношение статистических весов равно 6:3 или 3:6.

23. Чередование интенсивности

Эти соображения прекрасно подтверждаются на опыте. В полосах многих молекул с одинаковыми ядрами, например, H_2 , N_2 , Li_2 , интен-



Фиг. 21. Чередование интенсивностей в полосе молекулы азота.

сивности следующих друг за другом линий изменяются неравномерно. Чаше наблюдается поразительная смена сильных и слабых линий, как показано на фиг. 21 для полосы N_2 . Это своеобразное явление носит название чередования интенсивностей. Гейзенберг дал ему следующее объяснение. Как мы видели в разделе 22, в молекуле возмож-

ны только переходы между состояниями с одинаковой симметрией пространственных координат относительно положения ядер. Если $I=0$, то, в зависимости от статистики, которой подчиняются ядра, в молекуле имеются только симметричные или только антисимметричные

термы. Всем наблюдаемым линиям соответствуют, следовательно, по статистике Бозе-Эйнштейна, переходы между симметричными термами, а по статистике Ферми — переходы между антисимметричными термами. Чередование интенсивностей отсутствует.

Но если имеется ядерный спин, то в молекуле, наряду с симметричными, имеются и антисимметричные термы, а в полосатых спектрах появляются два рода линий, соответствующих переходам между симметричными или антисимметричными термами („симметричные“ или „антисимметричные“ линии). Так как обоим классам термов соответствуют различные веса, то симметричные и антисимметричные линии обладают различной интенсивностью. При статистике Бозе-Эйнштейна более интенсивны симметричные линии, а при статистике Ферми — антисимметричные. Так как симметричные и антисимметричные состояния чередуются, то внутри полосы сильная линия следует за слабой и наоборот.

Рассмотрим эти соотношения более детально. Сначала пренебрежем электронным состоянием и будем рассматривать молекулу как совокупность двух жестко связанных ядер. Если пренебречь еще и спином, то положение молекулы может характеризоваться направлением прямой, связывающей ядра, например, углами ϑ и φ (широтой и долготой). Тогда собственные функции являются шаровыми функциями $P_J^m(\vartheta, \varphi)$. Обмену обоих ядер соответствует перемена направлений прямой, связывающей ядра, т. е. замена ϑ на $\pi - \vartheta$ и φ на $\pi + \varphi$. Шаровые функции четного порядка при этом не изменяются, а нечетные меняют знак на обратный. Отсюда мы заключаем, что в этом случае термы с четным J симметричны, а с нечетным J — антисимметричны.

Электронное состояние не оказывает существенного влияния на эти соотношения. Оказывается, что в определенном электронном состоянии либо симметричные термы имеют четное J , а несимметричные — нечетное J (тогда состояние симметрично по отношению к электронам), либо термы с четным J антисимметричны, а с нечетным J сим-

метричны (тогда состояние антисимметрично по отношению к электронам). Для многократных или вырожденных состояний термы различной симметрии распределяются так же, как четные и нечетные термы на фиг. 19 и 20.

Спин ядра I может быть определен с помощью измерения отношения интенсивностей последовательных линий. Отношение интенсивностей двух соседних линий определяет отношение статистических весов симметричных и антисимметричных термов, т. е. $\frac{I+1}{I}$. Отношению интенсивностей

3:1 соответствует, следовательно, спин ядра $I=1/2$ (например, водород); отношение интенсивностей 2:1 означает $I=1$ и т. д.

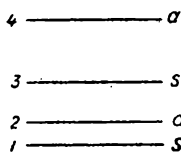
Если возможна классификация электронных термов полосатого спектра, то из чередования интенсивностей можно сделать вывод о статистике ядер. Например, если при симметричном электронном терме линии с четным J слабее, то ядра подчиняются статистике Ферми. Это имеет место, например, для молекулы H_2 , т. е. протоны удовлетворяют принципу Паули. Напротив, Разетти по вращательному спектру Рамана установил, что ядро азота подчиняется статистике Бозе-Эйнштейна.

Когда спин ядра равен нулю (как у молекул O_2 и He_2), чередования интенсивностей не происходит, а каждая вторая линия полностью выпадает (как для O_2 , так и для He_2 отсутствуют все антисимметричные линии). Для этих ядер справедлива, следовательно, статистика Бозе-Эйнштейна.

24. Пара- и орто-водород

Интересное подтверждение этого толкования чередования интенсивностей было получено из теплового поведения молекулы водорода. Основным термом H_2 является $^1\Sigma$ -терм. Этот терм симметричен по отношению к электронам, в силу чего вращательные уровни с четным J симметричны, а уровни с нечетным J антисимметричны по отношению к ядрам (фиг. 22).

Вследствие малого момента инерции расстояние между вращательными состояниями довольно велики. Поэтому при очень низких температурах, например, при точке кипения водорода, все молекулы должны были бы находиться на самом низком вращательном терме ($J=0$). Тем не менее, это не всегда так. Так как переходы между симметричными и антисимметричными состояниями чрезвычайно маловероятны, то все симметричные молекулы при охлаждении попадают в состояние $J=0$, а те молекулы, которые до охлаждения были антисимметричными, могут перейти только в самое низкое антисимметричное состояние, т. е. на второй вращательный уровень ($J=1$). Но теперь все же переход между симметричными и антисимметричными состояниями хотя и очень маловероятен, но не совершенно невозможен. Вследствие этого, если выдерживать водород в течение нескольких дней при низкой температуре, равновесие все же наступит, и, таким образом, все молекулы, в конце концов, оказываются в симметричном состоянии с $J=0$. Если затем водород нагревается, то будут занимать и более высокие вращательные уровни, сначала, однако, только симметричные, так как переход в антисимметричные состояния снова требует достаточного количества дней. Когда подготовленный таким образом водород возбуждается до свечения в разрядной трубке, он испускает спектр, в котором отсутствует половина линий, наблюдающихся у нормального водорода. Появляются только симметричные линии, обладающие в нормальном спектре меньшей интенсивностью. Но когда затем часть молекул с течением времени медленно перейдет в антисимметричные состояния, снова выступают антисимметричные линии. Своей нормальной интенсивности они достигают лишь с установлением полного равновесия. Так же, как для атома гелия, более распространенные антисимметричные состояния называют орто-,



Фиг. 22. Последовательность симметричных (s) и антисимметричных (α) ротационных уровней в основном состоянии молекулы водорода.

менее распространенные симметричные — пара-состояниями (орто- и пара-водород). В то время как для гелия это различие относится к поведению собственных функций электронов при обмене координат обоих электронов, орто- и пара-водород различаются свойствами симметрии их собственных функций при обмене обоих ядер. Так как магнитный момент ядер значительно меньше, чем момент электронов, то, вследствие меньшей энергии взаимодействия, переход между пара- и орто-состояниями у молекулы водорода еще менее вероятен, чем у атома гелия.

Разумеется, у молекулы водорода, как и у гелия, следует различать электронно симметричные (синглетные) и электронно антисимметричные (триплетные) термы или собственные функции. Они рассматривались подробнее в разделе 3 при изложении образования молекулы водорода. Вероятности перехода между этими термами малы, но все же существенно больше, чем между орто- и пара-водородом.

Чистый пара-водород, получающийся из обычного водорода (путем длительного выдерживания при очень низкой температуре), отличается от последнего не только спектром, но и другими свойствами (прежде всего изменением теплоемкости при низких температурах). К этому мы вернемся позднее.

25. Изотопические эффекты в полосатых спектрах

Влияние изотопии в атомных спектрах невелико. Расстояние между линиями, испускаемыми атомами с одинаковым зарядом ядра, но с различной массой так мало, что расщепление может наблюдаться только с помощью особенно сильных приборов. Наоборот, в спектрах двух молекул, различающихся между собой только массами ядер, обнаруживаются характерные различия. Это объясняется тем, что ядро в атоме практически находится в состоянии покоя, в то время как в молекуле ядра совершают колебательные и вращательные движения, частота которых находится в прямой зависимости от их масс.

Рассмотрим две молекулы AB и AB' . Пусть B' означает более тяжелый изотоп атома B . При замене B на B' положение электронных термов остается практически неизменным, так как оно не зависит от массы ядра. По той же причине остаются неизменными равновесное расстояние между ядрами и квазиупругая сила, удерживающая их в положении равновесия. Следовательно, изменение массы ядра не влияет на силовое поле. Но в то же время частота колебаний, как следует из элементарной формулы

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K(M_A + M_B)}{M_A \cdot M_B}},$$

существенно изменится. Постоянная K одинакова в обоих случаях, но масса M_B должна быть заменена массой $M_{B'}$ при переходе от молекулы AB к AB' . Отношение обеих молекулярных частот будет равно:

$$\frac{\nu}{\nu'} = \sqrt{\frac{M_{B'} \cdot M_A + M_B}{M_B \cdot M_A + M_{B'}}}.$$

Например, литий, имеющий два изотопа с массами 6 и 7, образует три различные вида молекул: Li^6Li^6 , Li^6Li^7 и Li^7Li^7 . Частоты колебаний этих трех молекул относятся между собой, по нашей формуле, как

$$1:0,96:0,93.$$

Различие между ними достигает, следовательно, 7%. Для молекул с тяжелыми ядрами относительные разности масс, а следовательно, и смещение частот, естественно, меньше.

Особенно большие смещения получаются при сравнении гидридов и дейтридов, так как массы изотопов водорода относятся друг к другу, как 2:1. Влияние такого же характера, но меньшее по величине, оказывается на вращательные термы. Как уже упоминалось, равновесное расстояние остается практически постоянным. Поэтому момент инерции AB' больше, чем AB , и вращательные термы или линии молекулы AB' расположены на меньших расстояниях

друг от друга, чем соответствующие термы или линии молекулы AB . Изотопический эффект в полосах является ценным вспомогательным средством при поисках новых изотопов. Например, оба изотопа кислорода с атомными весами 17 и 18 были открыты при наблюдении очень слабых полос $O^{16} O^{17}$ и $O^{16} O^{18}$.

У молекул с двумя одинаковыми ядрами влияние изотопии еще сильнее. Из трех молекул AA , AA' и $A'A'$, образованных из двух изотопов A и A' , только AA и $A'A'$ имеют одинаковые ядра, и только для них имеет место чередование интенсивностей или исчезновение линий. Напротив, у молекулы AA' все линии обладают полной интенсивностью, так как ядра не одинаковы. Таким образом, в спектре наиболее распространенной молекулы кислорода $O^{16} O^{16}$ появляются, например, только симметричные линии, поскольку ядро O^{16} не имеет спина и подчиняется статистике Бозе-Эйнштейна. В спектрах молекул $O^{16} O^{17}$ и $O^{16} O^{18}$ выступают также и антисимметричные линии, т. е. в сумме имеется двойное количество линий.

26. Эффекты Зеемана и Штарка в полосатых спектрах

Подобно атомным спектрам, молекулярные спектры также реагируют на присутствие магнитного и электрического полей.

Рассмотрим сначала влияние электрического поля. Для атомов водорода характерен линейный Штарк-эффект, т. е. прямая пропорциональность между силой поля и смещением терма. У всех остальных атомов смещение зависит квадратично от силы поля (квадратичный эффект Штарка). Это различие объясняется тем, что у водорода имеются квантовые состояния, средний электрический момент \mathcal{M} которых отличен от нуля. (В полуклассической модели Бора им соответствуют эллиптические электронные орбиты.) В электрическом поле E возникает поэтому электрическая энергия взаимодействия — $\mathcal{M} \cdot E$, средняя величина которой пропорциональна E . Напротив, у других атомов средний электрический момент всегда равен нулю. Поэтому эта энергия

взаимодействия исчезает, и остается только возмущение, пропорциональное E^2 .

Возможность линейного эффекта Штарка у молекул также связана с существованием отличного от нуля среднего электрического момента \mathfrak{M} . Если пренебречь движением ядра, то в двухатомной молекуле этот эффект может иметь только направление вдоль оси молекулы. Когда оба ядра одинаковы, он, по соображениям симметрии, очевидно, равен нулю. Линейного Штарк-эффекта можно поэтому ожидать только у молекул с различными ядрами. Этим случаем мы и ограничимся.

Пусть \mathfrak{M} — среднее значение электрического момента, параллельного оси молекулы. Примем сначала, что имеется случай a связи по Гунду (см. раздел 17). Тогда мы можем придерживаться следующего полуклассического рассуждения: при вращении ось молекулы прецессирует вокруг неизменного направления полного момента J и образует с J угол, косинус которого равен \mathfrak{Q}/J (см. фиг. 3). В этом прецессионном движении, конечно, принимает участие и электрический момент \mathfrak{M} . Его среднее значение равно проекции на направление J :

$$\overline{\mathfrak{M}} = \mathfrak{M} \cdot \frac{\mathfrak{Q}}{J}.$$

Если молекула находится в электрическом поле, J устанавливается так по отношению к направлению поля, что его проекция M принимает целые или полуцелые значения, в зависимости от того, является ли J целым или полуцелым. Следовательно, J образует с направлением поля угол, косинус которого равен M/J . Средний электрический момент в направлении поля поэтому равен:

$$\overline{\mathfrak{M}}_E = \overline{\mathfrak{M}} \cdot \frac{M}{J} = \mathfrak{M} \cdot \frac{\mathfrak{Q}M}{J^2},$$

a определяемая полем средняя электростатическая энергия, т. е. смещение терма, имеет вид:

$$- \overline{\mathfrak{M}}_E \cdot E = - E \cdot \mathfrak{M} \cdot \frac{\mathfrak{Q}M}{J^2}.$$

Этот результат подтверждается точным квантовомеханическим расчетом. Следует только заменить J^2 выражением $J(J+1)$. Сдвиг значений термов, таким образом, следующий:

$$\Delta W = -E \mathfrak{M} \frac{2M}{J(J+1)}. \quad (51)$$

В случае связи b соотношения совершенно аналогичны. Так как спин S не связан с молекулярной осью, его можно совершенно не учитывать. Он не обладает электрическим моментом, поэтому его дополнительная связь с K (раздел 17) не ведет к Штарк-эффекту. Поэтому в уравнении (51) достаточно заменить J на K , M на M_K и Q на Λ , чтобы получить выражение для смещения термина в случае b :

$$\Delta W = -E \mathfrak{M}_K \frac{\Lambda M_K}{K(K+1)}. \quad (52)$$

Из этой формулы видно, например, что Σ -термы не могут иметь линейного Штарк-эффекта, потому что для них Λ равно нулю, и, кроме того, в Σ -термах имеет место связь b , что всегда обеспечивает справедливость именно уравнения (52).

К сожалению, имеется мало экспериментальных данных о Штарк-эффекте в линиях полос.

Подобным же образом объясняется в молекулярных спектрах и эффект Зеемана. В случае связи a магнитный момент вдоль молекулярной оси равен $(\Lambda + 2\Sigma)$ магнетонов Бора, если через Σ обозначать проекцию на ось суммарного спина S . Коэффициент 2 объясняется тем, что каждому электрону с механическим моментом $1/2$ (в единицах $\hbar/2\pi$) соответствует магнитный момент, равный целому магнетону Бора. Возмущение энергетических термов магнитным полем H может быть, следовательно, вычислено непосредственно из уравнения (51) при замене E на H и \mathfrak{M} на $(\Lambda + 2\Sigma) \frac{eh}{4\pi mc}$ (где $\frac{eh}{4\pi mc}$ — величина магнетона Бора):

$$\Delta W = -\frac{eh H}{4\pi mc} (\Lambda + 2\Sigma) \frac{2M}{J(J+1)}. \quad (53)$$

В случае связи b магнитный момент в направлении молекулярной оси равен Λ магнетонов, так как магнитный момент $2S$ спина не связан с молекулярной осью. Эти Λ магнетонов создают дополнительную энергию возмущения, определяемую уравнением (52) при замене E на H и M на $\Lambda \frac{eh}{4\pi mc}$. Магнитный момент спина учитывается особо. Он устанавливается по направлению поля таким образом, что проекция M_S вектора спина принимает значения, лежащие между $+S$ и $-S$ и отличающиеся одно от другого на единицу. Определяемая спином составляющая магнитного момента в направлении поля содержит, следовательно, $2M_S$ магнетонов Бора, а соответствующая энергия возмущения равна:

$$-2M_S \frac{eh}{4\pi mc} \cdot H.$$

Отсюда получается суммарное смещение термов под влиянием внешнего магнитного поля при наличии связи b :

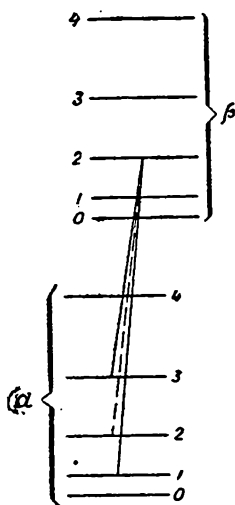
$$\Delta W = -H \frac{eh}{4\pi mc} \left[\frac{\Lambda^2 M_K}{K(K+1)} + 2M_S \right]. \quad (54)$$

Конечно, выражения (53) и (54) строго справедливы только для граничных случаев связи a или b . Кроме того, расщепление должно быть всегда мало по сравнению с расстоянием между вращательными термами. В случае b оно должно быть одновременно велико по сравнению с энергией взаимодействия между спином и молекулярной осью, для того чтобы спин действительно мог рассматриваться несвязанным. Если эти условия не выполняются, то и у молекул так же, как и у атомов, появляются сложные соотношения при переходе от нормального эффекта Зеемана к эффекту Пашен-Бака.

Теория эффекта Зеемана для линий полосатого спектра была проверена и полностью подтверждена на примере перехода $^1\Sigma - ^1\Pi$ в CO .

27. Флуоресценция двухатомных молекул

Обычно молекулярные спектры получают в разрядных трубках при столкновениях молекул с электронами или ионами.



Фиг. 23. Схематическое изображение вращательных термов (0, 1, 2) в двух различных колебательных состояниях α и β двухатомной молекулы. К пояснению полосатой флуоресценции.

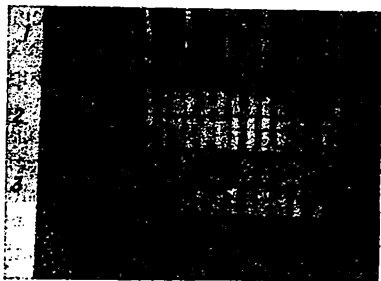
Но так же, как и атомные спектры, они могут быть получены и с помощью флуоресценции, при облучении молекулы светом, длина волны которого соответствует одной из ее линий поглощения. Поглощая лучистую энергию, молекула переходит в возбужденное квантовое состояние, из которого может снова возвратиться в основное состояние путем одного или нескольких квантовых переходов, сопровождающихся испусканием свиста.

Особенно подробно полосатая флуоресценция излучалась на полосах иода. При этом наблюдались некоторые примечательные явления. В то время как при электрическом возбуждении с большей или меньшей интенсивностью возбуждаются все возможные термы молекулы и, соответственно, излучаются полные системы полос, при облучении молекулы соответствующей узкой спектральной линией она попадает на совершенно определенный уровень энергии и может испускать только линии, исходящие из этого терма (резонансная флуоресценция).

Рассмотрим пример, изображенный на фиг. 23. Пусть молекула при поглощении соответствующего монохроматического излучения попала на вращательный уровень 2 состояния β , из которого может перейти с излучением в состояние α . Однако квантовое число J при переходе может изменяться только на $\pm 1,0$ или -1 , поэтому будет

излучена не вся полоса $\beta \rightarrow \alpha$, а только те три линии, которые соответствуют $J \rightarrow J$ переходам 2—3, 2—2, 2—1. Так как переход $J \rightarrow J$ очень часто запрещен, то вместо трех линий обычно проявляются только две линии каждой полосы. Типичный спектр флуоресценции состоит поэтому из групп по три или по две линии. Каждая группа соответствует своему колебательному или электронному переходу.

При повышении давления или добавлении посторонних газов спектры флуоресценции изменяются весьма характерным образом. Молекулы, возбужденные поглощением излучения до определенного вращательного состояния одного из высших электронных или колебательных термов, успевают столкнуться с другими молекулами, прежде чем излучать свою энергию. При этом изменяется их вращательная энергия, и в спектре флуоресценции появляются и другие вращательные линии, отсутствующие при низком давлении. На фиг. 24 ясно видно это изменение спектра флуоресценции в спектре паров иода.



Фиг. 24. Превращение резонансного спектра паров иода в нормальный полосатый спектр путем прибавления гелия: 1 — чистые пары иода, 2 — 2-мм He, 3 — 10-мм He.

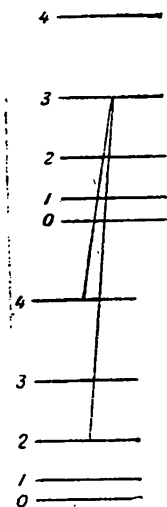
28. Эффект Рамана у двухатомных молекул

Наблюдение эффекта Рамана двухатомных молекул имеет большое значение потому, что позволяет осуществить исследование основного электронного состояния; которое иными путями может быть произведено лишь с очень большим трудом.

Строение спектра Рамана определяется следующим основным правилом отбора. Переход между двумя термами в

эффекте Рамана возможен лишь при наличии третьего терма, с которым оба могут комбинировать. Рассмотрим, например, вращательные термы двухатомной молекулы в основном электронном состоянии (фиг. 25). Переход между двумя термами J и J' только тогда „активен“ (в смысле Раман-эффекта), когда, согласно основным правилам отбора, возможны переходы между J и J' и третьим термом, например, вращательным уровнем J'' возбужденного электронного состояния. Согласно правилу отбора для J ($J \rightarrow J-1, J, J+1$), отсюда непосредственно следует, что J и J' могут отличаться друг от друга не больше, чем на две единицы.

Если, как это часто случается, переход $J \rightarrow J$ запрещен, в Раман-эффекте имеют место только три перехода:



$$\begin{array}{c} J+2 \\ \nearrow J \\ \searrow J-2 \end{array}$$

Фиг. 25. Схема термов для пояснения правил отбора для рамановских переходов.

Для случая, когда в основном состоянии $\Omega=0$, вращательная энергия равна $chBJ(J+1)$.

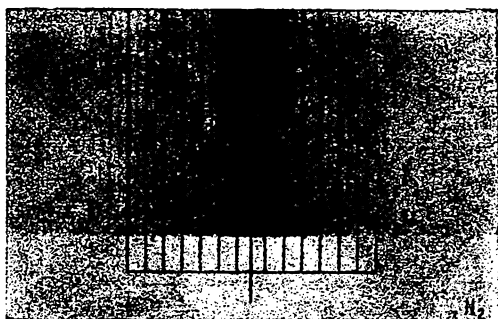
Тогда в Раман-эффекте трем переходам соответствуют следующие частоты:

$$\left. \begin{array}{l} B[J(J+1) - (J+2)(J+3)] = -B(4J+6), \\ B[J(J+1) - (J-2)(J-1)] = B(4J-2), \\ B[J(J+1) - J(J+1)] = 0. \end{array} \right\} (55)$$

Последнему из трех уравнений соответствует нулевая ветвь, совпадающая в этом случае с возбуждающей спектральной линией. Два других выражения соответствуют стоксовым и антистоксовым вращательным рамановским линиям. Первый ряд начинается с $J=0, 1, 2$, второй — с $J=2, 3, 4...$ (так

как при $J=0$ и 1 получались бы отрицательные значения J').

Эти рамановские линии располагаются точно так же, как и вращательные линии полосы, с той только разницей, что расстояния в эффекте Рамана в два раза больше, чем в полосах, т. е. $4B$ вместо $2B$. На фиг. 26 и 27 приведены такие вращательно-рамановские спектры, снятые Разетти для азота и кислорода. На фиг. 26 можно видеть также

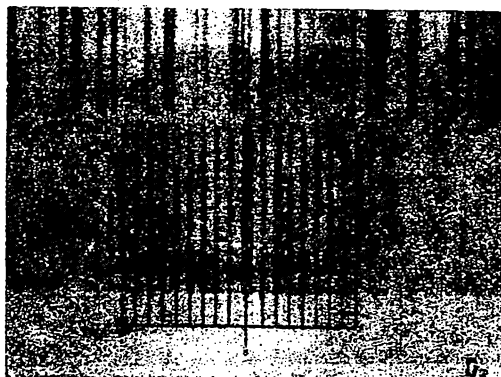


Фиг. 26. Вращательный рамановский спектр азота по Разетти.

чередование интенсивностей, характерное для молекул с одинаковыми атомами. Из распределения слабых и сильных линий этого рамановского спектра по четным и нечетным квантовым числам J выяснилось, между прочим, что ядро азота подчиняется статистике Бозе-Эйнштейна. Этот факт имеет большое значение для ядерной физики.

Кроме вращательных частот, в Раман-эффекте проявляются колебательные частоты. По причинам, которые будут рассматриваться при изучении многоатомных молекул, наблюдается только основное колебание, т. е. частота, соответствующая переходу из основного состояния в первое возбужденное колебательное состояние. Переходы на высшие колебательные уровни очень слабы и совсем не обнаружи-

ваются для двухатомных молекул. Обычно у двухатомных молекул наблюдается простая колебательная линия. Только для H_2 Разетти получил несколько линий рамановской полосы, соответствующих одновременному изменению колебательного и вращательного состояний. Они представляют собой менее интенсивное отображение вышеописанного вра-



Фиг. 27. Вращательный рамановский спектр кислорода по Разетти. Верхняя часть снимка является сравнительным спектром.

щательного рамановского спектра, расположенное по обе стороны от первичной линии. Раздельные вращательно-колебательные линии у других молекул до сих пор не наблюдались.

Разности частот основного терма и высших электронных состояний обычно так велики, что не проявляются в рамановских спектрах. Единственное, известное до сих пор, наблюдение электронного перехода в эффекте Рамана принадлежит Разетти. Оно сделано на NO , основной терм которого — дублетный ($^2\Pi_{1/2}$ и $^2\Pi_{3/2}$), с незначительной разницей частот.

ГЛАВА III

ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ¹⁾

29. Теплоемкость

Когда говорят, что при определенной температуре T газ находится в состоянии теплового равновесия, то под этим подразумевается, что вся совокупность молекул этого газа, каждая из которых может обладать рядом непрерывных или квантованных значений энергии, распределена между этими значениями энергии таким образом, что каждое из них заполнено характерной для температуры долей от общего числа молекул. Распределение осуществляется независимо для отдельных видов энергии (поступательная, вращательная, колебательная и электронная энергии).

Для энергии поступательного движения, т. е. для скоростей, всегда справедлив закон распределения Максвелла. (Отклонения, обусловленные тем, что вместо классической статистики Больцмана действует статистика Бозе-Эйнштейна или Ферми, для обычных газов в общем случае пренебрежимо малы.) На каждую из трех поступательных степеней свободы молекулы приходится в среднем энергии $kT/2$ (k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура). Поступательная энергия одной молекулы, таким образом, в среднем равна $3/2 kT$, а для N молекул:

$$W_{\text{transl}} = \frac{3}{2} NkT. \quad (56)$$

Для внутренней энергии (вращательная, колебательная и электронная энергии) справедлив закон распределения Больцмана. В тепловом равновесии вероятность нахождения молекулы в квантовом состоянии с энергией w_i пропорциональна:

$$e^{-\frac{w_i}{kT}}. \quad (57)$$

¹⁾ В этой главе используются понятия и результаты, которые будут обоснованы только в III части книги.

Если состояние p_i -кратно вырождено, то эта вероятность должна быть умножена на p_i .

Если значения энергии w_i не квантованы, а распределены непрерывно, то при каждой температуре устанавливается такое больцмановское распределение. Соответствующая степень свободы тогда „возбуждена“ уже при самых низких температурах. Если же, напротив, возможны только дискретные значения w_i , то из уравнения (57) для состояний, энергия w_i которых существенно больше kT , следует очень малая вероятность заполнения. Степень свободы, при которой это имеет место для всех w_i , остается при соответствующей температуре „невозбужденной“, т. е. все молекулы находятся в основном состоянии. При обычных температурах это имеет место, например, для всех высших электронных состояний. У многих, особенно у легких, молекул энергия первого колебательного состояния так велика, что при обычной температуре оно термически не возбуждается. В этом случае двухатомная молекула в тепловом отношении ведет себя как система, состоящая из двух точек, жестко связанных между собой осью. Помимо поступательного, возбуждено только вращательное движение, все остальные степени свободы „заморожены“. Сначала не будем рассматривать квантования вращательного движения и применим к этой „молекуле-гантели“ классическую статистику. Вращение вокруг центра тяжести имеет две степени свободы. На каждую приходится средняя энергия $kT/2$, а на обе вместе, следовательно, kT . Вместе с кинетической энергией поступательного движения $3kT/2$ тепловая энергия такой молекулы составляет $5kT/2$, а для N молекул:

$$\frac{5}{2} NkT.$$

Отсюда теплоемкость N молекул при постоянном объеме равна:

$$C_v = \frac{d}{dT} \left(\frac{5}{2} NkT \right) = \frac{5}{2} Nk.$$

Если отнести это к одной грамм-молекуле, то N — число Лошмидта, а Nk — газовая постоянная R . Теплоемкость

(на моль) двухатомной молекулы при постоянном объеме равна, следовательно:

$$c_v = \frac{5}{2} R. \quad (58)$$

Это выражение справедливо, однако, только в области средних температур. Если температура слишком высока, заметно возбуждаются и высшие колебательные и электронные состояния, так что повышается и теплоемкость. При слишком низкой температуре величина kT становится порядка расстояний между вращательными термами. При этом нельзя более пренебрегать квантованием вращательного движения, и c_v становится меньше, чем $5R/2$. Вращательная часть теплоемкости исчезает полностью, когда разность энергий между первым вращательным термом и основным состоянием существенно больше, чем kT . Это явление особенно ярко выражено у H_2 , вращательные термы которого далеко отстоят друг от друга вследствие малого момента инерции молекулы.

С другой стороны, при высоких температурах c_v превосходит значение $5kT/2$, так как постепенно возбуждаются колебательные состояния, а при определенных условиях — и высшие электронные состояния.

Чтобы составить себе представление о вращательном движении при низкой температуре, примем, что основное состояние молекулы является $^1\Sigma$ -термом, так что вращательная энергия выражается формулой:

$$\omega_J = chBJ(J+1).$$

Если сначала пренебречь влиянием ядерного спина, имеющего значение только для молекул, состоящих из одинаковых атомов, статистический вес состояния J оказывается равным $2J+1$ (соответственно $2J+1$ возможным ориентациям вектора импульса вращения). Вероятность состояния w_J будет равна:

$$(2J+1)e^{-\frac{chB}{kT}J(J+1)}, \quad (59)$$

и средняя энергия вращения молекулы имеет вид:

$$\overline{W}_{\text{rot}} = \frac{\sum_0^{\infty} chBJ(J+1)(2J+1)e^{-\frac{chB}{kT}J(J+1)}}{\sum_0^{\infty} (2J+1)e^{-\frac{chB}{kT}J(J+1)}}. \quad (60)$$

Можно показать, что при более высокой температуре эта формула дает для $\overline{W}_{\text{rot}}$ значение kT . Напротив, при низких температурах не только $\overline{W}_{\text{rot}}$, но и ее производная по T , т. е. вращательная часть теплоемкости, очень малы. При $T=0$ они равны нулю. Для средних температур падение теплоемкости может быть численно определено из (60).

При сравнении с экспериментом обнаруживаются существенные расхождения между расчетными и опытными величинами. Можно было бы попытаться объяснить эти расхождения тем, что основной терм $\sum y$ у H_2 симметричен по отношению к электронам и поэтому вращательные состояния с четным J симметричны, а с нечетным J — антисимметричны. Так как ядро водорода обладает спином $1/2$ и подчиняется принципу Паули, то симметричные состояния (пара-водород) имеют суммарный спин ядра, равный нулю, т. е. статистический вес $2J+1$. Антисимметричные состояния (орто-водород), напротив, имеют суммарный спин ядра, равный 1, и, соответственно его трем возможным ориентациям, статистический вес $3(2J+1)$. При учете спина ядра формула (60) должна быть изменена в соответствии с различными вероятностями:

$$(2J+1)e^{-\frac{chB}{kT}J(J+1)} \quad \text{при четном } J$$

и

$$3(2J+1)e^{-\frac{chB}{kT}J(J+1)} \quad \text{при нечетном } J.$$

Но и этой поправкой не достигается совпадения между теорией и экспериментом. По Деннисону, это объясняется тем, что при изменении температуры равновесие между

различными квантовыми состояниями устанавливается не сразу. Скорость установления зависит от вероятности перехода. Так как переходы между симметричными и антисимметричными состояниями маловероятны, то до установления равновесия между пара- и орто-водородом проходит несколько дней. В продолжение короткого периода изменений соотношение в смеси пара- и орто-водорода остается практически постоянным и не изменяется, когда при определении теплоемкости температура сильно понижается. Можно рассматривать водород как смесь двух газов, один из которых обладает только симметричными (пара-водород), а другой — только антисимметричными (орто-водород) вращательными состояниями. Их количества в смеси относятся, как 1:3.

Формула, правильно отображающая изменение теплоемкости, получается, если написать выражение (60) отдельно для этих двух „газов“, а затем выражение с нечетным J умножить на 3 и сложить с выражением с четным J .

30. Распределение интенсивностей в полосах

Интенсивность спектральной линии пропорциональна заполнению исходного состояния и вероятности перехода. Заполнение вращательных термов в тепловом равновесии определяется законом распределения (59), которое, правда, строго применимо только к электронным и колебательным состояниям. Если, например, газ возбужден электрическим разрядом, часть молекул попадает в высшие электронные и колебательные состояния, для которых вероятность заполнения вращательных термов сначала неизвестна. Именно эти высшие электронные термы являются исходными уровнями электронных полос.

Однако путем простого рассуждения можно показать, что и для вращательных термов возбужденных состояний приближенно применимо уравнение (59). Возбуждение молекул в разряде происходит при столкновении с ионами или электронами, причем J редко изменяется больше, чем на единицу. Так как, кроме того, продолжительность жизни возбужденной молекулы очень мала и за это время враща-

тельное состояние не может претерпеть никаких существенных изменений, то относительная вероятность различных вращательных термов в возбужденном состоянии почти та же, что и в основном.

Интенсивность линии полосы определяется не только заполнением исходного терма, но и вероятностью соответствующего ей перехода. Например, для перехода между двумя $^1\Sigma$ -термами, разность частот которых велика по сравнению с таковой для вращательных термов, вероятность для переходов $J \rightarrow J+1$ (Р-ветвь) пропорциональна $J+1$, для переходов $J \rightarrow J-1$ (Q-ветвь) пропорциональна J . Произведение заполнения исходного терма и вероятности перехода, определяющее интенсивность, таким образом, равно:

$$(J+1)e^{-\frac{hcB}{kT}J(J+1)} \text{ (Р-ветвь)}$$

и

$$Je^{-\frac{hcB}{kT}J(J+1)} \text{ (Q-ветвь)}.$$

Отсюда видно, что интенсивность для перехода $J \rightarrow J-1$ вблизи нулевой линии очень мала, затем, с ростом J , растет, достигает максимума, после чего снова падает, причем:

$$J_{\max} = \sqrt{\frac{kT}{2hcB}}.$$

С помощью этого соотношения может быть приближенно определен момент инерции молекулы по неразрешенной вращательно-колебательной полосе. Так как обе ветви вращательно-колебательной полосы расположены симметрично по отношению к нулевой линии (фиг. 5), а расстояние между линиями постоянно и равно $2B$, то расстояние между максимумами интенсивности равно:

$$\Delta\nu_{\max} = 4BJ_{\max} = \sqrt{\frac{8kTB}{hc}},$$

из которого при известной температуре можно определить B . В частности, для тяжелых молекул, у которых из-за боль-

шого момента инерции линии расположены очень густо и поэтому трудно разделимы, это уравнение делает возможным определение момента инерции по расположению максимумов интенсивности.

31. Постоянная энтропии

Для расчета химического равновесия между различными газами недостаточно знать только связанные с реакциями теплоты образования. В условия равновесия входят постоянные, которые должны быть определены термодинамическим путем из абсолютных постоянных энтропии, участвующих в реакции газов.

В III части книги мы увидим, что вопрос постоянных энтропии тесно связан с вырождением газов, которым объясняется исчезновение теплоемкости одноатомных газов при абсолютном нуле. Для энтропии газов, атомы которых имеют простой, т. е. невырожденный, основной терм, мы получим (ч. III, раздел 12) следующее выражение

$$S = Nk \left\{ \frac{3}{2} \log T + \log V - \log N + \log \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} e^{5/2} \right\}, \quad (61)$$

где N — число атомов, m — их масса, V — объем газа и e — основание натуральных логарифмов.

Формула (61) не справедлива для очень низких температур, при которых проявляются явления вырождения, и для очень высоких температур, при которых имеют значение возбужденные атомные состояния.

Энтропия газовой смеси равна сумме отдельных энтропий, если можно рассматривать газ как идеальный.

Рассмотрим газ, состоящий из атомов или молекул с различными уровнями энергии $w_0 = 0, w_1, w_2, \dots$, где w_0 — основное состояние, от которого отсчитываются все остальные состояния. n -кратно вырожденное состояние считается n раз, так что все энергетические уровни w_i являются простыми. До тех пор, пока не возбуждены высшие состояния w_i , справедлива формула (61). Для одноатомных газов с простым невырожденным основным состоянием это

имеет место еще при относительно высоких температурах. У молекул, напротив, уже при достаточно низких температурах происходит тепловое возбуждение высших вращательных состояний.

Если термически возбуждены высшие состояния, то при температуре T число молекул в состоянии w_i , по закону Больцмана, равно:

$$N_i = N \frac{e^{-\frac{w_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{w_i}{kT}}}. \quad (62)$$

Чтобы вычислить постоянную энтропии этого возбужденного газа, будем рассматривать его как смесь, число компонент которой равно числу возбужденных состояний. i -тая компонента состоит из N_i молекул, с энергией w_i . Суммарная энтропия равна тогда сумме отдельных энтропий компонент, которые могут быть вычислены так же, как для обыкновенных газов, по формуле (61). Уравнение справедливо не только для одноатомных газов. Оно предполагает лишь, что все частицы находятся в одинаковом (простом) квантовом состоянии, так что для полного описания последнего достаточно дать распределение энергии поступательного движения. Для N_i молекул в i -том состоянии это условие выполнено, и, следовательно, применима формула (61).

Суммарная энтропия нашего газа равна:

$$S = \sum_{i=0}^{\infty} S_i = \sum_{i=0}^{\infty} k N_i \times \\ \times \left\{ \frac{3}{2} \log T + \log V - \log N_i + \log \frac{(2\pi m k)^{3/2} e^{5/2}}{h^3} \right\}.$$

Так как $\sum N_i = N$, то эта формула переходит в следующую:

$$S = k N \left\{ \frac{3}{2} \log T + \log V + \log \frac{(2\pi m k)^{3/2} e^{5/2}}{h^3} \right\} - \\ - k \sum_i N_i \log N_i.$$

Из (62) следует:

$$\begin{aligned} \sum_i N_i \log N_i &= \frac{N}{\sum_i e^{-\frac{w_i}{kT}}} \sum_i e^{-\frac{w_i}{kT}} \left\{ \log N - \frac{w_i}{kT} - \log \sum_i e^{-\frac{w_i}{kT}} \right\} = \\ &= N \log N - N \log \sum_i e^{-\frac{w_i}{kT}} - \frac{N}{kT} \frac{\sum_i w_i e^{-\frac{w_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{w_i}{kT}}} = \\ &\doteq N \log N - N \log \sum_i e^{-\frac{w_i}{kT}} - \frac{N}{kT} \bar{w}, \end{aligned}$$

где \bar{w} — среднее значение внутренней энергии молекул.

Суммарная энтропия оказывается, наконец, равной

$$\begin{aligned} S &= kN \left\{ \frac{3}{2} \log T + \log V - \log N + \log \frac{(2\pi mk)^{3/2} e^{5/2}}{h^3} \right\} + \\ &+ kN \left\{ \frac{\bar{w}}{kT} + \log \sum_i e^{-\frac{w_i}{kT}} \right\}. \end{aligned} \quad (63)$$

Это выражение отличается от (61) только последним членом, содержащим долю в энтропии, за счет термически возбужденных состояний.

В качестве примера вычислим энтропию двухатомного газа с основным электронным термом $^1\Sigma$. Значения энергии вращательных термов тогда равны:

$$chBJ(J+1).$$

Спином ядра сначала пренебрегаем. Считаем, что температура настолько высока, что kT велико по сравнению с расстояниями между вращательными термами, но мало по сравнению с энергией возбуждения колебательных и электронных термов. Тогда мы можем ограничиться влиянием вращательных термов.

Вычислим сначала величину $\sum_i e^{-\frac{w_i}{kT}}$, в которой также следует учитывать только вращательные термы. Состояние

с квантовым числом J имеет вероятность $e^{-\frac{chB}{kT} J(J+1)}$ и вес $2J+1$, т. е. оно должно считаться $(2J+1)$ раз. Отсюда:

$$\sum_i e^{-\frac{w_i}{kT}} = \sum_{J=0} J(2J+1) e^{-\frac{chB}{kT} J(J+1)}.$$

Так как kT очень велико, то мы можем заменить эту сумму интегралом и, кроме того, пренебречь 1 по сравнению с J . Тогда получим:

$$\sum_i e^{-\frac{w_i}{kT}} = \int_0^{\infty} 2J e^{-\frac{chB}{kT} J^2} dJ = \frac{kT}{chB}. \quad (64)$$

\bar{w} (в нашем случае — средняя вращательная энергия), согласно формуле (60), имеет значение kT . Отсюда (63) преобразуется к следующему виду:

$$S = kN \left\{ \frac{5}{2} \log T + \log V - \log N - \log(hcB) + \right. \\ \left. + \log \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2} e^{7/2}}{h^3} \right\}, \quad (65)$$

где, по формуле (15), B зависит от момента инерции.

При выводе (65) мы не учитывали спин ядра. Если ядра имеют спин, необходимо различать молекулы с одинаковыми и разными ядрами. Если оба ядра различны и обладают спином I_1 и, соответственно, I_2 , веса отдельных состояний должны быть просто помножены на $(2I_1+1)(2I_2+1)$, соответственно $(2I_1+1)$ возможностям ориентировки одного и $(2I_2+1)$ возможностям ориентировки второго ядра. На такую же величину умножается поэтому (64), вследствие чего в выражении для энергии (65) появляется новый член:

$$kN \log [(2I_1+1)(2I_2+1)].$$

В случае молекулы, состоящей из одинаковых атомов с ядерным спином I , состояния с четными или нечетными J , в зависимости от статистики, которой подчиняются ядра (раздел 22), имеют статистические веса $(I+1)(2I+1)$ и,

соответственно, $I(2I+1)$, или наоборот. Так как, заменив суммирование интегрированием, мы пренебрегли расстояниями между отдельными вращательными термами, то мы можем просто умножить (64) на среднее значение обоих коэффициентов:

$$\frac{(2I+1)^2}{2}.$$

Дополнительный член в выражении энтропии запишется тогда в виде:

$$kN \{2 \log (2I+1) - \log 2\}.$$

Вследствие наших упрощений эти уравнения справедливы только в температурном интервале, в котором теплоемкость двухатомных газов равна $5R/2$.

ГЛАВА IV

МНОГОАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

32. Структура многоатомных молекул

Как мы уже видели, двухатомные молекулы и их спектры исследованы весьма детально. Наоборот, свойства многоатомных молекул как экспериментально, так и теоретически до сих пор изучены значительно меньше.

В то время как для выяснения структуры двухатомной молекулы достаточно определить равновесное расстояние между атомами, в многоатомной молекуле нужно еще знать взаимное расположение атомов, что представляет большие дополнительные трудности. Поэтому для изучения структуры многоатомных молекул необходимо одновременно пользоваться различными, частично косвенными методами. Важнейшие из них мы далее коротко изложим.

Первой существенной отправной точкой является химическая структурная формула. Она особенно помогает при изучении структуры органических молекул. Так, представление о равноценности четырех валентностей атома углерода, расположенных по углам тетраэдра, дает в большинстве

случаев ясную картину расположения атомов. Эта картина подтверждается и дополняется другими методами, которые позволяют определить также расстояния между атомами. Молекулы метана CH_4 , а также CCl_4 , CBr_4 и др., согласно структурной теории, состоят из атома углерода, расположенного в центре тетраэдра, по углам которого находятся атомы H, Cl или Br. Эта структура подтверждается физическими методами, которые, кроме того, позволяют определить длину ребра тетраэдра. Для простых замещенных производных метана, как, например, для CH_3Cl , химики принимают аналогичную структуру с несколько искаженным тетраэдром. Из соображений симметрии три атома водорода образуют равносторонний треугольник, центр которого лежит на прямой, проходящей через оба других атома. Расстояния трех атомов водорода от атома хлора равны между собой, но отличны от длины стороны основного треугольника.

Для сложных молекул структурная формула оставляет открытыми несколько возможностей строения. Часто выбор между ними не может быть сделан и с помощью других методов. Если представить себе, например, оба атома углерода этана $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ лежащими на прямой линии, то каждые три атома водорода расположены в плоскости, перпендикулярной к этой прямой. Они образуют углы двух равносторонних треугольников и находятся на одинаковом расстоянии от соответствующего атома углерода. Формула, однако, не дает данных о взаимном расположении обоих треугольников.

Из структурной формулы следует шестиугольное строение молекулы бензола C_6H_6 . Однако взаимное расположение атомов углерода и атомов водорода структурной формулой не выясняется.

33. Рассеяние молекулами рентгеновских лучей

Другой метод определения структуры молекулы, дающий, по крайней мере в простейших случаях, хорошие результаты, состоит в применении рентгеновских лучей, с помощью которых, как известно, может быть точно определена структура кристаллов.

Если пучок рентгеновских лучей падает на молекулу, то лучи, падающие на отдельные атомы, интерферируют между собой; при исследовании рассеянных лучей, в зависимости от угла рассеяния, наблюдаются максимумы и минимумы интенсивности.

Эксперимент производится следующим образом. Пучок рентгеновских лучей направляется на сосуд, содержащий пары исследуемого вещества. На своем пути через сосуд рентгеновские лучи встречают молекулы со всевозможными ориентациями. Таким образом, наблюдаемое в одном определенном направлении рассеянное излучение фактически является средним значением интенсивности рассеянного излучения. Если перпендикулярно к направлению первичного пучка лучей поставить фотографическую пластинку, то на ней будет видно изображение прямого луча, окруженное концентрическими кольцами. По положению и интенсивности этих колец можно сделать вывод о расположении атомов в молекуле. Конечно, этот способ применим только в простейших случаях, так как истолкование картин рассеяния затрудняется побочными явлениями.

Атомы не являются рассеивающими точками. Их протяженность имеет величину того же порядка, что и расстояния между ними в молекуле и длина волны рентгеновских лучей. Поэтому кольца оказываются размытыми, и детали их структуры легко теряются. Это влияние может быть учтено, если известно распределение электронов в атоме. Далее, некогерентное рассеянное излучение за счет эффекта Комптона, создающее сплошной фон, также ведет к возмущению первоначальной картины.

Кроме того, необходимо учесть, что легкими атомами, в частности водородом, рентгеновские лучи рассеиваются очень слабо. Поэтому расположение легких атомов этим способом вообще не может быть определено. Тепловое движение молекул также уменьшает резкость интерференционных колец.

Особенно неприятно то обстоятельство, что эти наблюдения не могут быть произведены над жидкостями, а только над газами и парами, хотя рассеивающая способность по-

следних значительно меньше. При рассеянии рентгеновских лучей в жидкостях, даже в одноатомных (например, в ртути), появляются диффузионные кольца, похожие на „молекулярные кольца“. Появление этих колец объясняется тем, что благодаря своей протяженности частицы жидкости распределяются в пространстве не хаотически, а в известной степени упорядоченно, поскольку расстояние между двумя частицами не может быть меньше суммы их радиусов. Это расстояние, при котором частицы соприкасаются, встречается тем чаще, чем плотнее расположены частицы, и дает в картинах рассеяния жидкостей диффузионное кольцо. Это „кольцо жидкости“ исчезает, как только среднее расстояние между частицами становится большим по сравнению с их диаметром. Поэтому структура молекулы может быть определена только по наблюдениям над газами и парами.

Вместо рентгеновских лучей могут употребляться и электронные лучи, для которых имеют место те же явления. Они дают даже значительно более интенсивные картины рассеяния. Однако разрешающая способность в случае рентгеновских лучей больше.

34. Электрическая поляризуемость молекул

Одним из важнейших методов молекулярной физики является определение электрического момента отдельных молекул путем измерения электрической поляризуемости.

В молекуле, находящейся в электрическом поле, индуцируется электрический момент, в первом приближении пропорциональный напряженности поля E . Коэффициент пропорциональности α называют электрической поляризуемостью.

Поляризуемость молекулы составляется обычно из двух частей. Первая образуется вследствие того, что молекула состоит из отрицательных электронов и положительных ядер, на которые в поле действуют противоположно направленные силы. Центры тяжести положительных и отрицательных зарядов смещаются полем друг относительно друга; молекула поляризуется. Поляризационным силам противодействуют внутренние силы между электронами и ядрами, стремящиеся

сохранить первоначальную структуру молекулы. Под влиянием этих двух противоположных сил молекула получает пропорциональный электрическому полю момент αE . Величина этого момента зависит в общем случае от ориентации молекулы в направлении поля. В молекуле имеются направления более сильной и более слабой поляризуемости. Так как в газе молекулы имеют всевозможные направления, то наблюдается только среднее значение, которое мы обозначим через α_0 . Величина α_0 представляет собой независящее от температуры свойство молекулы. Этот вид поляризуемости называется „деформационной поляризацией“, так как она соответствует частичному изменению структуры молекулы, именно — сдвигу положительных ядер по отношению к отрицательным электронам.

Кроме того, во многих молекулах существует второй вид поляризуемости, так называемая „поляризация ориентации“. Многие молекулы и в отсутствии электрического поля обладают постоянным электрическим моментом μ . Например, все молекулы, состоящие, подобно NaCl , из ионов противоположных знаков, обладают моментом, равным просто произведению заряда на расстояние между ионами. Но и гомеоплярные двухатомные молекулы обычно имеют электрический момент. Исключение составляют, конечно, молекулы с одинаковыми атомами, у которых из соображений симметрии он отсутствует. Многоатомные молекулы также обладают постоянным электрическим моментом, когда это совместимо с условиями симметрии. Молекулы, обладающие таким моментом, называются полярными.

Когда такая молекула находится в электрическом поле, постоянный момент стремится установиться в направлении поля. Этим ориентирующим силам противодействует тепловое движение, стремящееся создать беспорядочное распределение молекул по всем возможным направлениям. В тепловом равновесии электрический момент μ чаще принимает направление поля, чем противоположное. Средняя величина проекции момента на направление поля поэтому отлична от нуля, т. е. газ поляризован.

В то время как поляризация деформации независима от

температуры, поляризация ориентации, при неизменной силе поля, с повышением температуры падает. Это происходит потому, что с повышением температуры усиливается тепловое движение, противодействующее установлению для моментов определенной ориентации.

Теория поляризации ориентации очень сходна с ланжевеновской теорией парамагнетизма. Она дает для температур, при которых можно не учитывать квантование вращательного движения, величину поляризации, равную:

$$\frac{\mu^2}{3kT},$$

т. е. поляризация ориентации обратно пропорциональна абсолютной температуре. К аналогичному результату приводит и квантово-механический расчет.

Суммарная поляризуемость α равна сумме деформационной и ориентационной частей:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT}. \quad (66)$$

Для газа можно пренебречь взаимным влиянием молекул. Отсюда диэлектрическая восприимчивость равна произведению поляризуемости α отдельной молекулы на число n молекул, содержащихся в единице объема. Поэтому диэлектрическая постоянная равна:

$$\epsilon = 1 + 4\pi n\alpha. \quad (67)$$

В случае жидкости взаимным возмущением молекул пренебречь нельзя. Однако во многих случаях можно учесть влияние соседних молекул упрощенным способом и получить, таким образом, для поляризуемости отдельной молекулы формулу Клаузиуса-Мозотти:

$$\alpha = \frac{3}{4\pi n} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}. \quad (68)$$

35. Электрический момент молекул

Из описанных в предыдущем параграфе закономерностей вытекает простая возможность выяснения наличия у молекулы постоянного электрического момента (дипольного момента) и измерения этого момента. Поляризуемость молекулы и, следовательно, диэлектрическая постоянная (отнесенная к равной плотности, т. е. к одинаковому числу частиц) не зависит от температуры, если молекула не имеет постоянного электрического момента. Когда, напротив, имеется постоянный момент, поляризуемость, а следовательно, и диэлектрическая постоянная уменьшаются при повышении температуры.

Следовательно, по независимости диэлектрической постоянной от температуры можно непосредственно судить об отсутствии постоянного момента. Если, с другой стороны, диэлектрическая постоянная зависит от температуры, то по формуле (67) или (68) вычисляется молекулярная поляризуемость α . Нанесенная как функция $1/T$, последняя, по формуле (66), должна дать прямую, из наклона которой может быть получена величина μ постоянного момента.

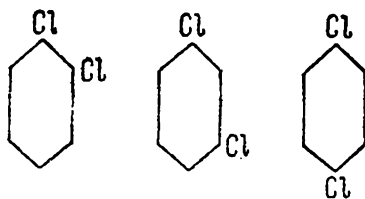
Знание электрического момента молекулы дает важные сведения о ее структуре. В частности, когда электрический момент равен нулю, можно прийти к общему выводу о том, что отсутствие постоянного момента связано с симметрией молекулы. Почти невероятно, что момент только случайно неизмеримо мал. Например, фактом отсутствия постоянного момента у молекул CH_4 и CCl_4 подтверждается принятая по стехиометрическим соображениям тетраэдрическая структура этих молекул. Наоборот, следует ожидать электрического момента, если, например, в метане симметрия нарушается частичным замещением атомов водорода. Центральная симметрия тогда уничтожается, и, действительно, у молекул CH_2Cl_2 , CHCl_3 и др. наблюдается электрический момент.

В этом отношении особый интерес представляет молекула бензола. В соответствии со структурной формулой она не имеет электрического момента. Но все ее простые замещенные

производные, как, например, C_6H_5Cl , обладают дипольным моментом, что понятно из структурной формулы:



Из трех двукратно замещенных хлорбензолов: орто-мета- и парадихлорбензола



на основании соотношений симметрии, только два первых должны являться электрическими диполями. Представим себе, что каждому атому хлора, расположенному в бензольном кольце, соответствует направленный к центру кольца электрический момент, величина которого совпадает с величиной дипольного момента моноклорбензола ($1,5 \cdot 10^{-18}$ ESE). Тогда полный момент ортодихлорбензола является результирующей двух таких моментов, образующих друг с другом угол в 60° . Его величина равна, следовательно, $1,5 \cdot 10^{-18} \sqrt{3} = 2,6 \cdot 10^{-18}$ ESE. У метадихлорбензола направления обоих составляющих моментов образуют угол в 120° . Величина полного момента поэтому равна величине единичного момента — $1,5 \cdot 10^{-18}$ ESE. У парадихлорбензола, в котором атомы хлора расположены симметрично, нельзя ожидать наличия электрического момента, так как оба вектора имеют проти-

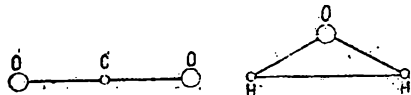
воположные направления. Эти данные сопоставлены ниже с результатами эксперимента:

	Вычислено	Наблюдено
C_6H_6Cl	$1,5 \cdot 10^{-18}$	$1,6 \cdot 10^{-18}$
$o-C_6H_4Cl_2$	$2,6 \cdot 10^{-18}$	$2,25 \cdot 10^{-18}$
$m-C_6H_4Cl_2$	$1,5 \cdot 10^{-18}$	$1,4 \cdot 10^{-18}$
$p-C_6H_4Cl_2$	0	0

Совпадение — весьма хорошее. Отклонения объясняются тем, что в действительности углы не полностью соответствуют принятым нами упрощениям.

В некоторых простых случаях по отсутствию дипольного момента можно непосредственно определить структуру молекулы. Так, молекула

диоксида углерода CO_2 , не имеющая момента, может иметь только линейную форму, изображенную на фиг. 28,



Фиг. 28. Структура молекул CO_2 и H_2O .

так как для любой другой формы момент будет отличен от нуля. Таковую же симметричную структуру, подтвержденную, впрочем, другими методами, имеет также неполярная молекула сероуглерода CS_2 . Наоборот, в H_2O , а также в SO_2 и H_2S атомы образуют равнобедренный треугольник (фиг. 28). Все эти молекулы обладают большими дипольными моментами. У молекулы аммиака равноценность трех атомов водорода и существование электрического момента заставляет предположить пирамидальное расположение, в котором атомы водорода образуют лежащий в основании равнобедренный треугольник, а равноотстоящий от всех трех атомов водорода атом азота располагается на вершине пирамиды.

36. Вращательные термы многоатомных молекул

В многоатомных молекулах так же, как и в двухатомных, можно в первом приближении колебания ядер относительно положения равновесия и вращение всей молекулы, рассмат-

риваемой в качестве жесткой, считать независимыми друг от друга. Но, в то время как в двухатомных молекулах система электронных термов хорошо известна и во многих случаях теоретически объяснена, в многоатомных молекулах она известна очень мало. Исследование частот колебаний поэтому ограничивается почти исключительно основным электронным состоянием. Вращение многоатомных молекул также изучено лишь в самых простых случаях.

Вращательное движение линейных многоатомных молекул, например, молекулы CO_2 или ацетилен $\text{HC} \equiv \text{CH}$, четыре атома которого в состоянии равновесия также лежат на одной прямой, можно рассматривать так же, как для двухатомных молекул. Если принять, что момент количества движения электронов в направлении молекулярной оси равен нулю (это допущение возможно только для простейших молекул в основном состоянии), то можно использовать формулу для жесткого ротатора. Энергия J -го вращательного уровня будет тогда равна:

$$chBJ(J + 1)$$

с константой B , которая, согласно (15), обратно пропорциональна моменту инерции молекулы. Такая молекула будет, следовательно, обладать вращательными или вращательно-колебательными полосами и вращательными линиями Рамана, подобными тем, которые мы изучали у двухатомных молекул. По расстояниям между вращательными линиями здесь также может быть определен момент инерции. Так, из вращательного спектра Рамана получается момент инерции молекулы CO_2 . Он оказывается равным приблизительно $70 \cdot 10^{-40}$ г/см². Так как структура молекулы симметрична, то отсюда следует, что расстояние $\text{C} - \text{O}$ равно 1,16 Å.

Сложнее соотношения в молекулах, атомы которых не лежат на одной прямой. Они имеют три (в общем случае различных) главных момента инерции. И ведут себя, следовательно, так, как произвольное жесткое тело при вращении вокруг своего центра тяжести (волчок). Однако применение квантовых законов к этому случаю довольно сложно, особенно когда все три главных момента инерции I_x , I_y и I_z различны. В этом

случае невозможно дать точную формулу для вращательных термов. Когда два из моментов инерции, например I_x и I_y , равны по величине, а следовательно, эллипсоид инерции обладает вращательной симметрией, для энергии вращательных состояний получается выражение:

$$W_{\text{rot}} = \frac{h^2}{8\pi^2} \left[\frac{I}{I_x} J(J+1) + \left(\frac{I}{I_z} - \frac{I}{I_x} \right) \Omega^2 \right]. \quad (69)$$

Ω может принимать значения $0, \pm 1, \pm 2 \dots$, а J — значения $|\Omega|, |\Omega|+1, |\Omega|+2, \dots$

Формула (69) проверена и подтверждена на спектре молекулы NH_3 .

37. Колебания многоатомных молекул

Молекула, находящаяся в определенном электронном состоянии, например, в основном состоянии, ведет себя так, как будто ядра связаны квазиупругими силами, в первом приближении пропорциональными расстояниям удаления ядер от их положения равновесия. Если мы выведем ядра из этого положения и затем предоставим их самим себе, то они будут совершать упругие колебания относительно этого положения равновесия. До тех пор, пока амплитуда этих колебаний мала, их можно разложить в ряд гармонических колебаний, частоты которых — нормальные частоты колебаний молекулы — зависят от массы ядер и сил, действующих между ними.

Если молекула состоит из N атомов, она представляет собой систему, обладающую $3N$ степенями свободы. Но три степени свободы соответствуют перемещению и три — вращению молекулы как целого, так что на долю деформации, т. е. на движение атомов друг относительно друга, приходится $3N-6$ степеней свободы. Этим $3N-6$ степеням свободы соответствуют $3N-6$ нормальных колебаний, которые могут быть не все различными. Нормальные колебания, имеющие одинаковую частоту, называют вырожденными. Линейные молекулы обладают только двумя вращательными степенями свободы, так как вращение вокруг молекулярной

оси при подсчете степеней свободы не учитывается. Такая молекула имеет, следовательно, $3N - 5$ нормальных колебаний.

Общий метод определения нормальных колебаний и соответствующих форм колебания состоит в следующем. Обозначаем через $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots, \xi_{3N}$ компоненты смещения N ядер, а через $\dot{\xi}_1, \dot{\xi}_2, \dot{\xi}_3, \dots, \dot{\xi}_{3N}$ — их производные по времени. Кинетическая энергия T является квадратичной ортогональной функцией $\dot{\xi}_i$:

$$T = \frac{1}{2} \sum m_i \dot{\xi}_i^2. \quad (70)$$

До тех пор, пока амплитуды малы, а колебания, следовательно, гармонические, потенциальная энергия V представляет собой квадратичную функцию ξ_i :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{ik} v_{ik} \xi_i \xi_k. \quad (71)$$

Заменяем теперь ξ_i новой переменной ζ_i :

$$\zeta_i = \sqrt{m_i} \xi_i,$$

так что T выразится в виде:

$$T = \frac{1}{2} \sum \dot{\zeta}_i^2, \quad (72)$$

а V :

$$V = \frac{1}{2} \sum v_{ik} \zeta_i \zeta_k. \quad (73)$$

Дальнейшей заменой координат V также переводится в ортогональную квадратичную форму от новых переменных u_i :

$$V = \frac{1}{2} \sum v_i u_i^2. \quad (74)$$

Известно, что это преобразование всегда возможно путем решения секулярного уравнения вида (73), корни которого непосредственно дают коэффициенты v_i уравнения (74). Так

как это преобразование ортогонально, то кинетическая энергия и в новых переменных сохраняет вид:

$$T = \frac{1}{2} \sum \dot{u}_i^2.$$

Для полной энергии молекулы окончательно получаем выражение:

$$W = \sum \frac{1}{2} (\dot{u}_i^2 + v_i u_i^2), \quad (75)$$

в котором переменные разделены. Отдельные члены, соответствующие различным переменным u_i , представляют собой энергию гармонического осциллятора. Его частота ν_i задается через значения коэффициента v_i с помощью соотношения:

$$4\pi^2 \nu_i^2 = v_i. \quad (76)$$

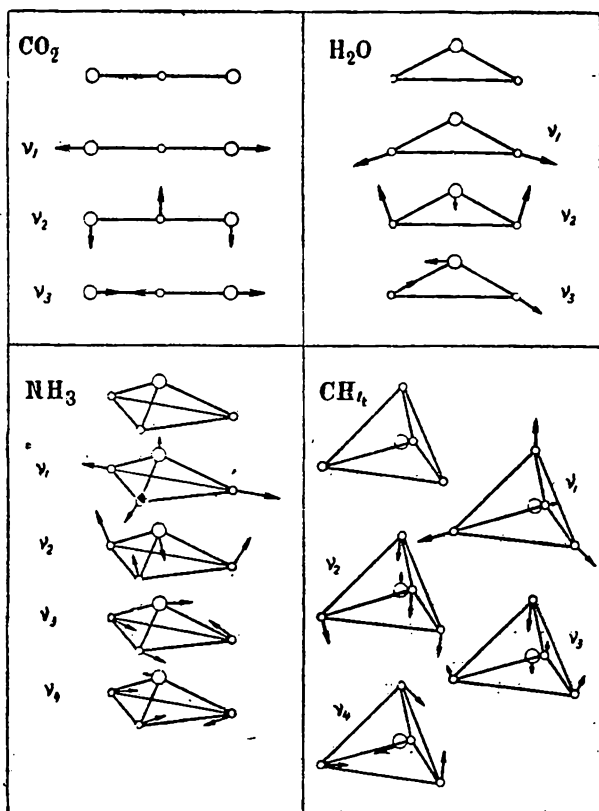
Решением секулярного уравнения и определением коэффициентов v_i можно, следовательно, найти частоты нормальных колебаний из (70) и (71). Из $3N$ частот, которые могут частично совпадать, 6 соответствуют степеням свободы без деформации и поэтому равны нулю. Остальные $3N - 6$ частот являются характеристическими частотами молекул, каждая из которых соответствует определенной форме колебаний. Если две или более из них совпадают, то форма колебаний неопределенна, так как она может быть представлена любой линейной комбинацией соответствующих отдельных колебаний.

Для простых молекул с особыми свойствами симметрии можно избежать полного решения секулярного уравнения и вывести характеристические формы колебаний из наглядных соображений.

Наиболее удобным является следующий метод. Сначала сопоставляются все элементы симметрии молекулы и подбираются формы колебаний, при которых молекула и во время деформации сохраняет полную симметрию. Такие колебания называются полностью симметричными. Если далее постепенно отбрасывать отдельные условия симметрии и отмечать колебания, удовлетворяющие уменьшенным условиям симметрии,

получаются последовательно все остальные колебания молекулы.

На фиг. 29 сопоставлены нормальные колебания для некоторых важных типов молекул.



Фиг. 29. Нормальные колебания некоторых важных типов молекул.

Видно, что молекулы типа CO₂ обладают тремя нормальными колебаниями ν_1 , ν_2 и ν_3 , причем ν_1 и ν_3 — простые колебания, а ν_2 — двойное колебание, которое всегда можно

разложить на два независимых колебания, происходящих во взаимно перпендикулярных плоскостях.

На этом простом примере мы применим упомянутые выше соображения симметрии. В состоянии равновесия молекула CO_2 обладает тремя взаимно перпендикулярными плоскостями симметрии (α), (β), (γ). Плоскости (β) и (γ) пересекаются по молекулярной оси, в то время как плоскость (α) образует с ней угол в 90° и проходит через атом С. На фиг. 29 (β) расположена, например, в плоскости фигуры, а (γ) — перпендикулярно к ней. Положение атомов определяется тогда одним параметром, а именно — расстоянием С — О. В соответствии с этим имеется только одно совершенно симметричное нормальное колебание (ν_1). Все остальные колебания изменяют симметрию молекулы. Если молекула во время колебания должна сохранять только плоскости симметрии (α) и (β), то атом углерода должен перемещаться вдоль линии пересечения обеих этих плоскостей, принимаемой нами за ось x . Оба атома кислорода должны колебаться симметрично по отношению к (α) в плоскости фигуры (β). Пусть их координатами будут ξ и $\pm \zeta$. Колебания будут полностью описываться значениями x , ξ , ζ . Создается впечатление, что имеется 3 нормальных колебания с рассматриваемым свойством симметрии. Одно из них, однако, соответствует полностью симметричному колебанию ν_1 , в то время как другое представляет собой просто перемещение молекулы как целого в направлении оси x . Остается, следовательно, только одно нормальное колебание, оставляющее неизменными элементы симметрии (α) и (β) (ν_2 на фиг. 29). С (α) и (γ) вместо (α) и (β) также получается нормальное колебание с той же частотой ν_2 . Эти колебания, следовательно, вырождены.

Если сохраняются только плоскости симметрии (β) и (γ), то все три атома колеблются вдоль молекулярной оси, по которой пересекаются обе эти плоскости. Колебательное состояние молекулы описывается тогда одной координатой каждого из трех атомов. Снова существует видимость того, что три параметра указывают на три нормальных колебания молекулы. Однако одно из них снова полностью симметрич-

ное колебание, другое является перемещением молекулы как целого в направлении оси, и только третье представляет собой новое нормальное колебание. На фиг. 29 оно обозначено через ν_3 . Этим исчерпываются все $3N-5$ колебаний молекулы CO_2 . Молекулы типа H_2O имеют вследствие своей структуры только три нормальных колебания ν_1 , ν_2 и ν_3 , которые изображены на фиг. 29. Колебания с частотами ν_1 и ν_2 имеют ту же симметрию, что и сама молекула, следовательно, являются полностью симметричными. В ν_3 сохраняется только одна из плоскостей симметрии.

Молекулы типа NH_3 обладают четырьмя различными нормальными колебаниями ν_1 , ν_2 , ν_3 и ν_4 . Полностью симметричные колебания ν_1 и ν_2 имеют, как и сама молекула, ось симметрии, совпадающую с высотой пирамиды, и три плоскости симметрии, каждая из которых проходит через атом водорода. Эти оба колебания — простые. Колебания ν_3 и ν_4 , напротив, — дважды вырожденные.

Тетраэдрические молекулы (CH_4 и др.) также имеют четыре различных нормальных колебания ν_1 , ν_2 , ν_3 и ν_4 . Колебанию ν_1 соответствуют сжатие и расширение тетраэдра, причем центральный атом находится в состоянии покоя. Оно, следовательно, является простым и полностью симметричным. Колебания ν_2 и ν_3 — трижды вырожденные. Соответствующие формы колебания имеют тройную симметрию. Наконец, ν_4 — дважды вырожденное колебание, при котором центральный атом находится в покое, а атомы тетраэдра колеблются парно друг относительно друга на шаровой поверхности вокруг центрального атома.

38. Инфракрасные спектры многоатомных молекул

До тех пор, пока смещения атомов молекулы очень малы, можно считать колебания гармоническими. При больших амплитудах появляются отклонения от пропорциональности между противодействующей силой и расстоянием удаления от положения покоя, т. е. колебания становятся агармоническими.

Для гармонических колебаний легко получить уровни энергии, соответствующие отдельным квантовым состояниям, так как молекулу можно заменить системой из $3N - 6$ осцилляторов, частоты которых соответствуют нормальным частотам $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots$. Каждый осциллятор обладает энергией $\frac{1}{2} h\nu_i + v_i h\nu_i$, где v_i — целое число.

Если пренебречь нулевой энергией $\sum \frac{1}{2} h\nu_i$, то энергия этой системы осцилляторов, или колебательная энергия всей молекулы, равна

$$W_{\text{колеб.}} = \sum h\nu_i v_i. \quad (77)$$

Молекула может излучать или поглощать только частоты, соответствующие разностям между двумя различными значениями $W_{\text{колеб.}}$. Это могут быть не только нормальные частоты ν_i , но и высшие гармонические и комбинационные частоты. Так же, как и для двухатомных молекул, и по той же причине нормальные колебания проявляются, в общем, наиболее интенсивно. Интенсивность перехода определяется величиной соответствующих матричных элементов M_{ik} электрического момента M . Этот момент M может быть разложен в ряд по степеням координат u_1, u_2, u_3, \dots отдельных нормальных колебаний:

$$M = M_0 + \sum_i M_{1i} u_i + \sum_{ik} M_{2ik} u_i u_k + \dots \quad (78)$$

Первый член M_0 постоянен и представляет собой постоянный электрический момент молекулы и может быть равен нулю. На излучении он не сказывается. Если ограничиться линейными членами $\sum M_{1i} u_i$, т. е. гармоническим случаем, то матричный элемент будет отличен от нуля, только если одно из квантовых чисел изменяется на единицу. Следовательно, в первом приближении появляются только основные колебания. Высшие гармоники и комбинационные частоты появляются тогда, когда нельзя пренебречь членами второй и высших степеней в разложении (78), т. е. ангармоничностью. Поэтому они вообще менее интенсивны.

Естественно, обычно проявляются не только чистые колебательные линии, но и вращательно-колебательные полосы, возникающие при одновременном изменении вращательного состояния. По строению и внешнему виду они очень похожи на вращательно-колебательные полосы двухатомных молекул. Однако у нелинейных молекул вращательная структура значительно сложнее.

Обычно инфракрасные спектры многоатомных молекул исследуются в поглощении с помощью инфракрасного спектрографа. Так как разрешающая способность этих приборов не очень велика, то в большинстве случаев вместо вращательной структуры наблюдаются два абсорбционных максимума, разделенных минимумом (см. раздел 30).

Чаще всего в спектрах поглощения обнаруживаются только переходы, исходящие из основного колебательного состояния, поскольку при температуре, при которой обычно производятся исследования (комнатная температура), более высокие колебательные состояния заметно возбуждаются только у молекул с малыми частотами колебаний. Такими малыми частотами (около 200 см^{-1} и меньше) обладают только молекулы с тяжелыми ядрами. Молекулы, содержащие водород, вследствие малой массы атома H обладают в большинстве случаев группой колебательных частот в области 3000 см^{-1} , которая, естественно, не возбуждается при комнатной температуре. Как мы видели, нормальные колебания молекулы обычно являются наиболее интенсивными. При наблюдениях над парами большой плотности и при наличии большой толщины слоя, получается трудно расшифровываемое смещение высших гармоник и комбинационных частот, в которых зачастую очень трудно различить нормальные колебания. При работе с меньшими плотностями и при меньшей толщине слоя нормальные колебания легко различимы по своей интенсивности. Об интенсивности поглощения в нормальных колебаниях можно судить уже по тому факту, что даже самое ничтожное содержание CO_2 в атмосферном воздухе при малых толщинах слоев может быть обнаружено по поглощению в инфракрасной области.

В то время как большинство нормальных колебаний

отличается своей большой интенсивностью, в некоторых молекулах часть этих колебаний иногда не проявляется вообще. Это имеет место всегда, когда, вследствие симметрии молекулы, при колебаниях не образуется электрического момента. Мы поясним это на примерах фиг. 29. Для линейных молекул типа CO_2 в поглощении появляются частоты ν_2 и ν_3 . Как видно, свойства симметрии, вызывающие исчезновение электрического момента в состоянии равновесия, снимаются колебаниями ν_2 и ν_3 . Поэтому с ними обоими связан электрический момент, и они проявляются при поглощении. Полностью симметричное основное колебание ν_1 , напротив, ничего не изменяет в общей симметрии молекулы; электрический момент не появляется, так что частота ν_1 отсутствует в спектре поглощения и оптически неактивна. В действительности в инфракрасном спектре CO_2 наблюдаются только две сильные полосы при 15 и 4,3 μ , соответствующие нормальным колебаниям ν_2 и ν_3 . Более слабые полосы приписываются высшим гармоникам и комбинационным частотам.

У H_2O все основные колебания инфракрасно-активны. То же имеет место для NH_3 . У тетраэдрических молекул типа CH_4 частоты ν_2 и ν_3 активны, полностью симметричное колебание ν_1 , разумеется, неактивно. Колебание ν_4 , не дающее момента, также неактивно.

39. Раман-эффект многоатомных молекул

Важнейшим методом определения нормальных колебаний многоатомных молекул является исследование эффекта Рамана. Спектры Рамана превосходят инфракрасные спектры поглощения во многих отношениях. Линии Рамана, в особенности для газов, очень резки, так что их частота может быть измерена с большой точностью. Кроме того, в Раман-эффекте проявляются почти исключительно нормальные колебания.

Теоретическое объяснение эффекта Рамана производится с помощью теории дисперсии Крамерса и Гейзенберга. Но,

поскольку при этом должны быть учтены, помимо начального и конечного термов, линии Рамана и остальные квантовые состояния системы, этот метод неприменим для многоатомных молекул, электронные термы которых неизвестны.

Поэтому ограничиваются приближенным методом, пригодным всегда, если только рамановская частота мала по сравнению с частотой возбуждающего света и с электронными частотами молекулы. В большинстве случаев эти предпосылки выполняются.

Когда возбуждающий свет попадает на молекулу, последняя окажется в очень быстро изменяющемся электрическом поле, именно, в электрическом поле E световой волны. В молекуле индуцируется электрический момент, пропорциональный напряженности поля E ; молекула поляризуется. Коэффициент пропорциональности между полем и поляризацией α , само собой разумеется, устанавливает только чистую деформационную поляризацию. Он не содержит ориентационной части, так как колебания E происходят так быстро, что постоянный момент не может следовать за полем. Правда, α не в точности соответствует деформационной поляризации в статическом поле, но несколько от нее отклоняется. Это отклонение тем сильнее, чем ближе частота возбуждающего света подходит к резонансной частоте (частоте аномальной дисперсии) молекулы.

Когда молекула изотропна, индуцированный электрический момент M имеет то же направление, что E . В общем же случае этому нет места, и α является тензором. Его составляющая, например, α_{xy} , представляет коэффициент пропорциональности между индуцированной в направлении y составляющей M_y момента M и силой поля E_x в направлении x (x и y — два произвольных направления, которые могут и совпадать). Если молекула деформируется, то положение ядер изменяется, а тем самым и поляризуемость. Поэтому, когда молекула колеблется, α меняется между двумя величинами, среднее значение которых равно поляризуемости в состоянии покоя. Следовательно, α_x является функцией координат u_1, u_2, \dots отдельных нормальных коле-

баний молекулы, и мы можем разложить ее в ряд по степеням u_j :

$$a_{xy} = a_{xy0} + \sum_j a_{xyj} u_j + \sum_{jk} a_{xyjk} u_j u_k + \dots \quad (79)$$

Влияние вращения мы для простоты учтем только под самый конец.

Эффект Рамана может быть истолкован на основании этих предпосылок при помощи простых классических соображений. Электрический момент M_y связан с силой поля E соотношением:

$$M_y = a_{xy} E_x. \quad (80)$$

E изменяется периодически с частотой ν возбуждающего света:

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu t.$$

Для a_{xy} мы берем значение, получающееся из (79), если опустить члены второй и высших степеней. Координата u_j изменяется периодически с частотой ν_j соответствующего нормального колебания. Мы можем, следовательно, написать:

$$u_j = u_{j0} + \cos(2\pi\nu_j t + \beta_j)$$

и получим

$$\left. \begin{aligned} M_y &= [a_{xy0} + \sum_j a_{xyj} u_{j0} \cos(2\pi\nu_j t + \beta_j)] \cdot E_0 \cos 2\pi\nu t = \\ &= a_{xy0} \cdot E_0 \cos 2\pi\nu t + \frac{E_0}{2} \sum_j a_{xyj} u_{j0} \times \\ &\quad \times [\cos \{2\pi(\nu + \nu_j)t + \beta_j\} + \\ &\quad + \cos \{2\pi(\nu - \nu_j)t - \beta_j\}]. \end{aligned} \right\} \quad (81)$$

Таким образом, M_y содержит составляющую с частотой ν возбуждающего света и две модифицированные составляющие с частотами $(\nu + \nu_j)$ и $(\nu - \nu_j)$. Каждой из этих составляющих соответствует, согласно электромагнитной теории, излучение света соответствующей частоты, наблюдаемое как

рассеянное излучение. Последнее состоит, следовательно, из излучения неизменной частоты (эффект Тиндаля) и рамановских линий с частотами

$$\nu \pm \nu_j,$$

симметрично смещенных в обе стороны от первичной линии. Различие в частоте рамановского излучения и возбуждающего света совпадает с соответствующей частотой нормальных колебаний. Составляющая $\nu + \nu_j$ называется антистоксовой, а составляющая $\nu - \nu_j$ стоксовой.

Теперь необходимо исследовать влияние допущенных при этих рассуждениях приближений и упрощений.

Если заменить классическое рассмотрение квантовомеханическим расчетом, мы получим те же значения частот, но интенсивности окажутся иными. По классической теории стоксовы и антистоксовы линии должны были бы иметь одинаковые интенсивности. По квантовой же теории, в согласии с опытом, получается, что стоксовы линии значительно интенсивнее, чем антистоксовы. Это различие тем больше, чем ниже температура и чем больше разница в частотах.

Далее, мы не учитывали влияния вращения. Оно сказывается для всех трех составляющих в появлении расщепления, подобного расщеплению, имеющему место в Раман-эффекте двухатомных молекул. Оно наблюдается обычно только на первичной линии, так как интенсивность колебательных рамановских линий значительно меньше.

Наконец, мы опустили высшие члены разложения (79). Члены второго порядка соответствуют рамановским линиям, расстояние которых от первичной линии равно удвоенной частоте нормальных колебаний или сумме частот двух различных нормальных колебаний. Высшим членам соответствуют линейные комбинации этих частот. Такие гармоника и комбинационные линии в некоторых отдельных случаях наблюдаются в виде очень слабых рамановских линий. Соотношение интенсивностей этих линий и линий нормальных колебаний — того же порядка величины, как между нормальным эффектом Рамана и тиндалевским рассеянием, т. е. очень мало.

40. Правила отбора в колебательном эффекте Рамана

Из сказанного в предыдущем разделе следует, что с заметной интенсивностью наблюдаются только переходы, в которых одно из колебательных квантовых чисел изменяется на единицу, а остальные остаются неизменными. Другими словами, в эффекте Рамана проявляются нормальные колебания; по сравнению с ними интенсивности гармоник и комбинационных частот исчезающе малы.

И в Раман-эффекте часть нормальных колебаний из соображений симметрии запрещена. Так как появлению нормального колебания в эффекте Рамана сопутствует изменение поляризуемости за счет этого колебания уже в первом приближении, что означает $\alpha_{xvj} \neq 0$, то можно следующим образом сформулировать правило отбора:

Основная частота в Раман-эффекте появляется только тогда, когда поляризуемость молекулы в противоположных фазах соответствующего нормального колебания различна. Если этого нет, то поляризуемость должна зависеть, хотя бы квадратично, от расстояния удаления атомов из положения покоя. В этом смысле различаются четные и нечетные колебания.

Рассмотрим определенное нормальное колебание молекулы в два момента времени, соответствующих противоположным фазам. Когда молекула в оба момента времени одинакова или зеркально подобна и когда она в состоянии колебания сохраняет элементы симметрии, параллельные друг другу в оба момента времени и достаточные для фиксирования направления оси эллипсоида (т. е. две плоскости или, в худшем случае, трехкратную ось), то колебание четное. Если хотя бы одно из этих условий не выполняется, колебание нечетное.

В Раман-эффекте с большой интенсивностью проявляются только нечетные основные колебания.

Поясним это на примерах фиг. 29. Тип CO_2 : колебание ν_1 — нечетное, так как если в одной фазе молекула вытянута, то в противоположной — сжата. Наоборот, ν_2 — колебание четное: противоположные фазы можно перевести одну

в другую полуповоротом вокруг молекулярной оси. В обоих случаях плоскости и оси симметрии одни и те же. Колебание ν_3 также четное: два состояния противоположной фазы симметричны по отношению к плоскости, проходящей через атом углерода перпендикулярно молекулярной оси. Кроме того, в течение всего колебания атомы расположены на одной прямой. Поэтому ν_2 и ν_3 рамановски неактивны.

У H_2O , NH_3 и CH_4 все колебания нечетные и поэтому рамановски активны.

Строение рамановских спектров очень часто нарушается вырождением или квазивырождением, т. е. случайным равенством частот различных колебаний. Благодаря большому числу колебательных частот, которые существуют в многоатомной молекуле, это случается очень часто.

Примером этого является спектр молекулы CO_2 . Поскольку она обладает только одним нечетным нормальным колебанием, спектр Рамана должен был бы состоять из одной единственной линии. В действительности же наблюдаются две интенсивные и две довольно слабые линии. Появление двух первых можно объяснить следующим образом.

Обе основные частоты ν_2 и ν_3 молекулы CO_2 , определенные из инфракрасного спектра, равны 670 и 2350 см^{-1} . Для рамановски активной, но инфракрасно-неактивной частоты ν_1 из модельных представлений получается величина около 1300 см^{-1} . Две наблюдаемые линии имеют частоты 1285 и 1388 см^{-1} . Как мы видим, ν_1 случайно в два раза больше, чем ν_2 , и в этом „квазивырождении“ можно искать причину удвоения линии. Так как оба энергетических уровня с колебательными квантовыми числами (100) и (020) (три числа соответствуют трем квантовым числам ν_1 , ν_2 , ν_3 отдельных основных колебаний) приблизительно равны, ангармоничность, т. е. асимметрия потенциальной кривой, приводит к сильному возмущению. Возмущенные собственные функции являются линейными комбинациями собственных функций (100) и (020) . Так как состояние (100) в Раман-эффекте комбинирует с основным состоянием (000) , то оба состояния с возмущенными собственными функциями, содер-

жащими рамановски активную собственную функцию (100), также комбинируют.

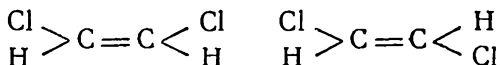
Еще две слабые рамановские линии можно объяснить как эффект Рамана на молекулах, термически возбужденных до первого уровня основного колебания ν_2 . Интенсивность и положение этих линий подтверждают наше толкование происхождения интенсивного дублета.

41. Особенности колебательных термов многоатомных молекул

В структуре колебательных термов многоатомных молекул иногда обнаруживаются особенности, не наблюдающиеся у двухатомных молекул. Некоторые из этих особенностей здесь будут кратко описаны.

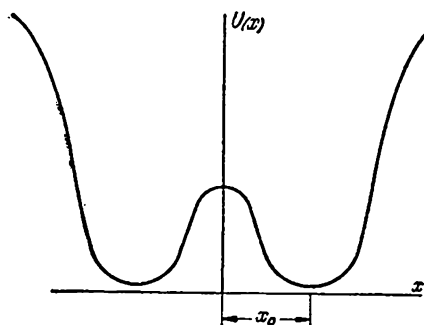
Колебательное состояние молекулы только при достаточно малых амплитудах может быть представлено как наложение отдельных нормальных колебаний. В классической теории возможны сколь угодно малые амплитуды. Напротив, в квантовой механике может случиться, что уже энергия самого низкого состояния, так называемая нулевая энергия, так велика, что движение происходит негармонично или теряет колебательный характер.

Примером этого является так называемая „свободная вращаемость“ определенных радикалов, например, метиловой группы этана. Химические данные говорят о том, что обе группы, связанные простой C—C связью, могут вращаться вокруг прямой, соединяющей атомы углерода. Для радикалов, связанных между собой двойной связью, это не имеет места. Это видно, например, из того, что имеется только один дважды замещенный этан $\text{CH}_2\text{Cl}—\text{CH}_2\text{Cl}$, но две соответствующие производные этилена



Существование и химическое различие этих обоих продуктов показывают, что при наличии двойной связи требуется значительная энергия, для того чтобы повернуть радикалы.

на 180° по отношению друг к другу. Напротив, для CH_2Cl — CH_2Cl из отсутствия изомерных форм можно сделать вывод, что необходимая для появления радикалов энергия довольно мала. Она, повидимому, меньше, чем нулевая энергия соответствующей степени свободы, так что никакое колебание не может возникнуть и уровни энергии распределяются так же, как при вращательном движении. Правда, до



Фиг. 30. Потенциальная энергия $U(x)$ молекулы NH_3 в зависимости от расстояния x атома азота от плоскости атомов водорода.

сих пор положение этих уровней энергии еще не удалось точно установить.

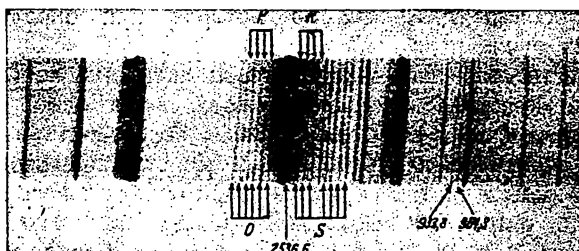
Другая особенность, экспериментально подробно изученная, состоит в следующем явлении, проявляющемся, например, у аммиака: как известно, молекула NH_3 имеет форму трехгранной пирамиды, на вершине которой находится атом N. Потенциальная энергия U молекулы рас-

сматривается как функция расстояния x между атомом азота и плоскостью расположения трех атомов водорода, которые мы предполагаем покоящимися. Следовательно, x — высота пирамиды. Последняя в состоянии равновесия имеет величину x_0 , а потенциальная энергия $U(x)$ минимальна. Кроме того, потенциальная кривая симметрична по отношению к точке $x=0$ и имеет ориентировочно вид, представленный на фиг. 30.

Можно сравнить колебание ν_2 молекулы (фиг. 29) с движением вдоль оси x точки, на которую действует сила, описываемая потенциалом $U(x)$ и масса которой равна сумме приведенных масс отдельных атомов.

Свойства собственных функций и уровней энергии такого движения описывались в разделе 19. Если потенциальный барьер достаточно широк, то точка находится в одной или

в другой яме. Все собственные величины поэтому дважды вырождены. В действительности, однако, возможны переходы между обеими ямами, и тем легче, чем ниже и уже потенциальный барьер. Тем самым вырождение снимается, и двойное собственное значение распадается на более низкое с симметричной по отношению к $x=0$ собственной функцией, и более высокое с антисимметричной собственной функцией. Деление этой разности энергий на h дает частоту,



Фиг. 31. Рамановский спектр аммиака по Амальди и Плячку. Обе линии, $933,8 \text{ см}^{-1}$ и $964,3 \text{ см}^{-1}$, являются компонентами колебания ν_2 , которое расщепилось в дублет вследствие двух положений равновесия атома азота.

с которой происходит переход точки из одной ямы в другую и обратно. Для различных колебательных уровней разность имеет различную величину. Для высоких колебательных термов она имеет наибольшую величину, так как с приближением к потенциальному барьеру частота переходов увеличивается. Это расщепление колебательных термов исследовалось особенно тщательно на примере нормальных колебаний ν_2 аммиака. В соответствующей полосе поглощения все линии — двойные. Дублетное расстояние составляет 30 см^{-1} . В Раман-эффekte также наблюдалось это явление (фиг. 31). Такое же расщепление проявляется в основном колебании ν_1 , но там оно, в соответствии с теорией, значительно меньше и равно приблизительно $0,9 \text{ см}^{-1}$. Соответствующая этой разности частот длина волны $1,1 \text{ см}$ на-

блюдалась и непосредственно в поглощений электрических волн.

Аналогичные явления характерны и для многих других молекул, и притом всегда, когда ядра имеют два различных стабильных положения равновесия. По классической теории для перехода молекулы из одного положения равновесия в другое необходима определенная минимальная энергия. Согласно квантовой механике, при сколь угодно малой энергии все же существует конечная вероятность перехода между обоими уровнями, но которая при определенных условиях очень мала.

В частности, для всех оптически активных веществ существует конечная вероятность перехода из одной изомерной формы в другую. Если конечная вероятность мала, эти формы относительно устойчивы и могут длительное время существовать в чистом состоянии. При больших вероятностях перехода оптически изомерные формы настолько быстро переходят одна в другую, что часто получается только рацемат.

КРИСТАЛЛЫ

ГЛАВА I

ГЕОМЕТРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

1. Простые и сложные решетки

Исследование кристаллического состояния материи вступило в совершенно новую стадию, после того как Лауэ с сотрудниками в 1912 г. удалось наблюдать отражение рентгеновских лучей на „атомной решетке“ кристаллов.

Это открытие имело фундаментальное значение как для физики рентгеновских лучей, которой оно дало удобный и надежный метод спектрального разложения, так и для исследования структуры кристаллов, которая даже в сложных случаях могла быть выяснена достаточно полно с помощью рентгеновских лучей.

Предположение, что кристаллы состоят из правильно размещенных атомов или молекул, было высказано в конце XVIII столетия кристаллографом Гайи, а за 60 лет до открытия Лауэ повторено Браве. Открытие отражения рентгеновских лучей окончательно подтвердило это предположение.

Мы обсудим сначала некоторые основные понятия теории решетки.

Рассмотрим три группы параллельных и равноудаленных друг от друга плоскостей. Множество точек пересечения каждой трех плоскостей образует простую объемную точечную решетку. Каждая из этих плоскостей содержит тогда плоскую точечную решетку, которая соответственно образована двумя семействами равноотстоящих параллельных прямых (фиг. 32).

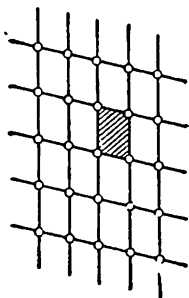
Простую объемную решетку можно образовать также следующим образом. Выберем три вектора \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , имеющие различные направления и не лежащие в одной плоскости

Из фиксированной точки P_0 с помощью вектора

$$la + mb + nc \quad (1)$$

мы приходим в точку P_{lmn} . Когда l, m и n проходят все положительные и отрицательные целочисленные значения, включая нуль, точки P_{lmn} образуют простую объемную решетку.

Наконец, такую решетку можно представить себе третьим способом с помощью прямоугольной или остроугольной декартовой системы координат с различными масштабами по трем осям. Тогда точки с целочисленными значениями координат являются узлами решетки.



Фиг. 32. Плоская точечная решетка. Заштрихована элементарная ячейка этой решетки.

В простой решетке все точки равноценны, так как каждая одинаковым образом окружена соседними точками и может быть в них переведена с помощью одной и той же операции.

Параллелепипед, образованный тремя исходящими из одной точки основными векторами a, b, c , называется элементарной ячейкой. В плоском изображении фиг. 32 заштрихованный параллелограмм является такой элементарной ячейкой.

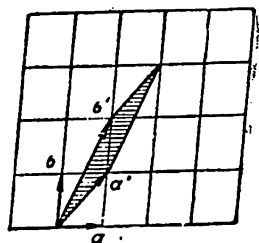
Нужно учесть, что выбор основных векторов, а следовательно, и установление элементарной ячейки в простой решетке являются весьма произвольными. Для случая двух измерений это видно из фиг. 33. Изображенную здесь плоскую решетку можно описать с помощью векторов a, b так же хорошо, как с помощью векторов a', b' .

В обоих случаях элементарная ячейка различна. В одном случае она дается изображенной на фиг. 33 сеткой прямых, в другом заштрихованным параллелограмом.

Сложные решетки образуются при движении одна в другую двух или нескольких простых решеток, смещенных на определенную величину одна относительно другой. Для этого

выбирается столько исходных точек P_0, P'_0, P''_0 , сколько имеется простых решеток, и три основных вектора $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$. Вектор (l) переводит эти фиксированные точки в новые точки: $P_{lmn}, P'_{lmn}, P''_{lmn}, \dots$, которые соответствуют узлам сложной решетки, когда l, m и n снова проходят все положительные и отрицательные целые значения, включая нуль.

В сложной решетке не все точки равноценны. Вообще говоря, друг другу соответствуют только точки, p и q , принадлежащие одной простой решетке. Для плоского случая это наглядно показано на фиг. 34, изображающей сложную решетку, состоящую из двух простых. Узлы одной решетки изображены большими кружками, узлы другой — маленькими. Все большие кружки соответственно равноценны друг другу.



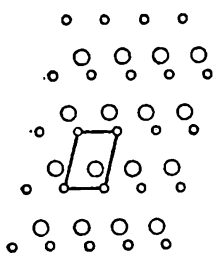
Фиг. 33. Плоская точечная решетка с различно выбранными элементарными ячейками (\mathbf{a}, \mathbf{b}) и $(\mathbf{a}', \mathbf{b}')$.

Сложную решетку часто описывают с помощью ячейки простой решетки, в которой находятся, по меньшей мере, по одной узловой точке от всех других простых решеток. Если помещается только один узел, то он находится внутри ячейки. Узел, лежащий на одной из граней, должен быть обязательно повторен на противоположной грани; узел на одном из ребер должен встретиться на параллельных ребрах, следовательно, по меньшей мере, четыре раза в одной ячейке. Сложная решетка полностью описана, если известны элементарная ячейка и координаты остальных точек по отношению к этой ячейке.

На фиг. 34, например, было бы достаточно определить координаты больших кружков относительно нарисованной элементарной ячейки.

Атомы кристалла расположены совершенно так же, как узлы простой или сложной решетки. По сути дела, узлы решетки фактически соответствуют только равновесным положениям атомов. Вокруг этих положений атомы, благодаря наличию у них тепловой энергии, совершают большие или

меньшие колебания. Если кристалл состоит из однородных атомов, образующих простую решетку, его называют одноатомным. Если же атомы образуют сложную решетку, то кристалл называют многоатомным и притом двух-, трех-, четырех-...атомным, в зависимости от числа простых решеток, из которых он построен.



Ф и г. 34. Двухмерная сложная решетка, состоящая из двух простых. Однородные точки обозначены \bigcirc и \circ соответственно. Параллелограмм изображает элементарную ячейку данной решетки.

Решетка кристалла, состоящего из разнородных атомов, построена из нескольких простых решеток, так что каждая содержит только атомы одного сорта. Атомы одного сорта могут, однако, образовывать и несколько простых решеток.

Кристаллическая молекула содержит по одному атому от каждой простой решетки. Это понятие молекулы, однако, сильно разнится от понятия молекулы газа или жидкости. В жидкости или газе молекула как целое участвует в тепловом движении, так что все части молекулы вместе меняют свое положение. Такое понятие молекулы теряет в кристалле смысл, так как здесь тепловое движение

состоит только в колебаниях отдельных атомов вокруг своих положений равновесия, поэтому скорее весь кристалл следует рассматривать как одну большую молекулу. Кристаллической молекулой в узком смысле слова мы называем тогда совокупность отдельных атомов от каждой простой решетки. Эти атомы следует выбирать так, чтобы в решетке они были по отношению друг к другу самыми ближайшими соседями. Это требование часто осуществимо различными равноправными способами, так что оно оставляет известный произвол.

2. Симметрия решеток

Симметрия кристалла тесно связана с симметрией решетки. Браве и Шенфлис показали, что различные симметрии кристаллических систем уже полностью содержатся в немногих

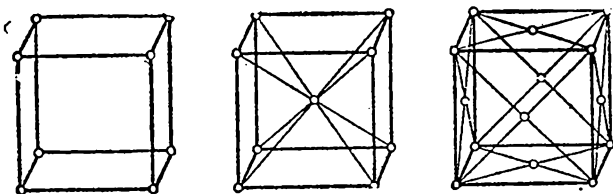
простых типах решеток. Эти четырнадцать решеток Браве сведены в следующую таблицу.

Таблица 1

№ № n/z	Тип решетки	Кристаллическая система
1	Общий тип объемной решетки $a \neq b \neq c; \hat{ab} \neq \hat{bc} \neq \hat{ca}$	Триклинная
2	$a = b; \hat{ac} = \hat{bc}$	Моноклинная
3	$\hat{ab} = \hat{ac} = \frac{\pi}{2}$	Моноклинная
4	$a = b; \hat{ac} = \hat{bc} = \frac{\pi}{2}$	Ромбическая
5	То же, что и 4, с узлом в центре каждой элементарной ячейки	Ромбическая
6	$\hat{ab} = \hat{bc} = \hat{ca} = \frac{\pi}{2}$	Ромбическая
7	То же, что и 6, с узлом в центре каждой элементарной ячейки	Ромбическая
8	$a = b = c; \hat{ab} = \hat{bc} = \hat{ca}$	Тригональная
9	$a = b; \hat{ab} = \frac{\pi}{6}; \hat{ac} = \hat{bc} = \frac{\pi}{2}$	Гексагональная
10	$a = b; \hat{ab} = \hat{bc} = \hat{ca} = \frac{\pi}{2}$	Тетрагональная
11	То же, что и 10, с узлом в центре каждой элементарной ячейки	Тетрагональная
12	Простая кубическая решетка $a = b = c; \hat{ab} = \hat{bc} = \hat{ca} = \frac{\pi}{2}$	Кубическая
13	Объемно-центрированная кубическая решетка, как 12, с узлом в центре каждой элементарной ячейки	Кубическая
14	Решетка с центрированными гранями, как 12, с углом в середине каждой грани	Кубическая

Через a , b и c обозначены длины основных векторов; \hat{ab} , \hat{bc} и \hat{ca} — углы между ними.

Все четырнадцать решеток являются простыми объемными решетками. Это относится и к типам 5, 7, 11, 13 и 14. Например, объемно-центрированную кубическую решетку и решетку с центрированными гранями можно изобразить основными векторами следующим образом:



Фиг. 35. Элементарные ячейки кубической, кубической объемно-центрированной и кубической гранично-центрированной решеток.

Кубическая объемно-центрированная решетка:

$$a=b; \quad c=\frac{\sqrt{3}}{2}a; \quad \hat{ab}=\frac{\pi}{2}; \quad \hat{ac}=\hat{bc};$$

$$\sin \hat{ac}=\sqrt{\frac{2}{3}}; \quad \cos \hat{ac}=\sqrt{\frac{1}{3}}.$$

Кубическая решетка с центрированными гранями:

$$b=c=\frac{a}{\sqrt{2}}; \quad \hat{ac}=\hat{ab}=\frac{\pi}{4}; \quad \hat{bc}=\frac{\pi}{3}.$$

Однако обычно предпочитается более простое представление симметрии регулярной ячейки, как показано на фиг. 35. Симметрия кристаллов со сложными решетками определяется симметрией соответствующих простых решеток. Они могут

быть расположены таким образом, что общая симметрия кристалла окажется меньше симметрии отдельных простых решеток.

3. Определение структуры кристаллической решетки

В этом разделе мы кратко рассмотрим основы методов определения структуры.

Как известно, кристалл, на который падает пучок рентгеновских лучей, ведет себя так, как будто лучи отражаются от параллельных заполненных атомами плоскостей. Отражающиеся от различных параллельных плоскостей лучи интерферируют друг с другом, так что появляются максимумы интенсивности под углами, определяемыми законом Брегга.

$$n\lambda = 2d \cos \vartheta, \quad (2)$$

где: λ — длина волны рентгеновских лучей,

n — целое число, порядок отражения;

ϑ — угол падения,

d — расстояние между отражающими плоскостями.

В общем случае определение структуры производится двумя этапами:

а) Определение вида простой решетки (или простых решеток), из которых построен кристалл.

б) Определение взаимного расположения отдельных решеток.

Первая задача решается сравнительно легко. Если кристаллическая система известна, то нужно только выбрать между немногими известными типами (табл. 1) и определить величину основных векторов. То и другое возможно посредством наблюдения углов отражения рентгеновских лучей определенной длины волны от многих, кристаллографически различных плоскостей и применения уравнения Брегга (2). Измеряя углы ϑ , соответствующие максимумам отражения различных порядков, и подставляя полученные значения вместе с длиной волны использованного излучения в (2), можно вычислить расстояния между плоскостями d различных кристал-

лических поверхностей и, отсюда, при учете угловых зависимостей, размеры элементарной ячейки.

Рассмотрим простой случай правильного кристалла. Из табл. 1 следуют три возможности для формы элементарной ячейки: простая кубическая, кубическая объемно-центрированная и кубическая с центрированными гранями (фиг. 35).

Чтобы выбрать между этими тремя возможностями, мы измеряем расстояния между плоскостями для трех поверхностей (100), (110) и (111), т. е. для поверхности грани и для поверхностей, перпендикулярных диагоналям граней и объемным диагоналям. Из фиг. 35 видно, что эти три расстояния для трех различных типов решетки имеют разные значения и при длине ребра куба a равны соответственно:

$$d_{100} = a; \quad d_{110} = \frac{a}{\sqrt{2}}; \quad d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}};$$

в объемно-центрированной кубической решетке

$$d_{100} = \frac{a}{2}; \quad d_{110} = \frac{a}{\sqrt{2}}; \quad d_{111} = \frac{a}{2\sqrt{3}};$$

в кубической решетке с центрированными гранями

$$d_{100} = \frac{a}{2}; \quad d_{110} = \frac{a}{2\sqrt{2}}; \quad d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}}.$$

Отношение расстояний между плоскостями $d_{100} : d_{110} : d_{111}$, таким образом, для трех случаев соответственно равно:

$$\text{простая кубическая} \quad 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}};$$

$$\text{кубическая объемно-центрированная} \quad 1 : \sqrt{2} : \frac{1}{\sqrt{3}};$$

$$\text{кубическая с центрированными гранями} \quad 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{2}{\sqrt{3}}.$$

Поэтому легко выбрать между тремя возможностями и из значений d в каждом случае непосредственно вычислить длину ребра a элементарного куба.

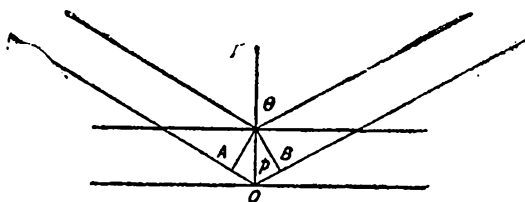
4. Определение структуры для сложных решеток

Когда исследуемое вещество имеет простую решетку, его структура полностью определяется измерением элементарной ячейки. Значительно сложнее определение структуры, когда решетка состоит из нескольких простых. Если размеры простых основных решеток известны, то прежде всего вычисляем объем элементарной ячейки и, отсюда, с учетом плотности, — общую массу входящих в ячейку атомов. Затем, с помощью химической формулы вещества учитывая атомные веса, получают число атомов в элементарной ячейке, т. е. число простых решеток, из которых построена кристаллическая решетка.

Для определения взаимного расположения этих решеток не существует общего правила. Иногда достаточно уже знания числа атомов в ячейке и симметрии кристалла для определения положения атомов. В других случаях некоторые отправные точки получаются из сравнения интенсивностей максимумов отражения различных порядков. Когда кристалл состоит только из одной простой решетки, все параллельные плоскости решетки равноценны и отражают рентгеновские лучи с одинаковой интенсивностью. Интенсивность максимумов отражения тогда закономерно уменьшается с увеличением порядка (атомный фактор). Напротив, в сложных решетках рядом с густо заполненными плоскостями расположены плоскости менее плотные или заполненные атомами другого рода. Тогда это чередование повторяется периодически с периодом d простой решетки. В этом случае интенсивность отражения зависит от угла сложным образом и, повидимому, закономерно распределена по порядкам. Это явление можно сравнить с отражением от обыкновенной штриховой решетки. И там положение отражений зависит только от постоянной решетки, т. е. от расстояния между штрихами, в то время как распределение интенсивности по различным порядкам опреде-

ляется формой бороздок таким образом, что при некоторых условиях второй порядок, например, может быть интенсивнее первого.

Поэтому рассмотрим отражение пучка рентгеновских лучей от кристалла несколько подробнее. Пусть имеются две различные системы плоскостей, параллельных одной из плоскостей кристалла и имеющих коэффициенты отражения K и K' . Пусть поверхность кристалла является K -плоскостью. Расстояния K -плоскостей от поверхности кристалла равны $m \cdot d$ (m целое число).



Фиг. 36. Разность хода лучей, отраженных от поверхности и от плоскости, лежащей на расстоянии p от поверхности.

Обозначим через δ расстояние первой верхней K' -плоскости от поверхности кристалла, т. е. от первой K -плоскости. Тогда расстояние любой K' -плоскости от поверхности кристалла будет равно $m \cdot d + \delta$.

Пусть на кристалл падает пучок параллельных рентгеновских лучей. Оптическая разность хода между лучами, отражающимися от поверхности и на глубине p , согласно фиг. 36, равна $AO + OB = 2p \cdot \cos \theta$. Две волны, первоначально когерентные, имеют поэтому после отражения разность фаз:

$$2\pi \frac{2p \cos \theta}{\lambda}.$$

Амплитуда волны, отраженной от K -плоскости на расстоянии md от поверхности, пропорциональна действительной части выражения:

$$\sqrt{K} e^{2\pi i \left(\nu t - \frac{2md \cos \theta}{\lambda} \right)}.$$

Соответствующее выражение для K' -плоскостей имеет вид:

$$\sqrt{K'} e^{-2\pi i \left(vt - \frac{2(md + \delta) \cos \vartheta}{\lambda} \right)}.$$

Если в отражении участвует N пар плоскостей, суммарная амплитуда имеет величину:

$$\left(\sqrt{K} + \sqrt{K'} e^{-2\pi i \frac{2\delta \cos \vartheta}{\lambda}} \right) e^{2\pi i vt} \sum_{m=0}^{N-1} e^{-2\pi i \frac{2md \cos \vartheta}{\lambda}}.$$

или, если просуммировать геометрическую прогрессию:

$$\left(\sqrt{K} + \sqrt{K'} e^{-2\pi i \frac{2\delta \cos \vartheta}{\lambda}} \right) e^{2\pi i vt} \frac{1 - e^{-2\pi i \frac{2Nd \cos \vartheta}{\lambda}}}{1 - e^{-2\pi i \frac{2d \cos \vartheta}{\lambda}}}.$$

Чтобы получить интенсивность J , умножим это выражение на комплексно-сопряженное число. Следовательно, J пропорционально величине

$$\left\{ K + K' + 2\sqrt{KK'} \cos \frac{4\pi\delta \cos \vartheta}{\lambda} \right\} \frac{\sin^2 \frac{2\pi N d \cos \vartheta}{\lambda}}{\sin^2 \frac{2\pi d \cos \vartheta}{\lambda}}. \quad (3)$$

Поскольку N очень большое число, второй множитель в (3) только тогда заметно больше единицы, когда знаменатель равен нулю, т. е. когда

$$\frac{2\pi d \cos \vartheta}{\lambda} = n\pi.$$

Это уравнение идентично условию Брегга для отражения n -го порядка:

$$n\lambda = 2d \cos \vartheta.$$

Соотношение интенсивностей различных порядков дается первым множителем выражения (3), которое с помощью (2) преобразуется в

$$K + K' + 2\sqrt{KK'} \cos 2\pi n \frac{\delta}{\lambda}. \quad (4)$$

Подстановкой в это выражение измеренных величин интенсивностей можно вычислить значения $\frac{K'}{K}$ и $\frac{\delta}{d}$. При этом не учитываются такие факторы, как конечные размеры атомов, нарушения и тепловое движение кристаллической решетки, вызывающие и для простых решеток спадание интенсивности при переходе к высшим порядкам. Однако мы их здесь не рассматриваем.

Так как интенсивность отражения рентгеновских лучей от кристаллической плоскости пропорциональна плотности заполнения ее электронами, то $\frac{K'}{K}$ есть просто отношение этих плотностей заполнения. Зная его, мы можем сделать заключения относительно рода и числа атомов, лежащих в различных плоскостях.

В частности, из выражения (4) следует, что, например, при $\frac{\delta}{d} = 1/2$ четные порядки интенсивнее, чем нечетные, в то время как при $\frac{\delta}{d} = 1/4$ и $K' = K$ интенсивности последовательных порядков относятся друг к другу как

$$1:0:1:2:1:0:1:2:...$$

Теоретически этот метод применим и к большему, чем 2, числу периодически повторяющихся плоскостей. На практике, однако, неточность в измерении интенсивности и влияние естественного спадания интенсивности при возрастании порядка отражения (вследствие конечных размеров атомов и теплового движения) так велики, что вычисления приводят к цели только в простейших случаях.

Когда удалось установить структуру различных групп плоскостей в кристалле, следует подбором выяснить, какое расположение атомов объясняет наблюдаемые соотношения интенсивностей. При этом важные отправные точки могут дать химические соображения (например, существование определенных групп атомов) и кристаллографические условия симметрии. Общих правил здесь привести нельзя.

В своей первоначальной форме этот способ определения структуры применим только к кристаллам совершенной формы,

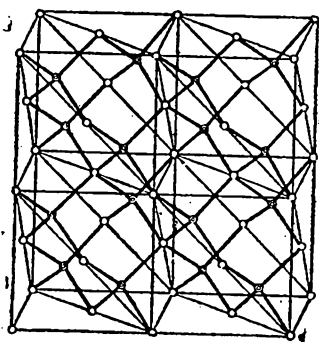
для которых, по методу Брегга, возможно отдельное наблюдение отражений от различных плоскостей. Для мелкокристаллических или порошкообразных веществ Дебаем и Шерером разработан способ, очень часто применяющийся на практике. При этом получают отражения всех поверхностей на одном снимке. Первоначальный метод Лауэ, в котором также одновременно фотографируются все отражения, тоже часто используется для определения структуры.

5. Примеры кристаллической структуры

Рассмотрим теперь некоторые примеры известных типов решеток.

Среди одноатомных кристаллов регулярных систем мы упомянем прежде всего металлические медь и серебро, которые сравнительно легко кристаллизуются в больших монокристаллах. Они имеют кубическую объемно-центрированную решетку (фиг. 35) с длиной ребра 3,597 Å (медь) и 4,079 Å (серебро).

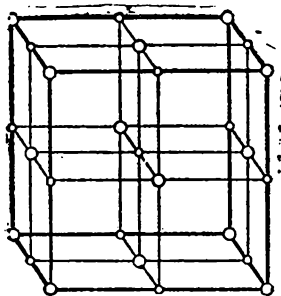
Другим правильно кристаллизующимся одноатомным веществом является алмаз. В его решетке каждый атом окружен четырьмя другими, так что образуется правильный тетраэдр (фиг. 37). Решетка алмаза не является простой, а может рассматриваться как сочетание двух кубических решеток с центрированными гранями, сдвинутых друг относительно друга в направлении объемной диагонали на четверть ее длины.



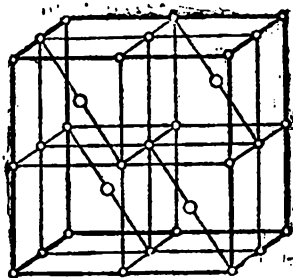
Фиг. 37. Решетка алмаза, образованная двумя кубическими гранецентрированными решетками, сдвинутыми по отношению друг к другу в направлении диагонали куба на четверть ее длины.

Решетка поваренной соли и решетка плавикового шпата

также регулярны. Решетку поваренной соли (фиг. 38) проще всего изобразить как простую кубическую решетку, в узлах которой чередуются ионы натрия и хлора, так что каждый ион Cl окружен шестью ионами Na, и наоборот. Однако решетку NaCl нельзя считать простой, так как оба рода ионов неравноценны. Эту решетку следует считать сложной, образованной двумя простыми решетками с центрированными гранями, состоящими соответственно из ионов хлора и натрия,



Ф и г. 38. Решетка NaCl, состоящая из двух простых кубических гранецентрированных решеток натрия (○) и хлора (○), сдвинутых друг относительно друга на половину длины ребра элементарного куба.



Ф и г. 39. Решетка плавленого шпата, состоящая из трех простых кубических гранецентрированных решеток. Решетки, заполненные ионами фтора, сдвинуты на половину длины ребра друг относительно друга. Третья решетка, заполненная ионами кальция, сдвинута на четверть объемной диагонали по отношению к первым двум.

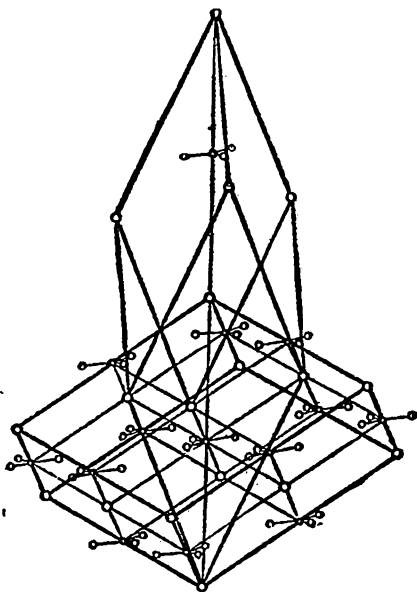
сдвинутыми на половину длины ребра друг относительно друга.

Решетка плавленого шпата CaF_2 (фиг. 39) является простой кубической решеткой, состоящей из атомов фтора, внутри которой — в центре каждой второй ячейки — расположены

атомы кальция. Атомы кальция сами образуют кубическую решетку с центрированными гранями, длина ребра которой вдвое больше длины ребра простой решетки фтора. Решетку плавикового шпата следует поэтому рассматривать как сочетание трех простых гранецентрированных решеток, две из которых, заполненные атомами фтора, сдвинуты на половину длины ребра друг относительно друга, а третья, образованная атомами кальция, сдвинута на четверть объемной диагонали.

Примером несколько более сложной кристаллической структуры является изображенная на фиг. 40 решетка известкового шпата CaCO_3 . Она относится к тригональной системе и состоит из простых решеток типа 8 Браве (см. табл. 1). Ее строение легко себе представить, если рассматривать сначала комплекс CO_3 как целое. Тогда ее можно себе представить образованной из решетки типа поваренной соли, в которой ионы Na и Cl заменены путем деформации в направлении объемной диагонали соответственно ионами Ca и CO_3 .

Три атома кислорода группы CO_3 образуют равносторонний треугольник с атомом C в середине, расположенный перпендикулярно тройной оси симметрии. Биссектрисы треугольников параллельны граням ромбоэдрической ячейки. Здесь можно определить две различные элементарные ячейки (см. раздел 1), которые обе изображены на фиг. 40.



Фиг. 40. Решетка известкового шпата, состоящая из простых решеток 8 типа Браве.

ГЛАВА II

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ
РЕШЕТКИ

6. Теплоемкость кристалла

Динамика кристаллической решетки, в особенности колебаний решетки, тесно связана с вопросом теплоемкости твердых тел. Поэтому обе проблемы всегда изучались в связи друг с другом, и здесь мы будем их рассматривать совместно.

Основным положением относительно теплоемкости твердых тел является закон Дюлонга и Пти. Он гласит, что атомная теплоемкость, т. е. теплоемкость, отнесенная на один грамм-атом для всех твердых элементов, равна одной и той же величине (~ 6 кал/град.). При обычных температурах этот закон, за малым числом исключений (например, углерод и бор), является всеобщим. Однако при достаточно низких температурах он теряет свою применимость ко всем элементам, именно величина 6 кал/град. оказывается слишком завышенной. При высоких температурах наблюдаются отклонения в другую сторону.

На основании классической статистики закон Дюлонга и Пти не должен был бы иметь исключений. Действительно, по закону равномерного распределения энергии, в состоянии теплового равновесия каждой степени свободы системы соответствует средняя кинетическая энергия $1/2 kT$, а следовательно, каждому атому твердого тела в общей сложности — $3/2 kT$. С другой стороны, в системе, совершающей колебания под действием упругих сил, средняя кинетическая энергия равна средней потенциальной. Так как атомы твердого тела могут, по крайней мере в первом приближении, рассматриваться как материальные точки, удерживаемые около своего положения покоя упругими силами, то на каждый атом приходится еще потенциальная энергия той же величины. Средняя полная энергия атома поэтому равна $3 kT$, а грамм-атома

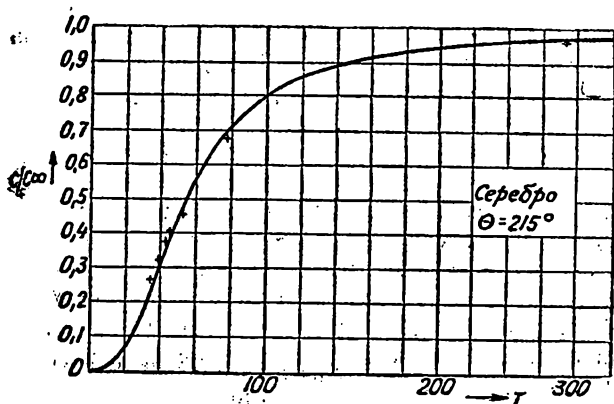
$$W = 3RT. \quad (5)$$

Теплоемкость получается отсюда дифференцированием по температуре:

$$c = \frac{dW}{dT} = 3R. \quad (6)$$

Газовая постоянная R равна приблизительно 2 кал/град., поэтому для c действительно получаем значение Дюлонга и Пти 6 кал/град.

Из отклонений от закона Дюлонга и Пти в рамках классической теории понятно только возрастание атомной тепло-



Фиг. 41. Теплоемкость серебра в зависимости от температуры. Кривая построена согласно теории Дебая (см. раздел 7).

емкости при переходе к высоким температурам. По Борну и Броди это возрастание можно объяснить не вполне упругим характером сил между атомами. Отступления от пропорциональности между расстоянием удаления от нейтральной точки и величиной восстанавливающей силы особенно заметны при больших амплитудах колебания, т. е. при высоких температурах. Так как при этом колебания становятся негармоническими, средняя потенциальная энергия не равна больше средней кинетической, а в случае кристаллической связи — больше этой последней, так что полная энергия превосходит $3RT$ и теплоемкость превосходит $3R$. При средних темпера-

турах амплитуды колебаний в общем настолько малы, что эти отклонения незаметны.

Значительно большие отклонения от закона Дюлонга и Пти наступают, однако, при низких температурах. Показано, что теплоемкость всех находящихся в твердом состоянии элементов зависит от температуры так, как изображено на фиг. 41. От величины $3R$ при средних температурах кривая падает сначала медленно, затем круто, и при $T=0$ достигает оси абсцисс. Температура, при которой начинается спадание, различна для различных элементов. Обычно она лежит значительно ниже комнатной температуры. Только у немногих элементов, например, у бора и углерода, спадание начинается при сравнительно высоких температурах, так что уже при комнатных температурах атомная теплоемкость меньше 6 кал/град.

Первое объяснение этого явления дал в 1905 г. Эйнштейн с помощью квантовой теории, которая нашла здесь одно из своих первых применений. В основу своих соображений он положил очень грубую модель твердого тела, приняв, что атомы совершают, независимо друг от друга, упругие колебания. Кинематика в трех различных осевых направлениях для каждого атома соответствуют три гармонических осциллятора, т. е. телу из N атомов соответствуют $3N$ осциллятора, для которых Эйнштейн принял одинаковую частоту ν . Согласно классической теории, каждый из осцилляторов обладает энергией kT (по $kT/2$ для кинетической и потенциальной энергии), $3N$ осцилляторов вместе — $3NkT$, откуда для теплоемкости получается значение Дюлонга и Пти. Но, согласно квантовой теории (см. III часть), средняя энергия осциллятора зависит от температуры по другому закону. Именно:

$$\omega = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (7)$$

Таким образом, при низких температурах средняя энергия осциллятора, по квантовой теории, значительно ниже, чем согласно классической статистике. Для высоких температур, когда $h\nu \ll kT$, выражение (7) асимптотически переходит в классическую величину kT .

Итак, полная энергия твердого тела с N атомами, по Эйнштейну, равна:

$$W = \frac{3N\hbar\nu}{e^{\frac{\hbar\nu}{kT}} - 1}. \quad (8)$$

Отсюда для теплоемкости получается:

$$c = \frac{dW}{dT} = \frac{3N\hbar\nu}{\left(e^{\frac{\hbar\nu}{kT}} - 1\right)^2} \frac{\hbar\nu}{kT^2}. \quad (9)$$

Можно легко видеть, что в общем ход кривой фиг. 41 правильно передается этим уравнением. Кроме того, полученная с помощью этого уравнения из эмпирического изменения теплоемкости величина частоты ν совпадает по порядку величины с инфракрасными частотами, наблюдаемыми у твердых тел. Если учесть грубость предпосылок, положенных в основу теории Эйнштейна, последнюю следует считать весьма удовлетворительным приближением. Однако при очень низких температурах наблюдаются большие отклонения. Спадание в этой области происходит значительно более плавно, чем следует из уравнения (9).

7. Теория теплоемкости Дебая

Это несогласие было устранено Дебаем, который исходил из того, что не все атомы в твердом теле колеблются с одинаковой частотой, как это предполагается в теории Эйнштейна, но что тело обладает большим числом, целым „спектром“ собственных частот. Это обстоятельство Дебай учел схематически следующим образом.

Сначала пренебрегается атомной структурой твердого тела, и оно рассматривается так же, как в классической теории упругости, как упругий континуум. Такое тело колеблется с бесконечным числом частот, которые могут быть вычислены, при известных форме и величине тела, из его модуля упругости и плотности, подобно тому, как собственные колебания (т. е. основные колебания и бесконечное число

обертонов) струны могут быть вычислены из ее длины и упругих свойств.

Можно показать, что в изотропном теле, со скоростью распространения c_1 и c_2 для поперечных и продольных упругих волн и с объемом V , число dn собственных частот, лежащих в пределах ν и $\nu + d\nu$, для достаточно больших ν равно

$$dn = 4\pi \left(\frac{2}{c_1^3} + \frac{1}{c_2^3} \right) V \nu^2 d\nu. \quad (10)$$

Общее число собственных частот континуума, таким образом, бесконечно велико, как этого следует ожидать для системы с бесконечно большим числом степеней свободы. В действительности наше тело состоит только из N атомов, оно имеет поэтому только $3N$ степеней свободы, и число собственных частот поэтому не больше $3N$. Мы заключаем отсюда, что часть содержащихся в (10) собственных частот, а именно высоких, в реальном теле, вследствие его атомной структуры, выпадает. Для упругих волн, длина волны которых сравнима с расстояниями между атомами, справедлив другой закон распространения, так что уравнение (10) тернет свою применимость. Дебай предположил просто, что для каждого тела существует максимальная частота ν_{\max} , до которой справедливо уравнение (10), и что частот больших, чем ν_{\max} , вообще не имеется.

Частоту ν_{\max} можно вычислить из (10), если учесть, что общее число частот точно равно $3N$:

$$3N = \int_0^{\nu_{\max}} 4\pi \left(\frac{2}{c_1^3} + \frac{1}{c_2^3} \right) V \nu^2 d\nu = \frac{4\pi V}{3} \left(\frac{2}{c_1^3} + \frac{1}{c_2^3} \right) \nu_{\max}^3. \quad (11)$$

Мы увидим, что, несмотря на большие упрощения, температурная зависимость теплоемкости предсказывается этим путем весьма точно.

Тепловая энергия N -атомного тела объема V , по Дебаю, получается приписыванием каждой из этих собственных частот доли энергии, следующей из (7), согласно квантовой теории, гармоническому осциллятору той же частоты, и суммированием

по всем частотам меньшим, чем ν_{\max} . Так как в интервале частот $d\nu$ лежит dn частот, величина полной энергии равна

$$W = \int \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} dn = 4\pi V \left(\frac{2}{c^3} + \frac{1}{c^2} \right) \int_0^{\nu_{\max}} \frac{h\nu^3 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

В связи с (11) мы получаем отсюда, вводя новую переменную $x = \frac{h\nu}{kT}$:

$$W = 3Nk \frac{3T^4}{\Theta^3} \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}, \quad (12)$$

где

$$\Theta = \frac{h\nu_{\max}}{k}. \quad (13)$$

Θ имеет размерность температуры и является характеристической материальной константой, которая вычисляется из упругих постоянных соответствующего вещества с помощью (11) и (13).

Продифференцировав (12) по T , для теплоемкости нашего тела получим выражение:

$$C = 3NkD \left(\frac{T}{\Theta} \right), \quad (14)$$

через D здесь для сокращения обозначена величина дебаевской функции:

$$D \left(\frac{T}{\Theta} \right) = D(\xi) = 12 \xi^3 \int_0^{\frac{1}{\xi}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{\frac{3}{\xi}}{e^{\frac{1}{\xi}} - 1}. \quad (15)$$

$D(\xi)$ совершенно не зависит от специальных свойств рассматриваемого вещества. Они проявляются только в величине „характеристической температуры“ Θ .

Особенный интерес представляют предельные случаи $T > \theta$ и $T < \theta$. Для $\xi \rightarrow \infty$ (15) дает $\lim D(\xi) = 1$; для $\xi < 1$ с помощью интегральной формулы

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

мы получаем асимптотическое приближение:

$$D(\xi) = \frac{4\pi^4}{5} \xi^3.$$

Поскольку для граммота $Nk = R$, атомная теплота при высоких температурах ($T > \theta$), в согласии с законом Дюлонга и Пти, равна:

$$c = 3R.$$

Для достаточно низких температур ($T < \theta$) мы находим, напротив:

$$c = \frac{12\pi^4}{5} \frac{R}{\theta^3} T^3. \quad (16)$$

Следовательно, вблизи абсолютного нуля теплоемкости всех элементов пропорциональны третьей степени температуры.

Дебаевская теория теплоемкости элементов в твердом состоянии прекрасно совпадает с опытом (фиг. 41). Это особенно замечательно в связи с тем, что константа θ выражения (14) вычисляется непосредственно из упругих констант соответствующих элементов без привлечения каких-либо тепловых величин.

Опыт подтверждает также и возрастание теплоемкости пропорционально T^3 при очень низких температурах, как и следующий из (14) факт, что кривые температурных зависимостей для всех элементов могут быть совмещены посредством соответствующего выбора масштаба по оси температур.

8. Упругие свойства одномерной решетки

В дебаевской теории теплоемкости атомная кристаллическая структура твердого тела учитывается очень схематически, введением граничной частоты ν_{max} упругих волн. В этом разделе будет подробнее исследовано влияние атомной структуры на распространение упругих волн.

Вначале мы и здесь рассмотрим упрощенный случай — именно цепочку однородных атомов, находящихся на одной прямой на равных расстояниях a друг от друга. Между соседними атомами действуют упругие силы, стремящиеся сохранить равновесное расстояние a . Таким образом, мы имеем простую одномерную кристаллическую решетку, упругие свойства которой будем исследовать.

Предположим, что атомы могут двигаться только вдоль упомянутой прямой. Расстояние n -го атома от положения равновесия мы обозначим через ξ_n . На n -й атом действуют силы со стороны $(n+1)$ и $(n-1)$ атомов. Если три атома удалены на расстояния ξ_{n-1} , ξ_n , ξ_{n+1} от своих положений равновесия, то расстояние между соседями равно $\xi_{n+1} - \xi_n$ и $\xi_n - \xi_{n-1}$, а соответствующие силы имеют значения $k(\xi_{n+1} - \xi_n)$ и $k(\xi_n - \xi_{n-1})$ (k — константа упругой связи между атомами). В результате, на n -й атом действует сила $k(\xi_{n+1} - \xi_{n-1})$. Если масса атома равна m , уравнение движения будет иметь вид:

$$m\ddot{\xi}_n = k(\xi_{n+1} - \xi_{n-1} - 2\xi_n). \quad (17)$$

Если атомную цепочку продлить безгранично в обе стороны, то ее возможные движения описываются бесконечно большим числом уравнений типа (17), в которых n проходит все отрицательные и положительные целые значения, включая нуль.

Решение этой системы уравнений, изображающее упругие волны вдоль цепочки атомов, получается без труда. Ищем решение в виде:

$$\xi_n = A \cos 2\pi(\nu t - gn). \quad (18)$$

Подставляя в (17), получаем, что (18) действительно представляет решение нашего уравнения движения, если соблюдается условие:

$$v = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \sin \pi g. \quad (19)$$

Уравнение (18) описывает упругую волну вдоль линейной решетки, причем длина волны λ определяется расстоянием между n -й точкой и ближайшей точкой решетки, находящейся в той же фазе колебания:

$$\lambda = \frac{a}{g}, \quad (20)$$

где a равновесное расстояние между двумя соседними атомами.

С помощью (20) мы получаем из (19)

$$v = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \sin \frac{\pi a}{\lambda}. \quad (21)$$

Отсюда находится верхняя граница для v :

$$v \leq \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{k}{m}},$$

т. е. вдоль рассматриваемой прямой могут распространяться только упругие волны с частотами, не превышающими

$\frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$. Этим требованием известным образом оправдывается и дебаевское допущение максимальной частоты ν_{\max} .

Умножая теперь (21) на λ , получим скорость распространения v нашей волны:

$$v = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \lambda \sin \frac{\pi a}{\lambda}. \quad (22)$$

Скорость распространения зависит, таким образом, от длины волны. Это является специфическим свойством упругих волн в среде с атомной структурой. В упругом кон-

тинууме скорость распространения не зависит от длины волны.

Для достаточно больших λ ($\lambda \gg a$) можно в (22) заменить \sin его аргументом и получить тогда постоянную скорость распространения

$$v = a \sqrt{\frac{k}{m}}.$$

Этот предельный случай соответствует, следовательно, обычной теории упругости. Если, однако, λ становится порядка расстояния между атомами, скорость распространения уменьшается, и для $\lambda = a$ имеем $v = 0$.

Для динамики кристаллической решетки особенно важно определение собственных частот для случая конечной протяженности тела. В качестве одномерной модели рассмотрим заполненную N атомами линейную цепочку конечной длины. В качестве граничных условий мы можем установить, что конечные точки цепочки не принимают участия в колебаниях. Однако это условие усложняет решение. Поэтому мы заменяем его, как это делается и в других подобных случаях, физически равноценным условием, что в бесконечно протяженной цепочке 2 атома, номера которых различаются на N , всегда должны находиться на одном расстоянии друг от друга. Свойства бесконечной цепочки с этим условием периодичности те же, что и у конечной цепочки с N атомами, конечные точки которой находятся в покое.

Чтобы найти собственные частоты нашей одномерной решетки, ищем решение системы уравнений (17) в виде:

$$\xi_n = \eta_n \cos(2\pi\nu t + \beta). \quad (23)$$

Здесь ν — одна из собственных частот, а η_n — независящая от времени величина, удовлетворяющая условию периодичности

$$\eta_n = \eta_{n+N}. \quad (24)$$

Подставляя (23) в (17), получаем уравнение

$$-4\pi^2\nu^2 m \eta_n = k(\eta_{n+1} + \eta_{n-1} - 2\eta_n), \quad (25)$$

решениями которого являются выражения вида

$$\eta_n = \cos \pi g n \text{ или } \eta_n = \sin \pi g n, \quad (26)$$

если одновременно удовлетворяется, аналогичное (19), соотношение

$$v = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \sin \pi g. \quad (27)$$

Так как уравнение (25) линейно относительно η , любая линейная комбинация обеих функций (26) также представляет собой решение (25).

Чтобы выполнялось условие периодичности (24), необходимо и достаточно, чтобы

$$gN = 2f, \quad (28)$$

где f — целое число. Оба решения (26) принимают тогда вид:

$$\eta_n = \cos \frac{2\pi f}{N} n, \text{ соответственно, } \eta_n = \sin \frac{2\pi f}{N} n. \quad (29)$$

Для каждого значения f существуют, следовательно, 2 линейно независимых решения. Двум значениям f , сумма или разность которых равна целому кратному N , соответствуют, однако, равные или противоположно равные решения. Следовательно, чтобы получить все решения (29), нужно использовать значения f , лежащие между 0 и $N/2$, т. е. при четном N — значения

$$f = 0, 1, 2, \dots, \frac{N}{2},$$

а при нечетном — значения

$$f = 0, 1, 2, \dots, \frac{N-1}{2}.$$

Для $f = 0$ и $f = \frac{N}{2}$ существует только одно решение, другое пропадает. Любому другому значению f соответствуют 2 независимых решения, так что общее число решений всегда равно N .

Соответствующие частоты получаются, если подставить в (27) величину g из (28):

$$\nu = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \sin \frac{2\pi f}{N}. \quad (30)$$

Каждому значению f между 0 и $\frac{N}{2}$ соответствует одна собственная частота, которая в общем случае дважды вырождена. Только частоты с $f=0$ и $f=\frac{N}{2}$ — простые.

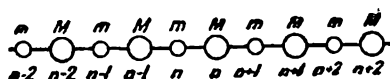
9. Колебания простых и сложных решеток

Развитые в разделе 8 представления о распространении упругих волн вдоль прямолинейной цепочки однородных атомов легко распространяются на трехмерный кристалл, атомы которого образуют простую объемную решетку. Для упругих волн, образующихся в таком кристалле, также существует закономерная связь между длиной волны и частотой, однако, благодаря анизотропии кристалла, она в общем случае зависит еще от направления распространения. При заданных направлениях и частоте скорость распространения также является функцией длины волны, которая, правда, для больших λ , почти постоянна, но резко падает, как только λ становится сравнимой с расстоянием между атомами. Таким образом, для достаточно больших длин волн и трехмерная решетка ведет себя как упругий континуум.

Соотношения в кристаллах со сложной решеткой совершенно иные. Мы это увидим, как только рассмотрим колебания с „бесконечно большой длиной волны“, т. е. колебания, в которых все атомы решетки двигаются в одной фазе. В кристалле с простой решеткой это колебание соответствует перемещению всего кристалла, которое, естественно, имеет нулевую частоту. В кристалле, состоящем, например, из двух простых решеток, колебания с бесконечно большой длиной волны не обязательно являются простыми трансляционными движениями, поскольку, при этом,

одна решетка может как целое колебаться относительно другой. Тогда бесконечной длине волны соответствует неравная нулю частота этих колебаний решеток друг относительно друга. То же самое относится и к кристаллам, построенным из большего, чем два, числа простых решеток. Эти колебания называются „оптическими колебаниями“ и соответствующие частоты — „оптическими частотами“.

Можно показать, что кристалл, состоящий из r простых решеток для каждой длины волны и направления распространения, обладает в общем случае $3r$ частотами, которые



Фиг. 42. Одномерная сложная цепочка, состоящая из двух простых. Атомы M и m расположены друг от друга на одинаковых расстояниях.

при некоторых обстоятельствах могут совпадать. Когда длина волны становится бесконечно большой, 3 из этих частот, так называемые акустические, стремятся к нулю. Им соответствуют, пока длина волны велика в сравнении с атомными расстояния-

ми, 3 упругих волны обыкновенной теории упругости, в которой кристалл рассматривается как упругий континуум. Частоты в анизотропном теле в общем случае различны. В изотропном теле же 2 из них (обе поперечные волны) обладают одинаковой частотой, а продольная волна имеет ту же длину волны, но другую частоту.

Остальные $3r - 3$ частот при увеличении длин волн до бесконечности не обращаются в нуль. Они носят название оптических частот. При некоторых обстоятельствах многие из них могут совпасть.

Поясним это снова на одномерном примере. Линейная цепочка составлена попеременно из атомов массы m и массы M таким образом, что расстояние между двумя последовательными атомами равно a . Как и в примере раздела 8, каждый атом связан упругими силами с обоими своими соседями. Исследуем распространение упругих волн на этой одномерной модели сложной решетки.

Будем обозначать атомы индексами n таким образом, что

n -й атом массы m лежит между $n-1$ и n -атомами массы M (фиг. 42). ξ_n — есть перемещение n -го атома m и η_n — перемещение n -го атома M . Сила действия соседних атомов на n -й атом m равна

$$k(\eta_n + \eta_{n-1} - 2\xi_n)$$

(k — константа упругой связи). Соответствующая сила на n -й атом M равна

$$k(\xi_{n+1} + \xi_n - 2\eta_n).$$

Таким образом, уравнения движения обоих атомов запишутся в следующем виде:

$$\left. \begin{aligned} m\ddot{\xi}_n &= k(\eta_n + \eta_{n-1} - 2\xi_n), \\ M\ddot{\xi}_n &= k(\xi_{n+1} + \xi_n - 2\eta_n). \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

Если n принимает все положительные и отрицательные целые значения, то получается система уравнений, описывающая движение атомной цепочки.

Мы ищем решения, соответствующие распространению упругих волн вдоль линейной решетки, в виде:

$$\left. \begin{aligned} \xi_n &= Ae^{2\pi i(vt - gn)}, \\ \eta_n &= Be^{2\pi i(vt - gn)}. \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

Здесь \sin и \cos ради простоты заменены экспоненциальными функциями. Так как период решетки не a , а $2a$, то длины упругих волн равны:

$$\lambda = \frac{2a}{g}. \quad (33)$$

Подставляя (32) в (31), после простых преобразований получим:

$$\left. \begin{aligned} -4\pi^2 v^2 m A &= k[\bar{B}(1 + e^{2\pi i g}) - 2A] \\ -4\pi^2 v^2 M B &= [k \bar{A}(1 + e^{-2\pi i g}) - 2B]. \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

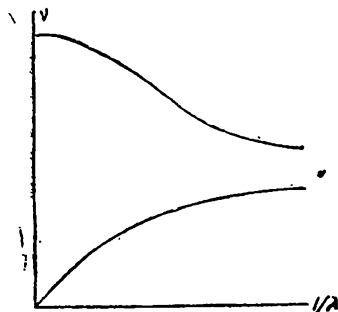
Эти линейные относительно A и B однородные уравнения только тогда имеют неравные нулю решения, когда их детерминант равен нулю:

$$\begin{vmatrix} 4\pi^2\gamma^2 m - 2k & k(1 + e^{2\pi i g}) \\ k(1 + e^{-2\pi i g}) & 4\pi^2\gamma^2 M - 2k \end{vmatrix} = 0.$$

Из этого условия, с учетом (33), получаем зависимость между γ и λ , которую можно разрешить относительно γ :

$$\left. \begin{aligned} (4\pi^2\gamma^2)^2 - 2k \frac{m+M}{mM} (4\pi^2\gamma^2) + \\ + \frac{4k^2}{mM} \sin^2 \frac{2\pi a}{\lambda} &= 0, \\ 4\pi^2\gamma^2 &= \frac{k}{mM} \left[m+M \pm \right. \\ \left. \pm \sqrt{m^2 + M^2 + 2mM \cos \frac{4\pi a}{\lambda}} \right]. \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

Каждому значению λ соответствуют два значения γ^2 и, так как отрицательные значения не имеют смысла, два значения γ , в то время как для простой одномерной решетки каждому значению γ соответствовало только одно значение частоты.



Фиг. 43. Зависимость частоты собственных колебаний линейной цепочки, состоящей из двух простых, от длины волны.

Зависимость частоты от длины волны изображена на фиг. 43. По оси абсцисс отложены обратные длины волн, волновые числа, по оси ординат — частоты. В предельном случае $\lambda = \infty$, т. е. $1/\lambda = 0$, из (35) получаются две возможности:

$$4\pi^2\gamma_\infty^2 = \begin{cases} 0 \\ \frac{mM}{2k} (m+M) \end{cases}. \quad (36)$$

Одна из двух частот, акустическая, в этом предельном случае равна нулю, в то время как другая стремится к пре-

дельной величине, отличной от нуля. Она является единственной оптической частотой нашей модели. Она соответствует колебанию m -решетки относительно M -решетки при неизменности расстояний между однородными атомами.

10. Инфракрасные частоты и остаточные лучи

Положение оптических колебаний кристалла может быть установлено наблюдением инфракрасного поглощения и при этом либо путем прямого измерения поглощения тонких слоев кристалла, либо с помощью более удобного, однако, менее точного метода остаточных лучей. Последний состоит в том, что инфракрасное излучение источника с непрерывным спектром заставляют несколько раз отражаться от поверхности кристалла и затем, с помощью решетки или призмы и термопары, исследуют спектральный состав отраженного света. Так как вблизи оптических частот спектральная отражательная способность особенно велика, то оптические частоты можно приравнять к частотам наблюдаемых максимумов отражения.

Следующие соображения показывают, почему в инфракрасном спектре могут возникнуть только оптические колебания и отсутствуют остальные собственные колебания. Так как длина волны инфракрасных лучей приблизительно в 10^4 - 10^5 раз больше атомных расстояний, то мы можем ограничить наше рассмотрение кристаллическим куском, содержащим достаточно большое число атомов, но малым по сравнению с длиной волны излучения. Испускание и поглощение такой кристаллической области будут определяться изменениями ее электрического момента. Колебания, деформирующие кристалл, вызывают и изменение этого момента. Но, в то время как при обыкновенных собственных колебаниях фаза в различных частях нашей кристаллической области различна, так что образующиеся частичные моменты в среднем взаимно уничтожаются, оптические колебания, при которых одна простая решетка как целое колеблется относительно другой, имеют во всей области одинаковую фазу. При этом, вследствие смещения электрических зарядов в атомах или непосредственно ионов в ионной решетке,

меняется электрический момент всего кристалла с периодом оптических колебаний. Поэтому последние заметны в инфракрасной части спектра, в то время как собственные колебания, при которых суммарный момент не меняется, не вызывают поглощения.

Конечно, вследствие особых условий симметрии отдельные оптические колебания могут происходить и без изменения электрического момента. Тогда они инфракрасно неактивны. Это имеет место, например, у плавикового шпата CaF_2 (фиг. 39).

Эта решетка состоит из трех гранецентрированных кубических решеток. Одна из них заполнена атомами Са, а две другие, образующие в сумме простую кубическую решетку с половинной длиной ребра, — атомами F. Вследствие симметрии эта решетка имеет только две различные оптические частоты. Частота ν_1 соответствует движению решетки Са относительно обеих решеток F, взаимное положение которых при этом не меняется. Так как решетка плавикового шпата является ионной, т. е. в действительности состоит не из атомов Са и F, а из ионов Ca^{++} и F^- , то при этом смещении решеток возникает большой электрический момент, периодически меняющийся с оптической частотой ν_1 . Поэтому частота ν_1 активна в инфракрасной части спектра. Наоборот, частота ν_2 соответствует колебаниям, при которых меняется только взаимное расположение обеих решеток фтора, а решетка Са остается в покое. Из соображений симметрии при этом не возникает электрический момент, и колебание является неактивным.

Решетка каменной соли (фиг. 38) имеет только одно оптическое колебание. Решетка ионов Na^+ колеблется как целое относительно решетки Cl. При этом, естественно, возникает большой электрический момент, так что колебание активно.

В решетке алмаза (фиг. 37) единственное имеющееся оптическое колебание состоит в смещении обеих простых гранецентрированных решеток друг относительно друга. Из соображений симметрии при этом, естественно, не образуется момента, и колебание является неактивным.

11. Раман-эффект в кристаллах

Точность измерений в инфракрасной области вследствие ограниченной разрешающей способности аппаратов большей частью не очень велика. Более точное определение оптических колебаний кристалла чаще возможно с помощью Раман-эффекта.

Рамановский спектр кристалла в общем случае состоит из одной или нескольких достаточно хорошо определенных линий, расстояния которых от возбуждающей линии обычно соответствуют оптическим колебаниям кристалла. Так же, как при Раман-эффекте на молекулах, при этом появляются поляризационные явления, зависящие как от угла наблюдения и направления поляризации первичного пучка, так и от ориентации кристалла.

Толкование рамановских спектров кристаллов аналогично объяснению рамановских спектров многоатомных молекул (ч. I, раздел 39). И здесь появление смещенных линий объясняется периодическим изменением поляризуемости кристалла, вызванной колебаниями.

Можно показать, что при Раман-эффекте в кристаллах появляются только такие частоты, упругие длины волн которых соответствуют по порядку величин световым длинам волн. Но, поскольку последние очень велики в сравнении с атомными расстояниями, необходимо обсудить (исключая акустические частоты с $\nu \sim 0$) только оптические частоты.

Рассмотрим снова кристаллический кусок, содержащий большое число атомов, но размеры которого малы по сравнению с длиной волны света. Для рассеяния света существенен электрический момент M , образуемый полем E первичного света. Величина M определяется поляризуемостью α :

$$M = \alpha E. \quad (37)$$

В определенных случаях α может иметь тензорный характер. Здесь она отнесена к единице объема.

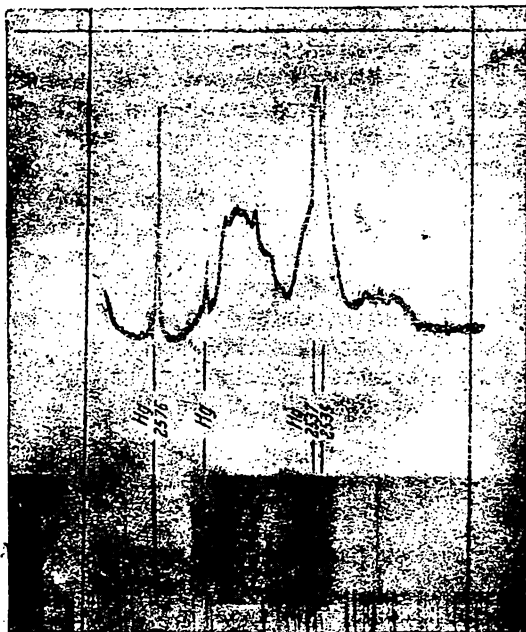
В общем случае колебания деформируют кристалл в различных точках, а так как при деформации меняется и поляризуемость, то это приводит к местным колебаниям

величины α . Тогда, в первом приближении, изменение поляризуемости в точках, находящихся в противоположной фазе колебаний, равно и противоположно, так что для упругих волн малой длины средняя величина α по кристаллической области остается постоянной. Изменения в средней поляризуемости появляются только тогда, когда весь кристалл колеблется с одной фазой, т. е. длина волны упругих колебаний практически бесконечно велика по сравнению с расстояниями между атомами, что осуществляется только для оптических колебаний. Поляризуемость α меняется с частотой, равной оптической частоте ν , и, так как сила поля E колеблется с частотой ν_0 возбуждающего света, гармоническое разложение момента M [уравнение (37)] даст частоты $\nu_0 \pm \nu$, соответствующие стоксовым и, соответственно, антистоксовым рамановским линиям. Теоретическое рассмотрение проблемы на основе квантовой механики в первом приближении приводит также к результату, что в Раман-эффекте проявляются только оптические частоты.

Так же, как и многоатомные молекулы, в кристаллах могут существовать рамановски-неактивные оптические колебания. Это происходит тогда, когда вследствие симметрии поляризуемость кристалла во время колебания в первом приближении не меняется. Например, из двух рассмотренных в разделе 10 оптических частот плавикового шпата ν_1 и ν_2 инфракрасно-активная частота ν_1 рамановски неактивна. Вследствие симметрии этого колебания поляризуемость в положениях с противоположной фазой одинакова. Зависимость поляризуемости от расстояния удаления из положения равновесия не ниже квадратичной, и поэтому в первом приближении поляризуемость исчезает. Наоборот, инфракрасно-неактивное колебание ν_2 является рамановски-активным. Действительно, Раман-спектр CaF_2 состоит только из одной линии с расстоянием удаления по частоте 321 см^{-1} .

Существуют кристаллы, которые (по крайней мере в первом приближении) вообще не имеют рамановски-активных частот, например, кристаллы с простыми решетками, у которых нет оптических частот. Однако это может иметь место и для сложных решеток. Так, решетка поваренной соли

(фиг. 38) имеет только одну оптическую частоту, которая соответствует колебанию обеих простых решеток друг относительно друга. Эта частота инфракрасно-активна, но ра-



Ф и г. 44. Раман-эффект второго порядка на каменной соли (по Ферми и Разетти).

мановски неактивна, так как поляризуемость кристалла в противоположных фазах колебания имеет одинаковое значение. Соответственно этому для каменной соли рамановские линии не наблюдались.

Только благодаря применению особенно большой светосилы Разетти все же удалось обнаружить Раман-эффект на каменной соли (фиг. 44). Спектр состоит, однако, не из дискретных линий, как у других кристаллов, а из протяженного до 365 см^{-1} континуума с довольно нерегулярным

распределением интенсивности. Этот чрезвычайно слабый Раман-эффект является эффектом второго порядка. В то время как в первом приближении, учитывающем только линейную часть зависимости поляризуемости от деформации решетки, изменения поляризуемости в областях с противоположной фазой колебаний взаимно уничтожаются для всех собственных частот, кроме оптических, во втором приближении среднее значение поляризуемости зависит от всех собственных частот, ибо в квадратичных членах знак изменения поляризуемости не зависит уже от направления колебаний. Поэтому во втором приближении в рамановском спектре выступают, хотя и с очень малыми интенсивностями, все собственные частоты. Более точное рассмотрение показывает, что образующийся таким образом континуум простирается до точки спектра, соответствующей удвоенной наибольшей частоте кристаллической решетки. Качественно удастся также объяснить наблюдаемое, кажущееся нерегулярным, распределение интенсивности.

12. Тепловое расширение и теплопроводность кристаллов

Теория теплового расширения и процессы теплопроводности в кристаллах будут рассмотрены лишь в общих чертах. При рассмотрении теплопроводности мы ограничимся, кроме того, изолирующими кристаллами, так как в электрических проводниках теплопроводность тесно связана с электропроводностью, которой мы здесь заниматься не будем.

Тепловое расширение и теплопроводность в изоляторах находятся в тесной связи с тем, что силы в решетке не совершенно упругие, т. е. зависят от расстояния удаления из положения равновесия не линейно, а содержат члены второй и более высоких степеней, влияние которых возрастает с ростом амплитуды колебаний.

В случае теплового расширения можем ограничить наше рассмотрение простой моделью двух атомов, расположенных по соседству. Мы увидим, что точно так же, как среднее

расстояние между ними растет с температурой, повышение температуры кристалла ведет к увеличению среднего расстояния между атомами, которое проявляется в расширении всего кристалла. Для двух атомов A и B (у которых равновесное расстояние равно a), совершающих колебания вдоль своей соединительной линии, расстояние между ними в некоторый момент времени пусть будет равно $a + \xi$. Если учитывать только член второго порядка, то эти атомы возвращаются в положение равновесия силой

$$f = -\alpha\xi + \beta\xi^2. \quad (38)$$

Первый член с постоянной α пропорционален смещению и представляет упругую силу. Отклонения от закона упругого взаимодействия содержатся во втором члене, обычно значительно меньшем, к которому в некоторых случаях нужно добавлять члены высших порядков. Так как мы рассматриваем проблему только качественно, то мы ограничимся классическим рассмотрением. Для малых амплитуд колебания достаточно первое приближение, т. е. достаточно учитывать упругий член $\alpha\xi$. Соответствующая потенциальная энергия равна

$$\frac{1}{2} \alpha \xi^2.$$

Поскольку колебательное движение, которое наша система совершает под влиянием теплового движения, должно все время иметь направления соединительной линии, то ему соответствует только одна степень свободы. При температуре T , согласно принципу равномерного распределения, на это движение приходится средняя кинетическая энергия $\frac{1}{2}kT$. С другой стороны, раз мы ограничиваемся только упругой частью силы, эта энергия равна средней потенциальной энергии, т. е.

$$\frac{1}{2} kT = \frac{1}{2} \alpha \bar{\xi}^2,$$

или

$$\bar{\xi}^2 = \frac{kT}{\alpha} \quad (39)$$

где $\bar{\xi}^2$ есть среднее значение ξ^2 .

Среднее значение \bar{f} силы f должно быть, конечно, равно нулю (условие равновесия). Поэтому из (38) находим:

$$\begin{aligned} -\alpha\bar{\xi} + \beta\bar{\xi}^2 &= 0, \\ \bar{\xi} &= \frac{\beta}{\alpha}\bar{\xi}^2. \end{aligned} \quad (40)$$

Подставляя вместо $\bar{\xi}^2$ приближенное значение (39), мы получим с ошибкой величины порядка β^2 :

$$\bar{\xi} = \frac{\beta k}{\alpha^2} T.$$

Из этого уравнения следует, что среднее расстояние $\bar{\xi}$ двух атомов друг от друга вследствие теплового движения меняется на величину, пропорциональную абсолютной температуре.

Коэффициент удлинения κ (удлинение, отнесенное к единице длины и градуса), согласно (40), равен:

$$\kappa = \frac{\bar{\xi}}{\alpha T} = \frac{\beta k}{\alpha^2}. \quad (41)$$

Подставляя разумные величины для констант α и β , получаем для κ числа, совпадающие по порядку величины с наблюдаемыми.

В качестве практического примера рассмотрим случай, когда A и B противоположно заряжены однократными ионами. Сила взаимодействия A и B складывается из кулоновской силы притяжения $\left(-\frac{e^2}{r^2}\right)$ и силы отталкивания, описываемой потенциалом, обратно пропорциональным приблизительно девятой степени расстояния удаления, так что сила отталкивания пропорциональна γ/r^{10} .

Величина коэффициента пропорциональности γ определяется из условия, что при равновесном расстоянии a обе силы равны и противоположны:

$$\begin{aligned} \frac{e^2}{a^2} &= \frac{\gamma}{a^{10}}, \\ \gamma &= e^2 a^8. \end{aligned}$$

Поэтому сила f равна:

$$f = -\frac{e^2}{r^2} + \frac{e^2 a^3}{r^{10}}.$$

Подставив $r = a + \xi$, мы можем разложить f по степеням ξ :

$$f = -\frac{8e^2}{a^3} \xi + \frac{52e^2}{a^4} \xi^2 + \dots$$

Постоянные α и β в [38] имеют, следовательно, значения:

$$\alpha = \frac{8e^2}{a}; \quad \beta = \frac{52e^2}{a^4}.$$

Подставляя в (41), получаем:

$$\chi = \frac{52}{64} \frac{ak}{e^2}.$$

С учетом, что $k = 1,36 \cdot 10^{-16}$ (постоянная Больцмана) и $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$ (элементарный электрический заряд в электростатических единицах), получим, беря для a значение $3 \cdot 10^{-8}$ см: $\chi = 1,4 \cdot 10^{-5}$. Это значение по порядку величины согласуется с наблюдаемыми у ионных решеток коэффициентами удлинения.

Обратимся теперь к теплопроводности. Как мы видели, в кристаллической решетке могут беспрепятственно распространяться упругие волны, т. е. звуковые волны с длинами волн до атомных размеров. Тепловое движение атомов можно тоже рассматривать как наложение таких упругих волн с амплитудами, возрастающими с температурой. На основании этих представлений следует ожидать, что теплопроводность кристаллов должна быть необычайно велика. Если, например, одна часть кристалла находилась бы при температуре T , а другая — при температуре Θ , то упругие волны распространялись бы из первой части кристалла во вторую со скоростью звука, так что равенство температур устанавливалось бы в доли секунды.

В действительности же теплопроводность изолирующих кристаллов весьма мала и, кроме того, сильно зависит от

температуры. Это тоже происходит вследствие того, что силы в решетке не являются чисто упругими, а содержат квадратичные члены и члены более высоких степеней. При анализе распространения упругих волн мы пренебрегали этим обстоятельством и считали движение атома кристалла чисто гармоническим. Если закон упругого взаимодействия выполняется не строго, то отдельные волны уже не смогут больше накладываться без возмущений и будут ослабляться за счет процесса рассеяния. Их амплитуда будет уменьшаться, а соответствующая энергия перейдет в новые упругие волны с измененной длиной волны, распространяющиеся по всем направлениям. Это рассеяние тем сильнее, чем меньше разнится длина волны от атомного расстояния. Кроме того, оно возрастает с ростом амплитуды колебания.

Чтобы учесть это рассеяние, можно определенным образом ввести среднюю длину свободного пробега упругих волн в кристалле. При этом мы схематизируем процесс так, как будто волна после пробега определенного пути внезапно обрывается и на ее месте возникает новая, с другим направлением и частотой. Распространение теплового движения от теплой к холодной области кристалла сильно затрудняется этим механизмом, так как волна должна распространяться не по прямому, а, так сказать, по зигзагообразному пути.

Рассмотренный процесс имеет известное сходство с теплопроводностью в газе. Пока средняя длина свободного пробега велика в сравнении с размерами сосуда, отдельные молекулы могут без столкновений проходить от горячей к холодной стенке и за весьма короткий промежуток времени переносить энергию. Когда же между молекулами происходят частые столкновения, так что длина свободного пробега мала по сравнению с размерами сосуда, атомы газа диффундируют от одной стенки до другой лишь очень медленно, поскольку они движутся теперь не прямолинейно, а зигзагообразно. Вследствие этого и установление температурного равновесия требует значительно большего времени. Однако точная количественная оценка этих соображений о теплопроводности кристаллов весьма затруднительна и до сих пор удовлетворительно никем еще не выполнена.

13. Ионная решетка

Мы различали полярную и гомеополярную связи между атомами молекулы. Полярную молекулу можно рассматривать как соединение двух ионов противоположных знаков, удерживаемых электростатическими силами. Гомеополярные молекулы, наоборот, состоят из нейтральных атомов, между которыми действуют силы притяжения резонансного характера, подобные введенным Гейтлером и Лондоном в теории молекулы водорода.

Силы, действующие в кристалле, можно классифицировать подобным же образом. Конечно, механизм гомеополярной кристаллической связи еще не очень ясен и менее точно изучен, чем более простой случай связи в полярных кристаллах. Типичными полярными кристаллами являются кристаллы соли, состоящие так же, как и молекулы соли, из положительных металлических ионов и отрицательных неметаллических. Как и у полярных молекул, кроме электростатических сил притяжения, в полярной решетке между ионами возникают такие же силы отталкивания. Мы их учитывали в предыдущем разделе при расчете коэффициента теплового расширения. Пока ионы подходят не слишком близко друг к другу, эти силы очень малы и ими можно пренебречь по сравнению с кулоновскими силами притяжения. Однако, когда ионы, в известном смысле, соприкасаются, т. е. взаимное проникновение зарядных облаков становится существенным, силы достигают очень больших величин. В теории полярных кристаллов, в согласии с опытом, обыкновенно принимается, что силы отталкивания описываются потенциалом, приблизительно пропорциональным девятой степени расстояния между ядрами. Поэтому эти силы действуют только между ближайшими друг к другу ионами, в то время как радиус действия кулоновских сил значительно больше.

Основной проблемой в исследовании ионных решеток является определение потенциала решетки. Если узлы бесконечно протяженной простой решетки заполнены однородными ионами, потенциал повсюду равен бесконечности. Это видно

из того, что он изображается суммой

$$e \cdot \sum_l \frac{1}{r_l}$$

(e — заряд иона, r_l — расстояние l иона от исходной точки), которая при $l \rightarrow \infty$, очевидно, расходится.

Однако ионные кристаллы не могут иметь простой решетки, поскольку они электрически нейтральны и, следовательно, должны состоять, по крайней мере, из двух сортов ионов различного знака. Отдельные простые решетки обозначаются индексом k . Узлы k -решетки заполнены ионами с зарядом e_k . Отдельные ячейки решетки мы будем обозначать векторным индексом l с компонентами l_1, l_2, l_3 .

Пусть r_{kl} означает расстояние от k иона l ячейки исходной точки P , т. е. точки, потенциал которой требуется вычислить. Тогда потенциал в точке P имеет вид:

$$V_P = \sum_l \sum_k \frac{e_k}{r_{lk}}, \quad (42)$$

причем первое суммирование производится по бесконечно большому числу ячеек l , второе — по конечному числу различных простых решеток.

Сумма (42) также сходится только условно. Можно, однако, с помощью искусственного приема однозначно определить потенциал решетки, если вместо (42) рассмотреть сходящееся выражение

$$V_{Pa} = \sum_l \sum_k \frac{e_k}{r_{lk}} \cdot e^{-ar_{lk}} \quad (43)$$

(с положительной постоянной a), которое при $a=0$ переходит в (42). Тогда потенциал V_P равен

$$V_P = \lim_{a \rightarrow 0} V_{Pa}. \quad (44)$$

Другой путь для определения потенциала решетки состоит в применении уравнения Лапласа

$$\Delta V = 0. \quad (45)$$

Это уравнение должно выполняться во всем объеме, за исключением узлов решетки. При приближении к точкам ($l\mathbf{k}$), занятым ионами, V должно приближаться к бесконечности, как $e_{\mathbf{k}}/r_{l\mathbf{k}}$. Если, кроме того, учесть, что потенциал должен иметь ту же периодичность, что и решетка, т. е. в соответствующих точках каждой ячейки он должен иметь одинаковое значение, то V определяется с точностью до аддитивной постоянной. Последняя выбирается так, чтобы среднее значение равнялось нулю. Таким образом приходится к той же величине, что и в (44).

Мы разложим прежде всего потенциал V в ряд Фурье, в предположении, что решетка состоит только из простых кубических решеток с постоянными a . Так можно представить все правильные решетки. Обобщение на другие кристаллические системы не представляет трудностей. Разложим с этой целью плотность электрического заряда ρ , имеющую, конечно, также период a , в тройной ряд Фурье:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{l}} b_{\mathbf{l}} e^{\frac{2\pi i}{a}(\mathbf{l} \cdot \mathbf{r})}, \quad (46)$$

где \mathbf{r} — радиус-вектор точки, в которой рассматривается плотность заряда; $(\mathbf{l} \cdot \mathbf{r}) = l_1 r_x + l_2 r_y + l_3 r_z$ — скалярное произведение \mathbf{r} на вектор \mathbf{l} с целочисленными компонентами l_1, l_2, l_3 . Компоненты разложения (46) вычисляются обычным способом. Если учесть, что заряды имеют точечный характер (заряд $e_{\mathbf{k}}$ в точке $\mathbf{r}_{\mathbf{k}}$), то получим:

$$b_{\mathbf{l}} = \frac{a^3}{V} \int \rho e^{-\frac{2\pi i}{a}(\mathbf{l} \cdot \mathbf{r})} d\tau = \frac{1}{a^3} \sum_{\mathbf{k}} e_{\mathbf{k}} e^{-\frac{2\pi i}{a}(\mathbf{l} \cdot \mathbf{r})}, \quad (47)$$

где сумма $\sum_{\mathbf{k}}$ распространяется на отдельные атомы элементарной ячейки.

Для потенциала V справедливо подобное же разложение:

$$V = \sum_{\mathbf{l}} c_{\mathbf{l}} e^{\frac{2\pi i}{a}(\mathbf{l} \cdot \mathbf{r})},$$

коэффициенты которого c_1 определяются с помощью уравнения Пуассона:

$$\Delta V = -4\pi\rho.$$

Подставив (48) в (46), найдем:

$$-\frac{4\pi^2}{a^2}(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)c_1 = -4\pi b_1$$

и отсюда

$$c_1 = \frac{a^2}{\pi} \frac{b_1}{l_1^2 + l_2^2 + l_3^2}. \quad (49)$$

Учитывая это равенство и равенство (47), мы найдем для потенциала в точке с радиус-вектором \mathbf{r} :

$$V(\mathbf{r}) = \int_k e_k B(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k), \quad (50)$$

где

$$B(\mathbf{r}) = \frac{1}{\pi a} \sum_1' \frac{e^{\frac{2\pi i}{a}(\mathbf{r})}}{l_1^2 + l_2^2 + l_3^2}. \quad (51)$$

Штрих у знака суммы означает, что точка $l_1 = l_2 = l_3 = 0$ исключается, так как средний заряд $(\sum_k e_k)$ и средний потенциал решетки, которые в ряде представлены членами с $l=0$, равны нулю.

Следовательно, пользуясь (51), можно вычислить энергию решетки для всех правильных решеток, при произвольном числе и расположении ионов в элементарной ячейке. Если вычисление нужно обобщить на другие кристаллические системы, следует вместо $B(\mathbf{r})$ подставить новую, подобную $B(\mathbf{r})$, функцию, соответствующую соотношению осей и углов в кристаллической системе.

Легко понять физический смысл B . Будем рассматривать B как потенциал распределения заряда с плотностью ρ^* , тогда уравнение Пуассона запишется в виде:

$$\begin{aligned} \rho^* &= -\frac{1}{4\pi} \Delta B = \frac{1}{a^3} \sum' e^{\frac{2\pi i}{a}(\mathbf{r})} = \\ &= \frac{1}{a^3} \sum e^{\frac{2\pi i}{a}(\mathbf{r})} - \frac{1}{a^3} \end{aligned} \quad (52)$$

Первый член

$$\frac{1}{a^3} \sum e^{\frac{2\pi i}{a} (lr)} \quad (53)$$

представляет собой разложение в ряд Фурье несобственной функции, принимающей отличные от нуля значения только в узловых точках простой кубической решетки с ребром a . Интеграл от этой функции по длине периода равен единице. Таким образом (53) представляет распределение зарядов, при котором в каждом узле решетки сосредоточен заряд $+1$. Второй член

$$-\frac{1}{a^3}$$

соответствует равномерному распределению отрицательного электричества с плотностью $-1/a^3$ таким образом, что в каждой элементарной ячейке находится заряд -1 , который компенсирует положительный заряд узлов решетки.

14. Электростатическая энергия ионной решетки

Содержащаяся в ионной решетке электростатическая энергия имеет большое значение для многих химических и физических приложений, так как, прибавляя к ней в большинстве случаев очень малую часть, соответствующую силе отталкивания, мы получим полную энергию, т. е. сможем прямым путем вычислить энергию образования кристалла из свободных ионов.

Электростатическая энергия определяется, в основном, одной единственной функцией, характерной для кристаллографической системы рассматриваемого кристалла. Поскольку эта функция зависит только от углов и от соотношения осей и не зависит от распределения ионов в элементарной ячейке, то она имеет одинаковую форму для всех правильных кристаллов, которыми мы ограничим наше рассмотрение.

Для вычисления электростатической энергии решетки мы используем борновский метод основного потенциала.

Пусть длина ребра кубической элементарной ячейки снова равна a . Разделим ребро a на n равных частей (n — целое положительное число) и введем новую решетку таким образом, что элементарная ячейка исходной решетки будет содержать n^3 ячеек с ребром a/n . Тогда, при n достаточно большом, все ионы кристалла будут лежать в узлах новой решетки. В большинстве случаев, в частности всегда, когда координаты ионов находятся в простом рациональном отношении к a , достаточно небольших значений n . Для описания узлов второй решетки служат тогда тройные индексы l_1, l_2, l_3 и k_1, k_2, k_3 (сокращенно, l и k). Соответствующие l , как и раньше, могут принимать все положительные и отрицательные целые значения, включая нуль, и служат для обозначения ячеек главной решетки с постоянной a , а составляющие k могут принимать значения, лежащие между 0 и $n-1$, и показывают положение точки внутри ячейки. Соответствующий радиус-вектор составляется таким образом из векторов l и k :

$$r_{lk} = \frac{a}{n}(nl + k). \quad (54)$$

Пусть e_k означает электрический заряд иона в точке (l, k) . Он не зависит от индекса l , так как распределение зарядов в элементарной ячейке периодически повторяется. Для точек (l, k) , в которых заряда нет, e_k равно нулю. С помощью разложения в ряд e_k можно представить следующим образом:

$$e_k = \sum_h \xi_h e^{\frac{2\pi i}{n}(hk)}. \quad (55)$$

Компоненты h_1, h_2, h_3 вектора h определены с точностью до целого кратного n . $(h \cdot k)$ представляет собой скалярное произведение и равно $h_1 k_1 + h_2 k_2 + h_3 k_3$. Величины ξ_h , общее число которых n^3 , определяются подобно коэффициентам разложения Фурье:

$$\xi_h = \frac{1}{n^3} \sum_k e_k e^{-\frac{2\pi i}{n}(hk)}. \quad (56)$$

Для вычисления электростатической энергии решетки мы определим сначала потенциал, создаваемый в месте расположения иона \mathbf{k}' ячейки с индексами $l_1 = l_2 = l_3 = 0$ всеми остальными ионами.

Он равен, очевидно:

$$\varphi_{\mathbf{k}'} = \sum_{\mathbf{l}}' \sum_{\mathbf{k}} \frac{e_{\mathbf{k}}}{|\mathbf{r}_{\mathbf{l}\mathbf{k}} - \mathbf{r}_{0\mathbf{k}'}|}. \quad (57)$$

Штрих у знака суммы снова означает, что член с $l_1 = l_2 = l_3 = 0$ и $k = k'$ при суммировании исключается.

Учитывая (54) и (56), получим:

$$\left. \begin{aligned} \varphi_{\mathbf{k}'} &= \sum_{\mathbf{l}}' \sum_{\mathbf{kh}} \xi_{\mathbf{h}} \frac{e^{\frac{2\pi i}{n}(\mathbf{h}\mathbf{k})}}{\frac{a}{n}|\mathbf{n}\mathbf{l} + \mathbf{k} - \mathbf{k}'|} = \\ &= \frac{n}{a} \sum_{\mathbf{h}} \xi_{\mathbf{h}} e^{\frac{2\pi i}{n}(\mathbf{h}\mathbf{k})} \sum_{\mathbf{l}}' \sum_{\mathbf{k}} \frac{e^{\frac{2\pi i}{n}\{(k\mathbf{n}\mathbf{l}) + \mathbf{k} - \mathbf{k}'\}}}{|\mathbf{n}\mathbf{l} + \mathbf{k} - \mathbf{k}'|}. \end{aligned} \right\} \quad (58)$$

Следует заметить, что компонентами вектора $\mathbf{n}\mathbf{l} + \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ может быть любая тройка целых чисел, за исключением $(0, 0, 0)$. Поэтому обе суммы по \mathbf{l} и \mathbf{k} можно объединить в одну сумму по \mathbf{l} , распространенную на все целые компоненты вектора \mathbf{l} , именно:

$$\sum_{\mathbf{l}}' \sum_{\mathbf{k}} \frac{e^{\frac{2\pi i}{n}\{(\mathbf{h} + \mathbf{n}\mathbf{l} + \mathbf{k} - \mathbf{k}')\}}}{|\mathbf{n}\mathbf{l} + \mathbf{k} - \mathbf{k}'|} = \Pi\left(\frac{h_1}{n}, \frac{h_2}{n}, \frac{h_3}{n}\right) = \Pi\left(\frac{\mathbf{h}}{n}\right).$$

где для упрощения введено обозначение:

$$\Pi(\mathbf{p}) = \sum_{\mathbf{l}}' \frac{e^{2\pi i(\mathbf{p}\mathbf{l})}}{|\mathbf{l}|} = \sum_{\mathbf{l}}' \frac{\cos 2\pi(\mathbf{p}\mathbf{l})}{|\mathbf{l}|}. \quad (59)$$

И в этой сумме $\mathbf{l} = (0, 0, 0)$ исключается, что отмечено штрихом у знака суммы. Ряды, определяемые функцией Π , сходятся лишь условно, т. е. только тогда, когда

члены имеют определенную последовательность, например, расположены по возрастающим значениям вектора \mathbf{l} .

Функция основного потенциала Π вычислена Эмерслебеном. Она, очевидно, симметрична по отношению к компонентам p_1, p_2, p_3 вектора \mathbf{p} и имеет период 1. Так как аргументы p_1, p_2, p_3 можно произвольно заменять один другим, то ее достаточно вычислить для области

$$\frac{1}{2} \geq p_1 \geq p_2 \geq p_3 \geq 0.$$

Тогда (58) запишется как сумма конечного числа членов:

$$\varphi_{\mathbf{k}'} = \frac{n}{a} \sum_{\mathbf{h}} \xi_{\mathbf{h}} e^{\frac{2\pi i}{n} (\mathbf{h} \mathbf{k}')} \Pi \left(\frac{\mathbf{h}}{n} \right). \quad (60)$$

Для электростатической энергии на ячейку решетки

$$W_{\text{el}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}'} e_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}'}, \quad (61)$$

мы получаем, наконец, из уравнений (55) и (60) значение

$$W_{\text{el}} = \frac{n}{2a} \sum_{\mathbf{h} \mathbf{h}' \mathbf{k}'} \xi_{\mathbf{h}} \xi_{\mathbf{h}'} e^{\frac{2\pi i}{n} (\{\mathbf{h} + \mathbf{h}'\} \mathbf{k}')} \Pi \left(\frac{\mathbf{h}}{n} \right).$$

Суммирование по \mathbf{k}' можно произвести сразу. Сумма отлична от нуля, только если $\mathbf{h}' = -\mathbf{h}$, так что

$$W_{\text{el}} = \frac{n^4}{2a} \sum_{\mathbf{h}} \xi_{\mathbf{h}} \xi_{-\mathbf{h}} \Pi \left(\frac{\mathbf{h}}{n} \right). \quad (62)$$

С помощью (56) последнее выражение приводится к форме:

$$W_{\text{el}} = \frac{1}{2an^2} \sum_{\mathbf{k} \mathbf{k}' \mathbf{h}} e_{\mathbf{k}} e_{\mathbf{k}'} e^{\frac{2\pi i}{n} (\{\mathbf{k} - \mathbf{k}'\} \mathbf{h})} \Pi \left(\frac{\mathbf{h}}{n} \right), \quad (63)$$

содержащей только конечное число членов. Эту форму можно использовать для численных расчетов.

Этим путем получается для кристаллов типа NaCl (фиг. 38) с четырьмя молекулами в ячейке решетки:

$$W_{el} = -10,17 \frac{e^2}{a} \quad (\text{NaCl}), \quad (64)$$

а для решетки плавикового шпата (фиг. 39) — с четырьмя молекулами в ячейке:

$$W_{el} = -46,5 \frac{e^2}{a} \quad (\text{CaF}_2). \quad (65)$$

Вообще выражение для электростатической энергии решетки имеет вид

$$W_{el} = -\beta \frac{e^2}{a}, \quad (66)$$

где β — безразмерная постоянная, вычисляемая из потенциала решетки.

15. Силы отталкивания. Сравнение с экспериментом

Мы уже несколько раз указывали, что два атома или иона в кристалле не могут подходить друг к другу сколь угодно близко, так как между ними возникают силы отталкивания, быстро принимающие большие значения, когда расстояние становится меньше равновесного. Как мы видели в I части, существуют две причины этих сил: электростатическое отталкивание и явление квантовомеханического резонанса. Непосредственное получение закона отталкивания из этих явлений почти бесперспективно. Поэтому для численного определения мы пойдем по более удобному экспериментальному пути, т. е. примем, что сила убывает с какой-то степенью расстояния. Показатель степени мы определим по Борну из сжимаемости кристалла.

Как и прежде, обозначим через a длину ребра элементарной ячейки в состоянии равновесия. Под действием внешнего давления p она уменьшается равномерно по всему кристаллу на величину $\epsilon \cdot a$. Объем кубического кристалла,

состоящего из N ячеек $V_0 = Na^3$, становится тогда равным

$$V = Na^3 (1 - \epsilon)^3 = Na^3 (1 - 3\epsilon + \dots). \quad (67)$$

Сжимаемость χ равна отношению между относительным изменением объема и давлением p , так что с точностью до членов высших порядков имеем:

$$\chi = \frac{3\epsilon}{p}.$$

Электростатическая энергия деформированного кристалла получается, если подставить в (66) вместо u выражение $a(1 - \epsilon)$ и умножить получившуюся величину на число ячеек N :

$$- \beta N \frac{e^2}{a(1 - \epsilon)}.$$

Если сила отталкивания может быть представлена степенной функцией от расстояния между атомами, то и потенциал, которым она определяется, должен иметь вид:

$$N \frac{A}{a^n (1 - \epsilon)^n},$$

который, помимо числа элементарных ячеек N и константы A , содержит в знаменателе расстояние между атомами в неизвестной пока степени n . Полная энергия равна сумме этой энергии отталкивания и электростатической энергии, т. е.

$$E = N \left[- \frac{Be^2}{a(1 - \epsilon)} + \frac{A}{a^n (1 - \epsilon)^n} \right]. \quad (68)$$

Обе постоянные A и n определяются следующим образом. Когда наружное давление равно нулю (кристалл в вакууме), в состоянии равновесия длина ребра равна a . Поэтому (68) должно для $\epsilon = 0$ иметь минимум:

$$\left(\frac{dE}{d\epsilon} \right)_{\epsilon=0} = 0.$$

Из этого условия следует:

$$A = \frac{\beta e^2}{n} a^{n-1},$$

и после подстановки в (68):

$$E = -N \frac{\beta e^2}{a} \left(\frac{1}{1-\epsilon} - \frac{1}{n(1-\epsilon)^n} \right).$$

Разлагая это выражение в ряд по степеням ϵ и пренебрегая членами порядка выше второго, получаем:

$$E = -N \frac{\beta e^2}{a} \left(1 - \frac{1}{n} \right) + N \frac{\beta e^2}{a} \frac{n-1}{2} \epsilon^2. \quad (69)$$

Если кристалл находится под воздействием внешнего давления p , то при изменении параметра ϵ на $\delta\epsilon$ совершается работа

$$-p\delta V = 3Na^3 p \delta\epsilon,$$

вызывающая равное по величине изменение энергии решетки:

$$\delta E = N \frac{\beta e^2}{a} (n-1) \epsilon \cdot \delta\epsilon.$$

Приравнявая последние выражения друг другу, получим для сжимаемости следующую формулу:

$$\chi = \frac{3\epsilon}{p} = \frac{9a^4}{\beta e^2 (n-1)}, \quad (70)$$

откуда можно вычислить показатель степени потенциала отталкивания:

$$n = 1 + \frac{9a^4}{\beta e^2 \chi}. \quad (71)$$

Этот расчет был произведен для различных кубических кристаллов и дал для n довольно близкую во всех случаях величину, равную приблизительно 9. Поэтому она будет обычно лежать в основе наших дальнейших рассуждений.

С помощью этого значения мы можем из (69) вычислить энергию нашего кристалла в нормальном состоянии ($\epsilon = 0$):

$$E_0 = -N \frac{\beta e^2}{a} \left(1 - \frac{1}{n}\right) = -\frac{8}{9} N \frac{\beta e^2}{a}. \quad (72)$$

Полная энергия ионной решетки составляет, таким образом, приблизительно $8/9$ величины ее электростатической энергии.

Прямое экспериментальное определение теплоты образования ионной решетки из свободных ионов невозможно. Однако ее можно определить обходным путем из экспериментальных данных, с помощью так называемого кругового процесса Борна.

Например, для NaCl из термохимических измерений известна энергия образования кристалла из металлического натрия и газообразного двухатомного хлора. Этот процесс образования можно разложить следующим образом на последовательные частичные процессы:

а) Испарение металлического натрия в одноатомный пар натрия. При этом расходуется энергия, равная энергии сублимации натрия.

б) Разложение Cl_2 на атомы. Для этого необходима энергия диссоциации Cl_2 .

с) Образование положительных ионов натрия и отрицательных ионов хлора, при котором у каждого атома натрия отрывается электрон и передается атому хлора. Необходимая для этого процесса энергия равна разности работы ионизации Na и электронного сродства Cl.

д) Образование кристалла из ионов Na^+ и Cl^- . Освобождающаяся при этом энергия должна быть равна полной энергии ионной решетки, даваемой формулой (72). Так как остальные величины известны, эта энергия может быть вычислена из этого кругового процесса как разность между упомянутой выше термохимической теплотой образования и суммой энергий, израсходованных в процессах.

В следующей таблице (по Борну) сопоставлены полученные таким образом энергии решеток в кал/моль с энергиями, вычисленными из выражения (72) для различных кристаллических решеток. Видно, что числа хорошо согласуются.

Таблица 2

	Эксперим.	Теорет.		Эксперим.	Теорет.		Эксперим.	Теорет.
NaCl	183	182	KCl	165	162	RbCl	161	155
NaBr	170	171	KBr	154	155	RbBr	151	148
NaI	159	158	KI	144	144	RbI	141	138
CaF ₂	—	609	CaCl ₂	—	480	CaBr ₂	—	452
CaI ₂	—	422	ZnS	—	738			

16. Распространение электромагнитных волн в кристаллах

Теория потенциала решетки не ограничена электростатическими приложениями. Ее можно распространить и на быстропеременные электромагнитные поля. Особенное значение имеет взаимодействие кристалла с плоской электромагнитной волной, которым определяются как свойства оптической анизотропии, так и явления при дифракции рентгеновских лучей.

Поле электромагнитной волны вызывает поляризацию отдельных атомов или ионов кристалла. В первом случае при этом происходит, в основном, смещение электронных оболочек относительно атомных ядер. В ионных решетках, кроме того, смещаются отдельные ионы друг относительно друга, однако, лишь при низких частотах (инфракрасная часть спектра), так как большая масса не позволяет им следовать за полем высокой частоты.

Электрическая поляризация составных частей кристалла приводит, в свою очередь, к появлению электромагнитного поля, накладывающегося на поле первоначальной волны. Направления обоих полей в кристаллах, вообще говоря, различны, так что появляются анизотропии в диэлектрической постоянной и в коэффициенте преломления.

Если сначала рассматривать только диэлектрическую постоянную, то за основу рассмотрения можно взять статическое поле. Если внешнее поле равно E_a , то на каждую частицу в кристалле действует сила поля $E = E_a + E_i$, причем „внутреннее“ поле E_i учитывает действие соседних поляризованных частиц. Поле индуцирует в частице момент

$$\mu = \alpha E,$$

который мы, ради простоты, будем считать пропорциональным E и направленным в ту же сторону (изотропный случай). Кроме того, ограничимся рассмотрением решетки, состоящей из нейтральных атомов. Смещение частиц, появляющееся в ионных кристаллах, остается, таким образом, неучтенным.

Внутреннее поле E_i , создаваемое в месте расположения атома его соседями, можно представить потенциалом:

$$V_i = \sum' \mu \frac{\cos \vartheta}{r^2}.$$

Сумма распространена на все атомы, за исключением рассматриваемого, причем r означает расстояние от них до рассматриваемой точки, ϑ — угол между направлениями r и μ . Сумма V_i вычисляется совершенно одинаково с суммой встречавшейся в потенциале ионной решетки. После того, как найдено V_i , тем самым и непосредственно получается зависимость между μ и внешним полем E_a .

При этом, для неправильных кристаллов в общем случае получается тензорная зависимость, т. е. анизотропия поляризуемости, а следовательно, и диэлектрической постоянной.

Анизотропии диэлектрической постоянной соответствует, естественно, анизотропия в оптических свойствах и, особенно, в коэффициенте преломления, что приводит к двойному преломлению.

При точном вычислении следует учесть, что при распространении электромагнитных волн от атома к атому появляются запаздывающие потенциалы, значение которых возрастает с уменьшением длины волны. Их влияние (по

Эвальду) объясняет небольшие отклонения от закона Брегга при отражении рентгеновских лучей.

С помощью теории электромагнитного потенциала решетки был, наконец, объяснен тот факт, что в некоторых кристаллах с особыми соотношениями симметрии плоскость поляризации падающей световой волны при прохождении через кристалл испытывает поворот (вращение плоскости поляризации).

17. Поглощение света в кристаллах

Если кристалл поглощает свет различного цвета с неодинаковой силой, то в белом свете он кажется окрашенным. Его спектр поглощения состоит из полос, число, положение и форма которых различны для различных веществ. Интересным примером являются редкие земли, дающие большое число особенно узких, почти линейных полос. Соли хрома и марганца имеют узкие полосы, которые так же, как у редких земель, становятся уже с понижением температуры.

Поглощение света кристаллами основано на квантовых переходах внутренних электронов. Чтобы составить себе представление об энергетических состояниях электронов в кристалле, мы в качестве упрощенной модели рассмотрим электрон, движущийся в трижды периодическом потенциальном поле. Следовательно, мы не изучаем в отдельности его взаимодействия с каждым электроном, а учитываем влияние всех взаимодействий как поправку к потенциалу, т. е. как экранирование зарядов ядра. Кроме того, в нашей модели мы пренебрегаем неоднородностями решетки, возникающими вследствие теплового движения или деформации.

Это потенциальное поле, в котором движется электрон, изображается системой потенциальных ям, расположенных друг подле друга, подобно ячейкам кристалла, и разделенных потенциальными барьерами. Фиг. 45 дает одномерное изображение такого поля.

При исследовании квантовых состояний электрона в подобном потенциальном поле обыкновенно исходят из двух предельных случаев.

Случай *a*, особенно детально изученный Блохом, имеет место тогда, когда энергия электрона заметно меньше высоты потенциального барьера (состояние *a* на фиг. 45). Тогда, согласно классической механике, электрон не может покинуть потенциальную яму, в которой он находится. Согласно же квантовой механике, даже если энергия элек-



Фиг. 45. Периодическое потенциальное поле одномерной решетки.

трона недостаточна для перехода через потенциальный барьер, существует конечная вероятность перехода в соседнюю потенциальную яму. Эта вероятность возрастает с ростом средней энергии электрона. В первом приближении потенциальные ямы могут рассматриваться, как и в классической теории, независимыми друг от друга. Это соответствует расчету с изолированными атомами. Только во втором приближении учитывается возмущение за счет переходов электронов.

Случай *b* (по Пайерлсу) имеет место тогда, когда энергия электрона существенно больше максимума потенциала (состояние *b* на фиг. 45). В этом случае в основу кладут состояние свободного электрона, а периодическое изменение потенциала рассматривают как возмущение.

Мы ограничимся опять одномерным случаем (координата x). Если потенциал является периодической функцией от x (с периодом a), то собственные функции имеют вид:

$$\psi(x) = e^{\frac{2\pi i}{a} q x} \varphi(x),$$

где $v(x)$ функция с периодом a . Для постоянной q можно всегда считать выполняющимся соотношение $|q| \leq 1/2$.

В случае a можно, по Блоху, в первом приближении положить:

$$v(x) = \sum_{-\infty}^{+\infty} u(x - na), \quad (73)$$

причем $u(x)$ — собственная функция электрона в случае, когда она находится в потенциальной яме, далеко расположенной от соседей и лежащей в точке $x=0$ (собственная функция изолированного атома). Собственное значение энергии, соответствующее функции $\psi(x)$, в этом случае в первом приближении равно:

$$E = A + \beta \cos 2\pi q. \quad (74)$$

Постоянная A равна собственному значению энергии отдельного атома, а β тем больше, чем меньше разность между энергией электрона и высотой потенциального барьера, разделяющего две соседние ямы.

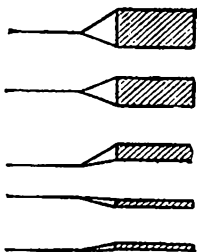
Так как q может принимать любые значения между $-1/2$ и $+1/2$, то (74) представляет собой непрерывную полосу собственных значений, простирающихся от $A - \beta$ до $A + \beta$. Ширина полосы равна, таким образом, 2β .

У состояний с малой энергией, которым в отдельном атоме соответствуют быстро спадающие собственные функции, оказываются очень узкие полосы. Когда, с возрастанием энергии, связь электрона с атомом слабеет, полосы становятся шире. Это изображено на фиг. 46, на которой сопоставлены энергетические ступени изолированного атома с полосами энергии кристалла различной ширины.

Соответствующие соотношения для случая b показаны на фиг. 47. Так как в этом случае мы исходим из свободного электрона, то в основу положены его собственные функции. Невозмущенная собственная функция имеет тогда вид:

$$e^{\frac{2\pi i}{a} qx}$$

Этой собственной функции в невозмущенном случае, т. е. при пренебрежении потенциальным полем, соответствует энергия:



$$E = \frac{h^2}{2ma^2} q^2, \quad (75)$$

где m — масса электрона. Таким образом, E зависит квадратично от q (парабола на фиг. 47). Возмущение изменяет ее указанным на фигуре образом; разрывы находятся в точках $q = \pm 1/2, \pm 1, \pm 3/2, \dots$

Правая часть фигуры показывает соответствующий энергетический спектр, который также состоит из непрерывных полос, разделенных, однако, более узкими интервалами, чем в случае a .

Фиг. 46. Сравнение уровней энергии для изолированного атома с энергетическими полосами кристалла в случае a (энергия электрона меньше максимума потенциальной энергии). Слева изображены различные атомные термы, которым снизу вверх соответствуют возрастающие значения потенциальной энергии, а справа — соответствующие энергетические полосы.

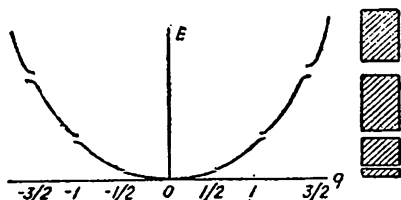
Одномерный способ рассмотрения легко переносится на объемную решетку. Спектр собственных значений и в трехмерном случае состоит из непрерывных полос, ширина которых возрастает с энергией электрона, и которые, по крайней мере в случае a , довольно точно соответствуют собственным значениям отдельного атома. В противоположность линейной модели, полосы в объемной решетке могут частично перекрываться.

Возвратимся теперь к исходному пункту нашего рассмотрения — к поглощению света твердыми телами. Поглощение света состоит, в основном, в возбуждении электронов, т. е. переходе их состояний в более энергетически высокие. Так как электроны не могут обладать любой энергией, а только соответствующей определенным полосам, то поглощаемый световой квант должен обладать энергией, соответствующей возможным в кристалле энергетическим разностям. Поэтому, в общем случае, спектр поглощения будет

состоять из отдельных полос, ширина которых зависит от ширины энергетических полос и иногда может быть еще увеличена за счет теплового движения атомов в кристалле.

Причину аномального поведения солей редких земель следует искать в особой структуре этих ионов, имеющих неполную внутреннюю электронную оболочку (4f). Именно содержащиеся в этой оболочке электроны могут быть легко, т. е. с малой затратой энергии, переведены в другое незанятое состояние оболочки. Состояния эти лежат так глубоко внутри атома, что их термы в кристалле заметно не расширяются. Поэтому ионы редких земель поглощают не широкими полосами, а почти линиями. Большое число внутренних энергетических уровней, а, тем самым, и линий поглощения, объясняется частично различными возможными ориентациями электронных орбит друг относительно друга, а частично и их различной ориентацией по отношению к кристаллографическим осям. Каждый ион находится в электрическом поле, создаваемом соседними ионами, а симметрия этого поля зависит от симметрии кристалла. Это поле приводит к заметным расщеплениям, подобным эффекту Штарка, которые были подробно исследованы Бете. При этом не только увеличивается число термов, но и возникают различия в спектрах солей с различными анионами. Эти различия обыкновенно весьма малы.

В изолированном атоме переходы между энергетическими уровнями, различающимися между собой только ориентацией орбитальных моментов 4f электронов, запрещены. Электрическое поле кристалла снимает этот запрет. Однако,



Фиг. 47. Энергия электрона в кристалле в случае *b* (энергия электрона больше максимума потенциальной энергии) в зависимости от q (вектор распространения). Справа даны соответствующие энергетические полосы (заштрихованы).

В изолированном атоме переходы между энергетическими уровнями, различающимися между собой только ориентацией орбитальных моментов 4f электронов, запрещены. Электрическое поле кристалла снимает этот запрет. Однако,

согласно результатам наблюдений магнитного вращения вблизи линий, число дисперсионных электронов, т. е. сила осциллятора f , очень мало, порядка 10^{-8} . Следует еще упомянуть, что исследовался также эффект Зеемана для этих линий поглощений. Картины расщеплений, однако, весьма сложны и соответствуют аномальному эффекту Зеемана.

Представление об энергетических полосах электронов в кристалле подтверждается, по Кронигу, также тонкой структурой границ поглощения рентгеновских лучей. При поглощении рентгеновских лучей электрон из внутренней оболочки переходит на один из более высоких незанятых уровней кристалла. Так как эти уровни не распределены равномерно, спектр поглощения не имеет равномерного хода. На его границе, т. е. при малых избытках энергии, обнаруживается тонкая структура, отображающая строение энергетических полос. Эта тонкая структура поэтому различна для различных соединений одного и того же элемента.

СТАТИСТИКА И КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ

ГЛАВА I

СТАТИСТИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ КВАНТОВЫХ СОСТОЯНИЙ

1. Обобщение принципа Больцмана

Характерная трудность классической статистики заключается в том, что для определения вероятностей необходимо производить произвольное деление пространства скоростей или фазового пространства на ячейки конечных размеров, не имеющих, однако, никакого физического смысла. В этом смысле статистика квантованных систем гораздо лучше согласуется с вероятностными представлениями. Она с самого начала содержит прерывность, предполагающую существование ячеек: отдельные ячейки фазового пространства соответствуют просто различным квантовым состояниям системы.

Основная проблема статистики квантованных систем та же, что и в классической статистике.

Пусть система (атом, молекула,...), имеющая квантовые состояния с энергиями $\omega_1, \omega_2, \omega_3 \dots$, при абсолютной температуре T находится в тепловом равновесии с окружающей средой. Какова вероятность найти ее в состоянии с энергией ω_i ? Этот вопрос может быть заменен другим: дано большое число равноценных и независимых друг от друга систем, могущих иметь энергии $\omega_1, \omega_2, \omega_3$. Какое количество из этих систем в состоянии теплового равновесия при температуре T будет обладать энергией ω_i ?

Проблема может быть решена тем же путем, что и задача классической статистики о нахождении распределения большого числа отдельных систем по всем возможным состояниям. Как мы увидим ниже, получается следующий результат.

Если предположить, что все состояния со значениями энергии

$$\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots \quad (1)$$

являются простыми, т. е. что вырожденные состояния считаются столько раз, сколько соответствует их параметру вырождения, то вероятность того, что система находится в i -том состоянии, пропорциональна

$$e^{-\frac{\omega_i}{kT}}. \quad (2)$$

Больцмановский закон распределения классической статистики может быть, таким образом, формально распространен на квантованные системы.

Вывод закона распределения (2) для квантового случая также совершенно аналогичен классическому выводу.

Пусть большое число N однородных систем находится между собой в тепловом равновесии. Отдельные состояния с энергиями $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ заняты

$$N_1, N_2, N_3, \dots \quad (3)$$

системами, т. е. мы принимаем, что N_1 систем имеет энергию ω_1 , N_2 — энергию ω_2 , и т. д. Совокупность чисел (3) представляет собой, таким образом, распределение N систем по энергетическим состояниям ω_i . Мы должны теперь исследовать, сколькими способами может быть осуществлено это распределение (3). Вероятнейшим распределением будет тогда такое, для которого число возможных осуществлений наибольшее. Как и в классической статистике, здесь принято, что отдельные квантовые состояния *a priori* равновероятны.

Число Π способов осуществления для (3) вычисляется следующим образом. Сначала мы рассматриваем N_1 систем в состоянии ω_1 . Имеется $\binom{N}{N_1}$ возможностей выбрать их из общего числа N . Из оставшихся $N - N_1$ систем, N_2 приписывается состоянию ω_2 , что может быть осуществлено $\binom{N - N_1}{N_2}$ способами. Чтобы из оставшихся $N - N_1 - N_2$

систем выбрать N_3 систем в состоянии w_3 , существует $\binom{N-N_1-N_2}{N_3}$ различных возможностей. Таким образом, мы распределяем все системы. Общее число возможностей для осуществления распределения (3) равно поэтому произведению:

$$\begin{aligned} \Pi &= \binom{N}{N_1} \binom{N-N_1}{N_2} \binom{N-N_1-N_2}{N_3} \dots = \\ &= \frac{N!}{N_1! (N-N_1)!} \frac{(N-N_1)!}{N_2! (N-N_1-N_2)!} \times \\ &\times \frac{(N-N_1-N_2)!}{N_3! (N-N_1-N_2-N_3)!} \dots = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots} \end{aligned} \quad (4)$$

Кроме того, справедливо равенство:

$$\sum_i N_i = N_1 + N_2 + N_3 + \dots = N, \quad (5)$$

т. е. общее число систем равно N , а также равенство

$$\sum_i N_i w_i = N_1 w_1 + N_2 w_2 + N_3 w_3 + \dots = W, \quad (6)$$

утверждающее, что полная энергия N систем равна W .

Определение вероятнейшего распределения является теперь только математической проблемой, состоящей в нахождении системы чисел $N_1 N_2 N_3 \dots$, удовлетворяющей (5) и (6) и делающей Π [формула (4)] максимальным. Мы можем поставить требование максимума для $\log \Pi$ вместо Π . С помощью формулы Стирлинга, справедливой для больших значений аргумента N ,

$$\log N! = N(\log N - 1)$$

мы приходим при учете (5) к уравнению:

$$\begin{aligned} \log \Pi &= N(\log N - 1) - \sum_i N_i (\log N_i - 1) = \\ &= N \log N - \sum_i N_i \log N_i. \end{aligned}$$

Чтобы найти максимум для $\log \Pi$, мы используем метод неопределенных коэффициентов, т. е. будем искать абсолютный максимум выражения:

$$N \log N - \sum_i N_i \log N_i - \alpha \sum_i N_i - \beta \sum_i N_i w_i,$$

где α и β параметры, не зависящие от N_i , а $\sum_i N_i$, соответственно, $\sum_i N_i w_i$, на основании (5) и (6), — постоянные. Так как оба дополнительных члена не зависят от N_i , это выражение имеет те же экстремальные свойства, что и $\log \Pi$.

В месте максимума все частные производные по N_i в отдельности равны нулю, и мы получаем

$$\frac{\partial}{\partial N_i} \log \Pi + 1 - \log N_i - 1 - \alpha - \beta w_i = 0, \\ N_i = e^{\alpha - \beta w_i} N.$$

Вводя вместо α новую постоянную

$$A = e^{\alpha - \beta w_i} N$$

мы получим отсюда:

$$N_i = A \cdot e^{-\beta w_i}, \quad (7)$$

причем константы A и β следует определить таким образом, чтобы удовлетворялись (5) и (6).

Величина β так же, как и в классической статистике, связана с абсолютной температурой соотношением:

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad (8)$$

где k — постоянная Больцмана ($k = 1,36 \cdot 10^{-16}$ эрг/град). Справедливость соотношения (8) в квантовой теории следует непосредственно из его справедливости в классической статистике, если учесть, что, на основании принципа соответствия, при больших квантовых числах квантово-теоретическое описание системы переходит в классическое. Так как β не зависит от квантового числа, уравнение (8), справедливое в предельном случае больших квантовых чисел, должно быть справедливо и при переходе к малым.

Поэтому можно написать:

$$N_i = A \cdot e^{\frac{-w_i}{kT}}. \quad (9)$$

Для определения A производим суммирование по всем состояниям i , согласно (5), получаем:

$$\left. \begin{aligned} N &= A \sum_j e^{\frac{-w_j}{kT}}, \\ A &= \frac{N}{\sum_j e^{\frac{-w_j}{kT}}}. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Подстановка в (9) дает для числа систем в i -том состоянии:

$$N_i = \frac{N e^{\frac{-w_i}{kT}}}{\sum_j e^{\frac{-w_j}{kT}}}. \quad (11)$$

Вероятность нахождения одной из N систем в i -том состоянии равна поэтому:

$$P_i = \frac{e^{\frac{-w_i}{kT}}}{\sum_j e^{\frac{-w_j}{kT}}}. \quad (12)$$

2. Тепловое равновесие и вероятность заполнения квантовых состояний атома или молекулы

Применим больцмановский закон распределения к равновесию между квантовыми состояниями атома.

Рассмотрим два квантовых состояния атома 1 и 2 с энергиями w_1 и w_2 и внутренними квантовыми числами J_1 и J_2 . Тогда состояние 1 вырождено $(2J_1 + 1)$ раз, а состояние 2 вырождено $(2J_2 + 1)$ раз.

При температуре T в тепловом равновесии N_1 атомов находится в состоянии с энергией w_1 , и N_2 атомов — в состоянии с энергией w_2 . Так как уровни w_1 и w_2 состоят из $(2J_1 + 1)$ и, соответственно, из $(2J_2 + 1)$ совпадающих отдельных уровней, то N_1 и N_2 пропорциональны величинам

$$(2J_1 + 1) e^{\frac{-w_1}{kT}} \text{ и } (2J_2 + 1) e^{\frac{-w_2}{kT}},$$

откуда следует:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{2J_2 + 1}{2J_1 + 1} e^{\frac{-w_2 - w_1}{kT}} \quad (13)$$

Применим это уравнение к парообразному натрию и вычислим относительные заполнения основного состояния $3^2S_{1/2}$ и состояния $3^2P_{3/2}$ атома натрия. Переход между этими состояниями соответствует D_1 -линии натрия с длиной волны 5890 Å и частотой $\nu = 5,10 \cdot 10^{14}$. Отсюда разность энергий между обоими состояниями оказывается равной

$$w_2 - w_1 = h\nu = 3,34 \cdot 10^{-12} \text{ эрг.}$$

А так как $J_1 = 1/2$ и $J_2 = 3/2$, то из уравнения (13) следует:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{4}{2} \cdot e^{\frac{3,34 \cdot 10^{-12}}{kT}} = 2 \cdot e^{-\frac{24500}{T}} = 2 \cdot 10^{\frac{-10630}{T}}$$

В частности, отношение имеет следующие значения: при комнатной температуре $T = 273^\circ \text{ К}$ имеем $\frac{N_2}{N_1} = 2 \cdot 10^{-39}$; при $T = 1000^\circ \text{ К}$ будет $\frac{N_2}{N_1} = 4,7 \cdot 10^{-11}$; в пламени горелки достигается температура в 2000° К , которой соответствует $\frac{N_2}{N_1} = 9,7 \cdot 10^{-6}$; при температуре кратера вольтовой дуги $T = 4000^\circ \text{ К}$ получается $\frac{N_2}{N_1} = 0,0044$; при $T = 10000^\circ \text{ К}$

найдем $\frac{N_2}{N_1} = 0,173$; наконец, для $T = \infty$ было бы $\frac{N_2}{N_1} = 2$.

При не слишком высоких температурах число атомов в состоянии $3^2S_{1/2}$ значительно больше числа $3^2P_{1/2}$ атомов; таким образом оправдывается название основного терма для самого низкого состояния. Само собой разумеется, что эти величины справедливы только для теплового равновесия. Если равновесие нарушено, например, электрическим разрядом, заполнение высших состояний может заметно возрасти, вследствие возбуждения, производимого ускоренными в поле электронами.

И у многих других элементов большинство атомов остается в основном состоянии вплоть до довольно высоких температур. Но у нескольких других, наоборот, второй терм лежит очень близко к основному состоянию, например, $2P_{1/2}$ — терм металлов третьей группы — расположен близко над основным состоянием $2P_{1/2}$. Расстояние между обоими термами составляет у алюминия только 15 см^{-1} , что соответствует $\omega_2 - \omega_1 = \hbar c \cdot 15 = 2,95 \cdot 10^{-15} \text{ эрг}$. Поэтому в данном случае и при обычных температурах показатель степени $(\omega_2 - \omega_1)/kT$ в (13) очень мал, так что экспоненциальный фактор близок к 1, и отношение заполнений приближается к предельному значению, даваемому отношением статистических весов. Промежуточное место занимает таллий, имеющий аналогичное строение термов, т. е. основное состояние $2P_{1/2}$ и лежащий над ним $2P_{3/2}$ -терм, но разность энергий между ними составляет около 8 000 волновых чисел. Поэтому при низких температурах только небольшая часть атомов таллия находится в состоянии $2P_{1/2}$, а при 1200° К — в этом состоянии находится уже заметная доля. Это изменение соотношений заполнения проявляется в спектрах поглощения таллия. При низких температурах в поглощении видны только линии, исходящие из основного терма $2P_{1/2}$. С возрастанием температуры постепенно появляются линии с исходным уровнем $2P_{3/2}$. Наблюдение температурной зависимости заполнения с помощью аномальной дисперсии двух абсорбционных линий с исходными термами $2P_{1/2}$ и $2P_{3/2}$ экспериментально подтвердило справедливость закона распределения Больцмана для обоих квантовых состояний.

Мы должны, впрочем, еще указать на одну принципиальную трудность в нашем выводе. Она состоит в том, что число квантовых состояний атома бесконечно велико и поэтому сумма в знаменателе выражений (11) и (12) состоит из бесконечно большого числа членов, которые для достаточно больших j приблизительно равны по величине. Большие значения j соответствуют границе серии, у которой термы лежат бесконечно густо, так что w_j стремится к предельному значению (энергия ионизации). Однако в таком случае знаменатель становился бы бесконечно большим, и абсолютные величины определяемых (11) и (12) заполнений и вероятностей равнялись бы нулю.

Это противоречие основано на том, что больцмановский закон распределения может применяться только к невозмущенным состояниям. Высшие квантовые состояния атома, которым соответствуют очень далеко вытянутые электронные орбиты, всегда существенно возмущены вследствие столкновений с другими атомами. Поэтому сумму следует распространять не на все квантовые состояния, а только на невозмущенные, т. е. на такие, для которых диаметр орбиты меньше, чем среднее расстояние между атомами в газе. Кроме того, следует учитывать, что в тепловом равновесии более или менее значительное число атомов ионизовано и что эти последние так же, как и атомы в возмущенных состояниях, не следует учитывать при определении абсолютных заполнений.

Больцмановский закон распределения применим, естественно, и к квантовым состояниям молекул. Однако, в то время как в атомах основное состояние обычно отделено от более высоких состояний значительным интервалом энергии и поэтому преобладает при низких температурах, в молекулах всегда имеется большое число близких к самому низкому состоянию вращательных уровней. По закону Больцмана, эти уровни уже при низких температурах заметно заняты. У более тяжелых молекул при обычных температурах и высшие колебательные состояния часто бывают термически возбуждены.

3. Антистоксовы линии флуоресценции и рамановские линии

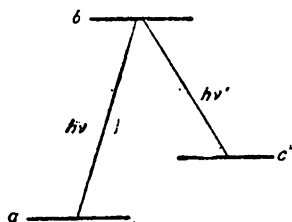
Тепловое возбуждение более-высоких квантовых состояний является также причиной некоторых прежде необъяснимых явлений при флуоресценции и при эффекте Рамана.

Частота света, испускаемого при флуоресценции, как правило, меньше частоты падающего света (закон Стокса) по следующей причине: большая часть флуоресцирующих атомов находится в основном состоянии (состояние a на

фиг. 48). При облучении светом соответствующей частоты ν атомы могут путем поглощения светового кванта $h\nu$ переходить в состояние b , а оттуда, за счет испускания кванта $h\nu$ (флуоресценция), попасть в состояние c . Как видно из фиг. 48, в согласии с законом Стокса, $\nu' \leq \nu$. Однако часто на-

блюдаются линии флуоресценции и рамановские линии, частота которых несколько больше частоты падающего света, так называемые антистоксовы линии. Такие линии появляются, если флуоресцирующее атом или молекула имеют энергетический уровень c , настолько близкий к основному состоянию a , что в тепловом равновесии заметная часть атомов или молекул находится в состоянии c . Эти атомы или молекулы могут тогда возбуждаться до состояния b путем поглощения кванта света $h\nu'$, а оттуда возвращаться в основное состояние a с испусканием кванта флуоресценции $h\nu$. Так как ν' меньше, чем ν , излучение флуоресценции оказывается более коротковолновым, чем падающий свет, что противоречит закону Стокса. Существование антистоксовых рамановских линий объясняется таким же образом.

Термически возбуждены могут быть только уровни, энергия которых отличается от энергии основного состояния на



Фиг. 48. Схема термов. К истолкованию закона Стокса и объяснению антистоксовых линий.

величину порядка тепловой энергии kT . Поэтому и смещения частоты антистоксовых линий могут быть порядка не больше kT/h и при обычных температурах не должны превосходить $\sim 10^{13}$ сек $^{-1}$. В действительности, фиолетовые смещения, большие, чем 500 — 600 см $^{-1}$, почти не наблюдались.

4. Средняя энергия осциллятора

Теперь с помощью закона распределения Больцмана вычислим среднюю энергию гармонического осциллятора при температуре T .

Энергетические уровни осциллятора, как известно, даются соотношением $w_n = h\nu(n + 1/2)$, где ν — собственная частота осциллятора, а n может принимать значения 0, 1, 2... При статистическом и термодинамическом рассмотрении постоянный член $h\nu/2$ может быть опущен, т. е. энергия может отсчитываться от основного состояния. Значения энергии различных квантовых состояний будут тогда целыми кратными:

$$w_n = h\nu n \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (14)$$

Вероятность того, что осциллятор в тепловом равновесии при температуре T находится в n -том состоянии, согласно (13), равна:

$$P_n = \frac{e^{\frac{-h\nu}{kT} n}}{\sum_{j=0}^{\infty} e^{\frac{-h\nu}{kT} j}}.$$

Стоящая в знаменателе этого выражения сумма, так называемая сумма состояний, в этом случае легко определяется, так как ее члены образуют геометрическую прогрессию:

$$\sum_{j=0}^{\infty} e^{\frac{-h\nu}{kT} j} = \frac{1}{1 - e^{\frac{-h\nu}{kT}}}. \quad (15)$$

Таким образом, находим:

$$\Pi_n = \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) e^{-\frac{h\nu}{kT}n}. \quad (16)$$

Отсюда средняя энергия осциллятора \bar{w} равна:

$$\bar{w} = \sum_{n=0}^{\infty} w_n \Pi_n = \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) h\nu \sum_{n=0}^{\infty} n \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}n}.$$

Для вычисления суммы продифференцируем (15) по ν :

$$-\frac{h}{kT} \sum_{j=0}^{\infty} j e^{-\frac{h\nu}{kT}j} = -\frac{\frac{h}{kT} e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^2}$$

Откуда получаем:

$$\sum_{j=0}^{\infty} j e^{-\frac{h\nu}{kT}j} = \frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^2}. \quad (17)$$

Если j заменить через n , то это выражение оказывается идентичным искомой сумме. По подстановке получаем соотношение:

$$\bar{w} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (18)$$

Это уравнение, полученное впервые Планком в своих знаменитых исследованиях по спектру абсолютно черного тела, явилось началом квантовой теории.

Для сравнения напомним, что, согласно классической статистике, средняя энергия гармонического осциллятора равна

$$w_{кл.} = kT. \quad (19)$$

При очень высоких температурах, когда $h\nu/kT \ll 1$, выражения (18) и (19) практически совпадают. Знаменатель

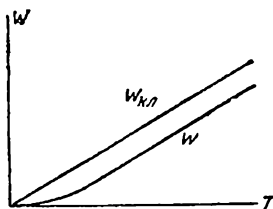
в (18) разлагается тогда в ряд по степеням $h\nu/kT$, который можно оборвать на втором члене:

$$w = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{kT} + \dots - 1} = \frac{h\nu}{\frac{h\nu}{kT}} = kT.$$

При низких температурах, особенно для

$$T \leq \frac{h\nu}{k}, \quad (20)$$

наблюдаются значительные расхождения между обеими величинами (фиг. 49). Для макроскопических осцилляторов эти расхождения лежат при недостижимо низких температурах; напротив, для атомных осцилляторов они играют существенную роль уже при обычных температурах.



Фиг. 49. Зависимость средней энергии w гармонического осциллятора от температуры по классической ($w_{кл.}$) и квантовой теории (w).

Интересное применение формула (18) находит при вычислении теплоемкости твердых тел (см. ч. II, разделы 6 и 7). По Дебаю, температурная зависимость теплоемкости полностью объясняется предположением, что колебания атомов вокруг положений равновесия следует рассматривать как колебания гармонического осциллятора.

Другим приложением является планковский расчет распределения энергии в излучении абсолютно черного тела. Именно здесь впервые было введено в физику понятие кванта действия.

5. Спектр черного тела

При достаточно высокой температуре все тела накаляются, т. е. начинают испускать видимое излучение. Способность излучать не связана, однако, с высокой температурой. Все тела излучают заметные количества энергии и

при обычной температуре. Когда тело имеет ту же температуру, что и окружающая среда, излучаемая энергия полностью компенсируется. Тело поглощает из излучения окружающих тел ровно столько, сколько оно само испускает.

Излучение, испускаемое телом при определенной температуре T , имеет, вообще говоря, непрерывное по спектру распределение энергии. Обозначим через $e(\nu) d\nu$ количество энергии, испускаемое с единицы поверхности тела в единицу времени в интервале частот между ν и $\nu + d\nu$. Функцию $e(\nu) d\nu$ назовем излучательной способностью тела при температуре T и частоте ν . Так как излучательная способность зависит не только от свойств тела, но и от температуры, то, для общности, обозначим ее через $e(\nu, T) d\nu$.

Общая излучательная способность e_σ , т. е. количество энергии, испускаемое с единицы поверхности в единицу времени по всему спектру, равна, очевидно:

$$e_\sigma(T) = \int_0^{\infty} e(\nu, T) d\nu. \quad (21)$$

Функция (21) очень сильно возрастает с температурой.

Когда определенное количество энергии излучения падает на тело, часть ее поглощается, а остаток отражается от поверхности тела или, если последнее прозрачно, проходит насквозь.

Отношение поглощенной энергии к падающей называется коэффициентом поглощения a . Этот коэффициент зависит от многих факторов: в первую очередь, — от состояния тела, особенно его поверхности. Некоторые тела, например сажа, почти полностью поглощают падающую на них энергию излучения. Другие, наоборот, почти полностью отражают, например, металлы, подобные серебру. Кроме того, коэффициент поглощения зависит от частоты падающего излучения. У некоторых материалов он имеет ясно выраженные максимумы для определенных частот, между которыми лежат области большой прозрачности или высокой отражательной способности. Например, все поверхностные цвета являются

результатом того, что кажущиеся окрашенными тела неравномерно отражают излучение различных частот. Температура также оказывает известное влияние на коэффициент поглощения. Наконец, он зависит и от угла падения излучения. Поэтому мы будем все наши рассуждения всегда относить к изотропному полю излучения (одинаковая интенсивность излучения для всех направлений в пространстве). Тогда коэффициент поглощения a для данного тела зависит только от ν и T :

$$a = a(\nu, T).$$

По нашему определению, наибольшее возможное значение для коэффициента поглощения равно единице. Тело с $a = 1$ поглощает все излучение, падающее на его поверхность. Такое тело носит название „абсолютно черного тела“. Применяемые в технике измерения излучения „черные тела“ представляют собой только более или менее хорошие приближения к этому идеальному случаю.

В термодинамике процессов излучения показывается, что коэффициент поглощения любого тела находится в тесной связи с его излучательной способностью. По Кирхгофу, отношение E излучательной способности e к коэффициенту поглощения a зависит только от частоты и от температуры и не зависит от свойств тела:

$$\frac{e}{a} = E(\nu, T). \quad (22)$$

Физический смысл универсальной функции $E(\nu, T)$ ясен из предельного случая $a = 1$. В этом случае $e = E(\nu, T)$. Функция $E(\nu, T)$ представляет собой, таким образом, излучательную способность абсолютно черного тела. Из этого факта ясно, насколько важно знать излучательную способность или распределение энергии по спектру в зависимости от температуры для абсолютно черного тела, так как она равна универсальной функции $E(\nu, T)$.

Наилучшим приближением к абсолютно черному телу является малое отверстие в стенке протяженной полости. Луч света, попавший через это отверстие внутрь полости, должен подвергнуться весьма многим отражениям от стенок,

личеству энергии, содержащемуся в косом цилиндре $ABCD$ с основанием S и длиной $AD = c$ (скорость света) и распространяющейся в направлении $d\omega$. Объем этого цилиндра равен $S \cdot c \cdot \cos \theta$. Искомое количество энергии определится как часть полной энергии излучения, содержащейся в цилиндре,

$$u(\nu, T) \cdot S \cdot c \cdot \cos \theta d\nu,$$

направление движения которой лежит в телесном угле $d\omega$.

$$\frac{d\omega}{4\pi} u(\nu, T) \cdot S \cdot c \cdot \cos \theta \cdot d\nu.$$

Общее количество энергии в интервале частот $d\nu$, исходящее в единицу времени из отверстия, определится интегрированием последнего выражения по полусфере. Выразив элемент телесного угла через θ , получим:

$$\int_{\text{полусфера}} d\omega \cos \theta = 2\pi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos \theta \sin \theta d\theta = \pi,$$

и для искомой полусферы энергии мы находим выражение

$$\frac{S \cdot c}{4} u(\nu, T) d\nu. \quad (23)$$

С другой стороны, наше отверстие должно иметь ту же излучательную способность, что и черная поверхность той же величины. именно:

$$S \cdot E(\nu, T) d\nu.$$

Приравняв оба выражения, получаем соотношение

$$E(\nu, T) d\nu = \frac{c}{4} u(\nu, T) d\nu \quad (24)$$

между излучательной способностью черного тела и плотностью излучения внутри полости с той же температурой.

Плотность энергии $u(\nu, T)$ зависит от ν и T таким же образом, как и $E(\nu, T)$; это означает, однако, что плотность

и спектральное распределение излучения, образующегося при тепловом равновесии внутри полости, зависят только от температуры, а не от состояния стенки. Это заключение можно сделать и непосредственно из термодинамических соображений.

6. Формула Планка

С помощью формулы (24) определение распределения энергии в излучении черного тела сводится к исследованию соотношений в излучении внутри полости, иначе говоря, к определению функции $u(\nu, T)$.

Мы не приходим, однако, к цели при более точном изучении хода этой функции с помощью чисто термодинамических соображений. Этим путем можно вывести закон Стефана-Больцмана и закон смещения Вина, в которых выражаются некоторые важные свойства функции $u(\nu, T)$. Однако чисто термодинамическим путем не удастся определить самую функцию. Это возможно только с помощью статистических методов. Попытка решить эту проблему с помощью классической статистики привела к закону излучения Релея-Джинса, который находится в согласии с опытом только в области малых частот, но, в то же время, для плотности суммарного излучения он дает при любой температуре бесконечность.

Непригодность классической статистики побудила Планка искать решение этой проблемы совершенно новым путем. Он предположил, что энергия осциллятора не может принимать любое значение, а должна составлять целое кратное определенного кванта энергии. Это предположение, положившее основу квантовой теории, привело к закону излучения Планка, полностью объяснившему наблюдаемое распределение энергии в излучении полости.

Выведем формулу Планка наиболее простым путем: наполненная излучением полость с полностью отражающими стенками имеет свойства, во многих отношениях совершенно аналогичные упругому телу. В частности, она обладает собственными колебаниями, зависящими от ее формы и величины, причем, как и в упругом континууме, распределение

собственных частот в достаточно большой полости не зависит от ее формы, и их число пропорционально объему Ω . Интервал частот между ν и $\nu + d\nu$ содержит в последнем случае

$$dN = \Omega \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (25)$$

собственных частот¹⁾. Каждая из них ведет себя.

¹⁾ Приведем простое, хотя не вполне строгое доказательство этой формулы. Каждой собственной частоте ν соответствует система стоячих волн с длиной волны λ . Если полость имеет, например, форму куба с длиной ребра a , стоячая волна должна удовлетворять трем условиям:

$$a = \frac{\lambda}{\alpha} \cdot \frac{n_1}{2} = \frac{\lambda}{\beta} \cdot \frac{n_2}{2} = \frac{\lambda}{\gamma} \cdot \frac{n_3}{2},$$

где n_1, n_2, n_3 — целые числа, а α, β, γ — косинусы направления волны. Так как $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1$, то отсюда следует:

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = \frac{4a^2}{\lambda^2}. \quad (a)$$

Каждой тройке целых положительных чисел n_1, n_2, n_3 соответствует одно собственное колебание. Число собственных колебаний в интервале частот $d\nu$ получится из геометрического представления уравнения (a). Будем считать n_1, n_2, n_3 декартовыми координатами точки, расстояние которой от начала координат равно:

$$R = \frac{2a}{\lambda} = \frac{2a\nu}{c}. \quad (b)$$

Собственным колебаниям, лежащим в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$, соответствуют все точки с целочисленными значениями координат, содержащиеся в положительном октанте между шаровыми поверхностями с радиусами $2a\nu/c$ и $2a(\nu + d\nu)/c$. Так как в каждой ячейке с объемом 1 лежит одна точка, то их число, в среднем, равно объему, ограниченному этими шаровыми поверхностями, т. е.

$$\frac{1}{8} 4\pi \left(\frac{2a\nu}{c}\right)^2 \frac{2a}{c} d\nu = \frac{4\pi a^3}{c^3} \nu^2 d\nu. \quad (c)$$

Каждое собственное колебание обладает двумя направлениями поляризации. Мы должны поэтому ввести множитель 2 и, заменяя a^3 через Ω , получаем число собственных колебаний полости в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$:

$$\Omega \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu.$$

в основном, как гармонический осциллятор той же частоты. Мы можем поэтому поле излучения в полости рассматривать как множество гармонических осцилляторов, частоты которых совпадают с частотами собственных колебаний. Средняя энергия этих осцилляторов в тепловом равновесии при температуре T дается формулой (18). Полная энергия dN осцилляторов в интервале частот $d\nu$ по (25) равна

$$\Omega \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

С другой стороны, эта энергия равна $\Omega \cdot u(\nu, T) d\nu$. Отсюда и получаем для $u(\nu, T)$ формулу Планка:

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (26)$$

На основании уравнения (24), связывающего плотность излучения в полости с излучательной способностью абсолютно черного тела, получим далее:

$$E(\nu, T) = \frac{2\pi}{c^2} \frac{h\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (27)$$

Ход этой функции для различных температур приведен на фиг. 51. (На фигуре в качестве аргумента взята длина волны λ , а не частота ν .)

Излучательная способность имеет максимум при частоте ν_{\max} , которая может быть вычислена из условия, что производная от $E(\nu, T)$ по ν при этой частоте должна обращаться в нуль:

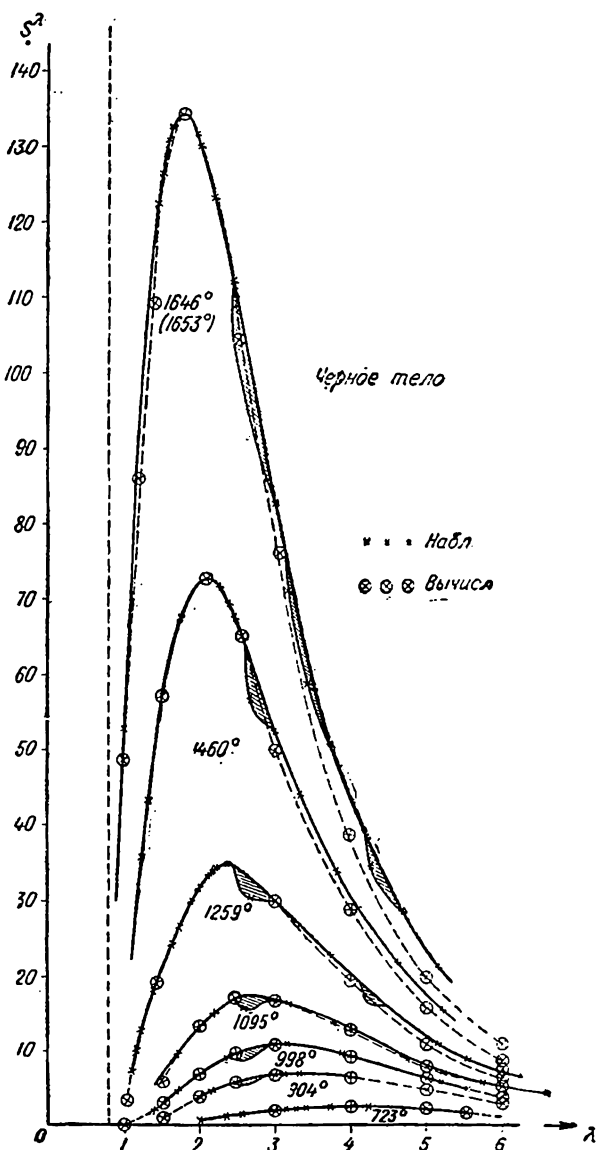
$$\nu_{\max} = a \frac{k}{h} T. \quad (28)$$

Здесь a — корень уравнения

$$(3 - a) \cdot e^a = 3$$

и равен приблизительно 2,77. Представляя в (28) численные значения, получаем закон смещения Бина:

$$\nu_{\max} = 5,8 \cdot 10^{10} T, \quad (29)$$



Фиг. 51. Спектральное распределение энергии черного тела при различных температурах.

который получается и непосредственно из термодинамических соображений. Таким образом, частота ν_{\max} пропорциональна абсолютной температуре.

С помощью (29) можно, например, определять температуру звезд. Большинство звезд излучает, примерно, как черное тело. Из наблюдаемого максимума интенсивности можно тогда по формуле (29) вычислить температуру звезды.

В формуле Планка содержится и другой выведенный ранее на основе чисто термодинамических соображений закон излучения, именно закон Стефана-Больцмана. Он утверждает, что полное излучение абсолютно черного тела растет пропорционально четвертой степени температуры. Интегрируя (26) по всем частотам, получим:

$$u(T) = \int_0^{\infty} u(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \int_0^{\infty} \frac{h\nu^3 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{8\pi k^4 T^4}{c^3 h^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1},$$

и, так как последний интеграл равен $\pi^4/15$,

$$u(T) = \frac{8\pi^5 k^4}{15c^3 h^3} T^4. \quad (30)$$

Излучательная способность абсолютно черного тела получается отсюда умножением на $c/4$ и оказывается равной:

$$E(T) = \frac{c}{4} u(T) = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3} T^4 = 5,55 \cdot 10^{-5} \cdot T^4 \text{ эрг/см}^2 \text{ сек}, \quad (31)$$

что находится в прекрасном согласии с опытом.

7. Статистическое равновесие между атомами и излучением полости

Пусть при температуре T внутри полости в равновесии с черным излучением находится атом, имеющий энергетические уровни w_1 и w_2 (для определенности пусть $w_1 < w_2$). Тогда возможны следующие два процесса:

а) Если атом находится в состоянии w_2 , он может испустить квант с частотой

$$\nu = \frac{w_2 - w_1}{h}.$$

б) Если атом находится в состоянии w_1 , он может перейти в состояние w_2 с поглощением кванта $h\nu$.

В тепловом равновесии оба эти процесса должны происходить одинаково часто. Обозначая через p_1 и p_2 вероятности нахождения атома в состоянии w_1 и, соответственно, w_2 , согласно закону Больцмана, будем иметь:

$$\frac{p_1}{p_2} = e^{\frac{w_2 - w_1}{kT}} = e^{\frac{h\nu}{kT}}. \quad (32)$$

Вероятность того, что атом из состояния w_1 перейдет за единицу времени в состояние w_2 за счет поглощения кванта $h\nu$, пропорциональна плотности в полости излучения с частотой ν , т. е. равна $B \cdot u(\nu, T)$, где B — пока неизвестный множитель пропорциональности. Вероятность процесса б) равна произведению вероятности перехода на вероятность нахождения атома в состоянии w_1 , т. е. равна:

$$p_1 B \cdot u(\nu, T).$$

Если атом находится в состоянии w_2 , он может перейти в состояние w_1 , как самопроизвольно, так и под воздействием излучения. Вероятность этого перехода мы полагаем равной поэтому выражению:

$$A + C \cdot u(\nu, T). \quad (33)$$

Второй член представляет собой вероятность „вынужденного излучения“, наличие которого нужно предположить, так как иначе было бы невозможно установление равновесия. Вероятность процесса а) равна произведению (33) на вероятность нахождения атома в состоянии w_2 , т. е. имеет вид:

$$p_2 (A + C \cdot u(\nu, T)).$$

В статистическом равновесии вероятность процесса б) должна быть равна вероятности обратного ему процесса а):

$$p_2 (A + C \cdot u(\nu, T)) = p_1 \cdot B \cdot u(\nu, T).$$

Используя (32), отсюда получаем:

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} = \frac{A}{B \cdot u(\nu, T)} + \frac{C}{B}. \quad (34)$$

Если в этом соотношении для $u(\nu, T)$ подставим планковское выражение, то найдем:

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} = \frac{A}{\frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B} \left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right) + \frac{C}{B}.$$

Это соотношение должно быть справедливо для любой температуры, что возможно только в том случае, если между постоянными существуют следующие соотношения:

$$A = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B, \quad (35)$$

$$B = C. \quad (36)$$

Эти важные соотношения между величинами A , B и C , впервые полученные Эйнштейном, дают сведения относительно связи между вероятностью A спонтанных переходов $w_2 \rightarrow w_1$ и коэффициентом поглощения B атома в состоянии w_1 , необходимого для излучения с частотой $\nu = \frac{w_2 - w_1}{h}$.

Эти соотношения показывают, кроме того, что действие излучения состоит не только в поглощении с переходом в высшее состояние. Как указано выше, под его воздействием может также произойти „вынужденное“ испускание, при котором атом переходит из состояния w_2 в состояние w_1 . Вероятности перехода для этих двух процессов равны.

Вместо вывода этих соотношений из формулы Планка можно было бы идти обратным путем. Именно, можно вывести (35) и (36) непосредственно из квантовой теории излучения Дирака, без применения статистических соображений, и таким образом прийти к (34), которое после подстановки значений A , B и C переходит в

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{u(\nu, T)} + 1.$$

Решая это соотношение относительно $u(\nu, T)$, получим формулу Планка (26):

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^3} \cdot \frac{h\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

8. Квантовая теория парамагнитного газа

Развитие классической теории парамагнетизма связано с именем Ланжевена. Он предположил, что молекулы или атомы парамагнитного газа обладают собственным магнитным моментом, который стремится установиться параллельно направлению внешнего поля. Этому установлению противодействует тепловое движение, которое стремится создать равномерное в пространстве распределение направлений моментов. При статистическом равновесии между этими двумя воздействиями, хотя моменты и распределены по всем возможным направлениям, моменты, имеющие составляющие в направлении поля, преобладают. Таким образом, в среднем, имеется намагничивание в направлении поля, соответствующее наблюдаемому парамагнетизму.

Рассмотрение проблемы на основе квантовой теории отличается от классического рассмотрения только учетом квантования направлений. Магнитный момент атома или молекулы во внешнем поле может устанавливаться только таким образом, что его составляющая в направлении поля принимает определенные значения, равномерно распределенные между крайними величинами (соответствующими параллельной и антипараллельной ориентации по отношению к полю). Проекция внутреннего квантового числа J на направление поля, т. е. магнитное квантовое число m , может принимать только значения, равные

$$J, J-1, J-2, \dots, -(J-1), -J.$$

Таким образом, составляющая магнитного момента μ в направлении поля равна (так как μ имеет направление J):

$$\mu = \frac{m}{J}, \quad (37)$$

а соответствующая магнитная энергия:

$$-H\mu \frac{m}{J}, \quad (38)$$

де H — напряженность внешнего магнитного поля.

Положим для простоты, что высшие квантовые состояния очень удалены от основного состояния. В таком случае их влияния можно не учитывать; в тепловом равновесии атомы будут распределяться, по закону Больцмана, только по уровням, возникающим во внешнем поле (38). Вероятность того, что атом находится в состоянии с магнитным квантовым числом m , согласно (12), равна:

$$\Pi_m = \frac{e^{\frac{H_\mu}{kTJ} m}}{\sum_{m=-J}^{m=J} e^{\frac{H_\mu}{kTJ} m}}.$$

Среднее значение магнитного момента в направлении поля, при учете (37), равно:

$$\bar{\mu} = \frac{\mu}{J} \sum_{m=-J}^{m=J} m \Pi_m = \frac{\frac{\mu}{J} \sum_{m=-J}^{m=J} m e^{\frac{H_\mu}{kTJ} m}}{\sum_{m=-J}^{m=J} e^{\frac{H_\mu}{kTJ} m}}.$$

Обе суммы легко вычисляются. Знаменатель является конечной геометрической прогрессией, сумма которой равна:

$$\sum_{m=-J}^{m=J} e^{\frac{H_\mu}{kTJ} m} = \frac{\text{sh} \frac{H_\mu \left(J + \frac{1}{2} \right)}{kTJ}}{\text{sh} \frac{H_\mu}{2kTJ}}.$$

Дифференцируя это выражение по $\frac{H_\mu}{kTJ}$, получаем также и сумму в числителе:

$$\begin{aligned} \sum_{m=-J}^{m=J} m e^{\frac{H_\mu}{kTJ} m} &= \\ &= \frac{\left(J + \frac{1}{2} \right) \text{sh} \frac{H_\mu}{2kTJ} \text{ch} \frac{H_\mu}{kTJ} \left(J + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2} \text{sh} \frac{H_\mu}{kTJ} \left(J + \frac{1}{2} \right) \text{ch} \frac{H_\mu}{2kTJ}}{\text{sh}^2 \frac{H_\mu}{2kTJ}}. \end{aligned}$$

Таким образом, среднее значение момента $\bar{\mu}$ равно:

$$\bar{\mu} = \frac{\mu}{J} \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) \operatorname{cth} \frac{H\mu \left(J + \frac{1}{2} \right)}{\kappa T J} - \frac{1}{2} \operatorname{cth} \frac{H\mu}{2\kappa T J} \right]. \quad (39)$$

Это выражение можно разложить по степеням H в ряд, который при не слишком больших полях можно оборвать на первом члене. Тогда для среднего значения момента при малых полях получается выражение:

$$\bar{\mu} = \frac{\mu^2}{3\kappa T} \frac{J+1}{J} H. \quad (40)$$

Магнитная восприимчивость χ , рассчитанная на атом, оказывается отсюда равной:

$$\chi = \frac{\bar{\mu}}{H} = \frac{\mu^2}{3\kappa T} \frac{J+1}{J}. \quad (41)$$

Следовательно, магнитная восприимчивость, как и в теории Ланжевена, обратно пропорциональна абсолютной температуре (закон Кюри). В предельном случае очень больших квантовых чисел J формула (41) совпадает с классической формулой Ланжевена:

$$\chi = \frac{\mu^2}{3\kappa T}, \quad (42)$$

так как в этом случае квантование направлений несущественно. Эта формула обычно служит для определения магнитного момента μ^* (причем даже тогда, когда она не вполне строго выполняется):

$$\mu^* = \sqrt{3\chi\kappa T}. \quad (43)$$

Обозначаем эту величину через μ^* вместо μ , чтобы подчеркнуть, что она не представляет собственно магнитного момента атома, а является лишь весьма произвольной мерой его наблюдаемых магнитных свойств. С истинной величиной μ она, согласно (41) и (43), связана соотношением:

$$\mu^* = \mu \sqrt{\frac{J+1}{J}}.$$

Магнитный момент μ^* часто измеряется в „магнетонах Вейса“ (один магнетон Вейса $\sim \frac{1}{5}$ магнетона Бора), поскольку и до сих пор подчас считают, что значение μ^* будет оставаться кратным магнетона Вейса также в твердых телах и в растворах. Однако это предположение теоретически совершенно не обосновано и не очень оправдывается на опыте.

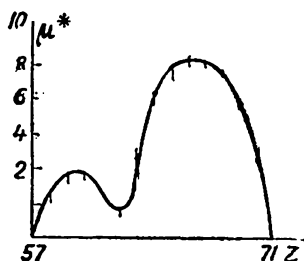
Формула (41) была проверена и подтверждена только в одном случае, именно для паров натрия, магнитный момент которых равен магнетону Бора ($J = \frac{1}{2}$). Применяется

эта формула для вычисления магнитных моментов растворенных ионов. Однако при этом нужно учитывать, что условия, при которых выведена формула (41), выполняются в растворе лишь очень приблизительно. Только в единичных случаях, например, для трехкратных ионов редких земель, магнитные свойства, определенные из спектроскопических наблюдений в паре, совпадают с таковыми для ионов в растворе. Для ионов редких земель это основано на следующем. Электронная оболочка этих ионов состоит, в основном, из замкнутых оболочек, не имеющих магнитного момента. Электроны, ответственные за создание магнитного момента (их число возрастает от 1 для церия и 2 — для празеодимия до 14 для кассиопея), принадлежат к единственной незаполненной оболочке $4f$, т. е. находятся глубоко внутри атома и поэтому не подвержены внешним воздействиям. На поведение этих электронов практически не оказывают влияния молекулы растворителя. Поэтому свойства ионов в растворе очень близки к их свойствам в газовом состоянии.

Парамагнетизм ионов редких земель теоретически изучался, в частности, Зоммерфельдом и ван-Флеком. При таком исследовании следует в (41) подставить теоретические значения для μ и J и затем учесть возмущение, вносимое энергетическими уровнями, близко расположенными к основному состоянию. В нашем выводе мы их влиянием пренебрегли. Насколько хорошо здесь согласуются теория и опыт, показывает фиг. 52, на которой представлен эффективный

магнитный момент μ^* в зависимости от порядкового номера.

При попытке перенести эти соображения на другие группы периодической системы, в первую очередь на группу железа, ни в одном случае не было получено столь хорошего согласия. Основной причиной этого следует считать



Фиг. 52. Эффективный магнитный момент редких земель в зависимости от атомного номера. Кривая вычислена теоретически. Измеренные значения нанесены в виде штрихов. Длина штрихов характеризует пределы ошибки.

то обстоятельство, что электронные орбиты, создающие магнитные моменты, лежат не столь глубоко в электронной оболочке, как в случае редких земель, так что сильно сказывается влияние молекул растворителя.

9. Статистическое толкование термодинамических величин

Если известны энергетические уровни системы, то с помощью закона Больцмана, распространенного на квантованные системы, можно вычислить и термодинамические свойства этой системы. В дальнейшем мы вычислим, в зависимости от положения энергетических уровней, энтропию S и свободную энергию F газа, состоящего из независящих друг от друга одинаковых атомов или молекул с энергетическими уровнями w_0, w_1, w_2, \dots . Будем отсчитывать энергию от основного состояния, т. е. будем считать, что

$$w_0 = 0. \quad (45)$$

Пусть термы расположены в порядке возрастания их энергии. Будем считать, что взаимным возмущением атомов можно пренебречь, так что заполнение уровней может вычисляться с помощью закона Больцмана.

При рассмотрении нашего газа будем исходить из статистической суммы:

$$Z(\beta) = \sum_{j=0}^{\infty} e^{-\beta w_j}, \quad (46)$$

которую можно вычислить, если известны значения w_j . Ее производная по β равна:

$$Z'(\beta) = - \sum_{j=0}^{\infty} w_j e^{-\beta w_j}. \quad (47)$$

Число N_j систем в состоянии j , согласно (11), равно:

$$N_j = N \frac{e^{\frac{-w_j}{kT}}}{Z\left(\frac{1}{kT}\right)}.$$

Поскольку каждая из этих систем имеет энергию w_j , то суммарная энергия состояния j равна $N_j w_j$. Полная энергия газа из N атомов, таким образом, имеет вид:

$$W = \sum w_j N_j = N \sum_0^{\infty} w_j e^{\frac{-w_j}{kT}} \cdot \frac{1}{Z\left(\frac{1}{kT}\right)}.$$

Подставив

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (48)$$

и учитывая (47), получим соотношение

$$W = -N \frac{Z'(\beta)}{Z(\beta)} = N \frac{d}{d\beta} \log Z(\beta), \quad (49)$$

выражающее тепловую энергию нашего газа как функцию величины β , а следовательно, температуры T .

Вычислим энтропию газа S . Так как газ не совершает внешней работы, то

$$S = \int \frac{dW}{T}. \quad (50)$$

С помощью соотношений (48) и (49) получим:

$$\begin{aligned} \int \frac{dW}{T} &= k \int \beta dW = k\beta W - k \int W d\beta = k\beta W + \\ &+ kN \int \frac{d}{d\beta} \log Z(\beta) d\beta = k\beta W + kN \log Z(\beta). \end{aligned}$$

Наконец, находим:

$$S = kN \left(\log Z(\beta) - \beta \frac{d}{d\beta} \log Z(\beta) \right). \quad (51)$$

Мы получили выражение для энтропии из ее термодинамического определения (50). Мы могли бы также положить в основу больцмановское соотношение между энтропией и вероятностью:

$$S = k \log \Pi,$$

Тогда нужно было бы с помощью формулы Стирлинга вычислить логарифм выражения (4) для вероятности и подставить N_i согласно (11). Однако здесь это вычисление мы не будем проводить.

Свободная энергия F выводится из (49) и (51):

$$F = W - TS = -NkT \log Z(\beta). \quad (52)$$

Аналогично, с помощью статистической суммы $Z(\beta)$ можно выразить и другие термодинамические величины.

10. Принцип Нернста

Обычное определение энтропии с помощью термодинамического равенства (50) устанавливается только с точностью до аддитивной постоянной. Поэтому при термодинамическом расчете состояний равновесия, например, между насыщенным паром и жидкостью, появляются постоянные, зависящие от аддитивных констант отдельных энтропий, которые должны определяться экспериментально.

Эта неопределенность устраняется высказанной Нернстом теоремой, так называемым третьим началом термодинамики, гласящим, что энтропия всех веществ при абсолютном нуле равна нулю.

Таким образом, интеграл, определяющий энтропию, перестает быть неопределенным. В качестве нижней границы следует подставить $T = 0$:

$$S = \int_0^T \frac{dQ}{T}. \quad (53)$$

Здесь dQ подразумевает дифференциал количества теплоты, подводимой к телу обратимым образом.

Между принципом Нернста и статистикой квантовых систем существуют некоторые интересные соотношения, которые мы коротко рассмотрим, не касаясь их применения к химическому равновесию. В статистическом определении энтропии

$$S = k \log \Pi \quad (54)$$

Π является, собственно говоря, не вероятностью, а числом возможных способов осуществления (статистическим весом) рассматриваемого состояния. Вероятность получается отсюда после деления Π на число возможных случаев. Она пропорциональна Π .

Определение статистического веса некоторого состояния в классической статистике возможно только при помощи произвольных допущений. Именно, необходимо разделить фазовый объем частиц, составляющих систему, на произвольное число ячеек равной величины, заполнение которых однозначно описывает состояние. Естественно, число возможностей осуществления состояния зависит от величины этих ячеек. Оно становится тем меньше, чем меньше ячейки. Можно показать, что Π содержит множитель, зависящий от объема ячеек. Этому множителю в выражении $\log \Pi$, а по (54) и в энтропии, соответствует аддитивный член. Отсюда следует, что в классическом случае, при статистическом определении, так же, как и при термодинамическом, энтропия может быть определена только с точностью до аддитивной постоянной.

Но всякая произвольность исчезает, если в основу статистики положить квантованные системы. Действительно, вместо произвольного числа ячеек рассматривается точно определяемое число квантовых состояний. Число возможностей осуществления состояния системы становится тогда совершенно определенным. Оно вычисляется по формуле (4). Выражение (54) тогда однозначно определяет соответствующее значение энтропии.

Если прежде всего предположить, что самое низкое квантовое состояние системы является простым, то связь с принципом Нернста заключается в следующем положении: при абсолютном нуле все атомы находятся в основном состоянии. Это „распределение“ осуществимо только одним способом. При этом, как следует и из (4), Π равно единице и, в согласии с принципом Нернста, из (54) получаем $S=0$.

Если основное состояние r — кратко вырождено, то такого согласия с принципом Нернста не получается: N атомов распределяются по r отдельным состояниям основного термина. Вероятнейшим распределением является такое, при котором каждое из них заполнено N/r атомами. По (4) число возможностей реализации этого распределения равно

$$\Pi = \frac{N!}{\left(\left(\frac{N}{r}\right)!\right)^r}.$$

По формуле Стирлинга

$$\log n! = n(\log n - 1)$$

отсюда получаем:

$$\log \Pi = N(\log N - 1) - r \frac{N}{r} \left(\log \frac{N}{r} - 1 \right) = N \log r.$$

По (54) энтропия имеет вид:

$$S = kN \log r,$$

так что для $r > 1$ она не равна нулю.

Против этого результата, противоречащего принципу Нернста, можно возразить, что полная независимость атомов друг от друга является неосуществимым идеальным случаем и что в действительности всегда будет существовать хотя бы слабое взаимодействие, снимающее вырождение основного состояния. Тогда нижний терм был бы простым, и энтропия и в этом случае равнялась бы нулю. Вообще же мы увидим в дальнейшем, что атомы газа при очень низких температурах подвергаются и другим явлениям вырождения, увеличивающим энтропию. Все же нельзя полностью исключить

возможность существования систем, в противоречие с принципом Нернста, обладающих при абсолютном нуле конечной энтропией, хотя до сих пор такие системы неизвестны.

Согласно классической статистике, теплоемкость любой системы вплоть до абсолютного нуля должна сохранять отличную от нуля величину. Действительно, средняя кинетическая энергия, согласно классической теории, пропорциональна T , а ее производная по T , т. е. кинетическая часть теплоемкости, постоянна. Отсюда также видно, что принцип Нернста противоречит классической теории. Именно, интеграл, определяющий энтропию, можно с помощью введения теплоемкости системы c преобразовать к выражению:

$$S = \int \frac{dQ}{T} = \int c \frac{dT}{T}, \quad (55)$$

которое при c , все время неравном нулю, обращается в бесконечность для $T=0$, так что интеграл не может быть распространен до нижней границы $T=0$.

На основании принципа Нернста, теплоемкость всех веществ при абсолютном нуле также должна исчезать. Это, действительно, имеет место для квантованных систем, как мы, например, видели для вращательной части теплоемкости в ч. I, раздел 29, и для твердых тел в ч. II, разделы 6 и 7. Это следует также из того, что при низких температурах тепловой энергии, имеющей величину порядка kT , недостаточно для возбуждения высших состояний. Если, однако, все составные части системы находятся в основном состоянии, то ее энергия не зависит от температуры, и теплоемкость равна нулю. Следует поэтому ожидать, что теплоемкость при уменьшении температуры тем медленнее приближается к нулю, чем меньше расстояние между основным термом и более высокими. Классической статистике соответствует предельный случай бесконечно близко расположенных термов, благодаря чему уже небольшого изменения температуры достаточно для возбуждения более высоких состояний, так что теплоемкость при абсолютном нуле будет сохранять конечное значение.

ГЛАВА II

КВАНТОВАЯ СТАТИСТИКА ГАЗА

11. Фазовое пространство идеального газа

Рассмотрим теперь квантование движения молекул газа. Под движением мы подразумеваем только поступательное движение, так как со статистической точки зрения вращение и внутренние колебания не обладают никакими особенностями. Мы ограничимся простейшим случаем, считая, что молекулы ведут себя как материальные точки, не обладающие внутренней структурой (идеальный газ). Примем далее, что влиянием столкновений молекул друг с другом можно пренебречь и что при соударении со стенками сосуда они отражаются упругим образом.

Пусть N таких атомов находятся в сосуде с объемом V . Система имеет $3N$ степеней свободы. По закону равномерного распределения, ее средняя кинетическая энергия равна:

$$W_{\text{кл}} = \frac{3NkT}{2}. \quad (56)$$

Так как потенциальная энергия отсутствует, то (56) выражает полную энергию газа. Теплоемкость в этом случае не зависит от температуры

$$c_{\text{кл}} = \frac{dW_{\text{кл}}}{dT} = \frac{3Nk}{2}, \quad (57)$$

что, как уже было сказано, противоречит принципу Нернста. Но если, как того требует принцип, теплоемкость при абсолютном нуле должна исчезать, то классическая предпосылка о равномерности распределения энергии неприменима для достаточно низких температур. Попробуем поэтому применить законы квантования и к поступательному движению молекул.

Первая попытка в этом направлении была сделана в 1913 г. Тетроде. Он принял, что объем ячейки фазового пространства постоянен и равен h^3 (h — постоянная Планка).

При помощи условий квантования можно дополнительно обосновать это предположение. Если считать сосуд кубом с длиной ребра a , то, поскольку мы пренебрегаем соударениями, движение молекул состоит в их непрерывном полете между стенками туда и обратно. Это движение квантуется, согласно волновой механике, таким образом, что энергия (кинетическая энергия, так как потенциальная равна нулю) может принимать только значения:

$$L_{n_1 n_2 n_3} = \frac{h^2}{8ma^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2), \quad (58)$$

где n_1, n_2, n_3 — целые положительные (включая нуль) числа. Если a представляет собой макроскопическую величину, энергетические уровни следуют друг за другом так близко, что практически образуют непрерывный спектр. Число энергетических термов между L и $L + dL$ вычисляется, если каждому из этих состояний сопоставить в декартовой системе координат точку с целыми положительными координатами n_1, n_2, n_3 . Эти точки образуют простую кубическую решетку с длиной ребра a . Все они лежат в положительном октанте. Для состояний с энергией между L и $L + dL$ справедливы неравенства:

$$\frac{8ma^2}{h^2} L < n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 < \frac{8ma^2}{h^2} (L + dL),$$

т. е. они помещаются в объеме между двумя шаровыми поверхностями с радиусами:

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{8ma^2}{h^2}} \cdot \sqrt{L} \text{ и } \sqrt{\frac{8ma^2}{h^2}} \cdot \sqrt{L + dL} = \\ = \sqrt{\frac{8ma^2}{h^2}} \left(\sqrt{L} + \frac{dL}{2\sqrt{L}} \right). \end{aligned}$$

При достаточно большом L их число dQ численно равно объему, лежащему между шаровыми поверхностями в положительном октанте:

$$dQ = \frac{1}{8} 4\pi \frac{8ma^2}{h^2} L \sqrt{\frac{8ma^2}{h^2}} \frac{dL}{2\sqrt{L}}.$$

Так как $a^3 = V$, то число состояний, кинетическая энергия которых лежит в пределах dL , равно:

$$dQ = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{L} dL. \quad (59)$$

С другой стороны:

$$L = \frac{p^2}{2m} \quad (p\text{-импульс} = mv),$$

и, следовательно, состояниям с кинетической энергией между L и $L + dL$ соответствуют величины импульсов между $p = \sqrt{2mL}$ и

$$p + dp = \sqrt{2m(L + dL)} = \sqrt{2mL} + \sqrt{\frac{m}{2L}} dL.$$

Они содержатся в части пространства импульсов, ограниченной двумя шаровыми поверхностями с радиусами p и $p + dp$, объем которой $d\omega$ равен:

$$d\omega = 4\pi p^2 dp = 2\pi (2m)^{3/2} \sqrt{L} dL.$$

Используя это соотношение и соотношение (59), получим для плотности распределения состояний в пространстве импульсов выражение:

$$\frac{dQ}{d\omega} = \frac{V}{h^3}.$$

Так как элементу $d\omega$ пространства импульсов соответствует элемент объема $d\tau = Vd\omega$ в фазовом пространстве, то каждому состоянию в фазовом пространстве соответствует элемент объема, равный h^3 . Действительно,

$$\frac{d\tau}{dQ} = \frac{Vd\omega}{dQ} = h^3.$$

Следует отметить связь этого обстоятельства с принципом неопределенности Гейзенберга. Ради простоты, покажем ее на примере системы с одной степенью свободы (например, для движения материальной точки вдоль прямой). Согласно Гейзенбергу, между достижимой точностью Δq и Δp

в определении координат и импульса точки существует соотношение:

$$\Delta q \cdot \Delta p \sim h.$$

Точка в фазовом пространстве, изображающая состояние этой системы, имеет, следовательно, область неопределенности порядка h . В трехмерном случае этому соответствует область с объемом порядка h^3 . Наше разделение фазового пространства на ячейки сделано, следовательно, таким образом, что каждой изображающей точке, несмотря на неопределенность ее координат, соответствует совершенно определенная ячейка. Дальнейшее деление фазового пространства, или, что то же самое, задание положения изображающей точки внутри ячейки, не имело бы никакого смысла. Простое сопоставление изображающей точки с определенной ячейкой фазового пространства содержит все, что может быть высказано, согласно квантовой статистике, относительно состояния системы.

Благодаря постоянному установлению объема ячейки фазового пространства, число Π возможностей осуществления данного состояния также становится однозначной величиной. Следовательно, энтропия идеального газа может быть вычислена из соотношения Больцмана $S = k \log \Pi$ без неопределенной постоянной. Однако мы не получим удовлетворительного результата при последовательном проведении этого расчета. Окажется, что энтропия газа при заданных температуре и давлении не пропорциональна количеству газа, а очень быстро возрастает с ростом числа молекул. Благодаря нестрогости своего вывода Тетроде все же получил правильное выражение для энтропии, подтвержденное позднейшими теоретическими и экспериментальными исследованиями.

Было сделано немало попыток точно обосновать результат Тетроде. Однако почти все они содержат более или менее ясно выраженные соображения, находящиеся в противоречии с основными предпосылками статистики Больцмана. Теперь мы знаем, что иначе и быть не могло, так как статистика Больцмана неприменима к молекулам газа и должна быть заменена одной из новых статистик (Бозе-Эйнштейна

или Ферми). При высокой температуре и малой плотности газа они приводят к тем же результатам, что и статистика Больцмана. Но наблюдаемые при низких температурах и больших плотностях „явления вырождения“ могут быть объяснены только новыми статистиками.

12. Постоянная энтропии

Постоянную энтропии газа можно вычислять по способу, предложенному Штерном, без использования новой статистики, а исходя из термодинамических соображений. Термодинамика позволяет вычислить давление насыщенного пара, т. е. термодинамическое равновесие между паром и твердой фазой, с точностью до неопределенной величины, зависящей от константы энтропии пара. С другой стороны, равновесие между паром и твердой фазой можно при известных предположениях исследовать с помощью статистических соображений и из них определить давление насыщенного пара. Из сравнения обоих результатов можно тогда определить постоянную энтропии.

Сначала мы исследуем статистическое равновесие между парообразной и твердой фазами. Предположим, что в объеме V находится N молекул, внутренние структуры которых мы здесь не рассматриваем (материальные точки), причем n из них существуют в виде пара, а остальные $(N - n)$ образуют твердую фазу.

Чтобы напрасно не усложнять задачу, введем еще некоторые упрощения. Положим:

а) Объемом твердой фазы можно пренебречь по сравнению с V .

б) Молекулы в твердой фазе так жестко связаны друг с другом, что тепловые колебания при рассматриваемой температуре не возбуждаются, вследствие чего тепловой энергией и теплоемкостью твердой фазы можно пренебречь.

с) Для отрыва молекулы от твердой фазы необходимо определенное количество энергии.

Для определения статистического равновесия между обеими фазами нужно вычислить вероятность того, что

n молекул находится в виде пара и $(N - n)$ в твердом состоянии. Затем следует найти значение n , для которого эта вероятность имеет максимум.

Существует большое количество состояний системы, в которых n молекул находится в паре и $(N - n)$ в твердой фазе. Они различаются способом, которым выбраны n молекул пара из общего количества, и тем, как расположены остальные $(N - n)$ молекул в решетке твердой фазы. Кроме того, их отличают различные возможности квантования поступательного движения (раздел 11), определяющего скорости отдельных молекул.

Обозначим энергию определенного состояния нашей двухфазной системы, состоящей из N молекул, через

$$W_{nj}$$

где n — число молекул пара; индекс j различает отдельные квантовые состояния, относящиеся к распределению $(n, N - n)$ молекул между фазами. Согласно закону Больцмана, вероятность состояний с энергией W_{nj} пропорциональна величине

$$P_{nj} = e^{-\frac{W_{nj}}{kT}},$$

а суммарная вероятность всех состояний, при которых n молекул находится в газовой фазе, пропорциональна величине

$$P_n = \sum_j P_{nj} = \sum_j e^{-\frac{W_{nj}}{kT}} \quad (60)$$

Необходимо вычислить величину P_n и найти, при каком значении n она максимальна.

Для выбора n молекул, образующих пар, из общего числа N существует $\binom{N}{n}$ равноценных возможностей. Распределение остальных $(N - n)$ молекул по узлам решетки твердой фазы возможно $(N - n)!$ различными способами. Согласно предположению b), этим $(N - n)!$ возможностям соответствует одно и то же квантовое состояние твердой фазы, так как при рассматриваемой температуре бол...

высокие состояния не могут быть заняты. Каждой из молекул пара мы, на основании (58), должны приписать одно из разрешенных значений кинетической энергии поступательного движения (на молекулу):

$$L_1, L_2, L_3, \dots, L_r,$$

так что полная кинетическая энергия n молекул пара оказывается равной

$$\sum_{i=1}^n L_{ri},$$

где L_{ri} — кинетическая энергия i -той молекулы в газовой фазе. Прибавив к этому выражению энергию $n\omega$, необходимую, согласно предположения с), для перевода n молекул из твердой фазы в пар, мы получим полную энергию состояния (n) (энергия твердой фазы, согласно предположению b), равна нулю):

$$W_{nj} = n\omega + \sum_{i=1}^n L_{ri}.$$

Это состояние $\binom{N}{n} (N-n)!$ — $\frac{N!}{n!}$ -кратно вырождено, соответственно $\binom{N}{n}$ возможностям выбора молекул в газообразной фазе и $(N-n)!$ возможностям распределения молекул в твердой фазе. Выражение (60) принимает вид:

$$P_n = \frac{N!}{n!} \sum_{r_1, r_2, r_3, \dots=0}^{\infty} e^{-\frac{1}{kT} \left(n\omega + \sum_{i=1}^n L_{ri} \right)} = \frac{N!}{n!} e^{-\frac{n\omega}{kT}} \left(\sum_{r=0}^{\infty} e^{\frac{L_r}{kT}} \right)^n. \quad (61)$$

Этот расчет вероятности справедлив, только если молекулы пара могут независимо друг от друга распределяться по различным квантовым состояниям поступательного движения. Это, характерное для статистики Больцмана, условие отсутствует в новой статистике. Но при достаточно малой плотности пара оно, по крайней мере в первом приближении, оляется.

Для вычисления суммы в (61) вспомним, что, согласно (59), число квантовых состояний поступательного движения молекулы в интервале кинетической энергии от L до $L + dL$ равно

$$dQ = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{L} dL,$$

так что сумма в (61) может быть заменена интегралом

$$\cdot \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty e^{\frac{-L}{kT}} \sqrt{L} dL. \quad (62)$$

Интегрируя, получаем:

$$\sum_{r=0}^\infty e^{\frac{-L_r}{kT}} = \frac{V}{h^3} (2\pi m kT)^{3/2}, \quad (63)$$

а (61) переходит в

$$P_n = \frac{N!}{n!} e^{\frac{-nw}{kT}} \frac{V^n}{h^{3n}} (2\pi m kT)^{3n/2}. \quad (64)$$

Вместо того, чтобы определять максимум P_n , мы можем искать максимум $\log P_n$. С помощью упрощенной формулы Стирлинга

$$\log n! = n(\log n - 1)$$

получаем:

$$\log P_n = N(\log N - 1) + \\ + n \left(1 - \log n - \frac{w}{kT} + \log \frac{V(2\pi m kT)^{3/2}}{h^3} \right).$$

В точке максимума этого выражения его производная по n равна нулю:

$$1 - \log n - \frac{w}{kT} + \log \frac{V(2\pi m kT)^{3/2}}{h^3} - 1 = 0.$$

Отсюда для плотности насыщенного пара, находящегося при температуре T в равновесии с твердой фазой, получаем:

$$\frac{n}{V} = \frac{(2\pi m kT)^{3/2}}{h^3} \cdot e^{-\frac{w}{kT}} \quad (65)$$

Эта формула сама по себе мало интересна, так как она выведена в предположениях, являющихся в действительности несправедливыми [предположение б)]. Она удобна, однако, для сопоставления с результатом соответствующего термодинамического рассмотрения и получения отсюда постоянной энтропии.

Выведем теперь термодинамическую формулу. По предположению б), внутренняя энергия и теплоемкость твердой фазы равны нулю. Согласно принципу Нернста, должны быть равны нулю также ее энтропия и свободная энергия. Суммарная свободная энергия F системы состоит тогда только из свободной энергии газовой фазы, состоящей из работы выхода $n\varpi$ и энергии теплового движения $\frac{3}{2}nkT$. Так как энтропия S является функцией V , n и T [$S = S(V, n, T)$], то свободная энергия равна выражению:

$$F = n \left(\varpi + \frac{3}{2} kT \right) - TS(n, V, T).$$

В термодинамическом равновесии свободная энергия имеет минимум, т. е.

$$\frac{\partial F}{\partial n} = \varpi + \frac{3}{2} kT - T \frac{\partial S}{\partial n} = 0.$$

Подставив в это равенство ϖ из (65), получим:

$$\frac{\partial S}{\partial n} = -k \cdot \log n + \frac{3k}{2} + k \cdot \log \frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}.$$

Интегрированием по n получаем энтропию. Постоянная интегрирования, зависящая от V и T , находится из условия, что для $n=0$ (т. е. когда молекул газа вообще нет) энтропия S равна нулю. Окончательная формула для S примет тогда вид:

$$\begin{aligned} S &= \int_0^n \left[-k \log n + \frac{3k}{2} + k \log \frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right] dn = \\ &= -kn(\log n - 1) + \frac{3kn}{2} + kn \log \frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} = \quad (66) \\ &= kn \left\{ \frac{3}{2} \log T - \log \frac{n}{V} + \log \frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^3} e^{5/2} \right\} \end{aligned}$$

Равенство (66) определяет энтропию газа, молекулы которого могут рассматриваться как материальные точки. Это условие удовлетворительно выполняется для одноатомных газов в случае, если температура настолько низка, что все молекулы находятся в основном состоянии, которое не должно быть при этом вырождено. Если имеется g -кратное вырождение, равенство (66), как легко вычислить, переходит в следующее:

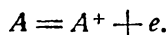
$$S = nk \left\{ \frac{3}{2} \log T - \log \frac{n}{V} + \log \frac{(2\pi mk)^{3/2} g e^{5/2}}{h^3} \right\}. \quad (67)$$

Постоянная энтропия газа, состоящего из двухатомных молекул, была нами вычислена с помощью выведенной в ч. I (раздел 31) формулы.

13. Тепловое ионизационное равновесие и тепловая электронная эмиссия

Выведенное в предыдущем разделе выражение для постоянной энтропии имеет фундаментальное значение для термодинамики химических реакций, процессов испарения и многих других явлений. Мы рассмотрим два физически наиболее интересных процесса, именно, диссоциацию атомов на ионы и электроны при высоких температурах и электронную эмиссию нагретых металлических поверхностей.

Исследуем сначала диссоциационное равновесие одноатомного газа с атомами сорта A . При высокой температуре часть атомов самопроизвольно распадается на ион A^+ и электрон e . Происходит своего рода химическая реакция, протекающая по схеме:



Следует определить число таким образом диссоциирующих атомов, в зависимости от температуры. Положим, что в сосуде с объемом 1 сначала имеем n атомов. Пусть „степень

ионизации^а при определенной температуре равна x . Тогда nx есть число диссоциировавших атомов. Таким образом, всего в сосуде находится $n(1-x)$ нейтральных атомов A , nx ионов A^+ и nx электронов. Следовательно, мы имеем дело со смесью трех газов, газа нейтральных атомов, газа ионов и электронного газа. Между этими тремя компонентами нашей системы существует равновесие, когда свободная энергия $F = W - TS$ имеет минимум.

Энергия W системы складывается из кинетической энергии всех частиц и энергии ионизации nx диссоциировавших атомов. Каждая из $n(1-x) + nx + nx = n(1+x)$ частиц обладает средней кинетической энергией $3/2 kT$. Полная кинетическая энергия поэтому равна:

$$\frac{3}{2} nkT (1+x).$$

Работа ионизации атома равна w . Тогда энергия ионизации nx частиц равна nwx , а полная энергия системы W имеет вид:

$$W = \frac{3}{2} nkT (1+x) + nwx.$$

Энтропия газовой смеси, как известно, равна сумме отдельных энтропий. Обозначим через m_A массу атома, практически совпадающую с массой иона, через m массу электрона и через g_A и g_e статистические веса основных состояний атомов и, соответственно, ионов. Так как статистический вес электронов, соответственно двум возможным ориентациям спина, равен 2, то для полной энтропии получим выражение:

$$\begin{aligned} S = nk(1-x) \left\{ \frac{3}{2} \log T - \log n(1-x) + \log \frac{(2\pi m_A k)^{3/2} g_A e^{5/2}}{h^3} \right\} \\ + nkx \left\{ \frac{3}{2} \log T - \log nx + \log \frac{(2\pi m_A k)^{3/2} g_A e^{5/2}}{h^3} \right\} + \\ + nkx \left\{ \frac{3}{2} \log T - \log nx + \log \frac{(2\pi m k)^{3/2} 2e^{5/2}}{h^3} \right\}. \end{aligned}$$

Отсюда свободная энергия равна:

$$F = \frac{3}{2} nkT (1+x) + n\psi x - nkT (1+x) \log \frac{(2\pi kT)^{3/2} e^{5/2}}{h^3 n} + \\ + nkT \left\{ \log (1+x) - \log m_A^{5/2} g_A \right\} + nkTx \left\{ \log \frac{x^2}{1-x} - \right. \\ \left. - \log \frac{2g_J m^{3/2}}{g_A} \right\}.$$

Степень ионизации x в термодинамическом равновесии при температуре T получается из условия, что свободная энергия в зависимости от x имеет в равновесии минимум, т. е. производная от F по x равна нулю:

$$\frac{\partial F}{\partial x} = 0.$$

Отсюда

$$n \frac{x^2}{1-x} = \frac{2g_J (2\pi km)^{3/2}}{g_A h^3} T^{3/2} e^{-\frac{w}{kT}} \quad (68)$$

Из этого уравнения и определяется степень ионизации x .

Уравнение (68) можно рассматривать так же, как „закон действующих масс“. Действительно, можно записать левую часть уравнения в виде $nx \frac{nx}{n(1-x)}$, т. е. как произведение из концентраций ионов на концентрацию электронов, деленное на концентрацию атомов, а правую часть рассматривать как константу равновесия.

В качестве численного примера определим тепловую ионизацию паров натрия. Потенциал ионизации натрия равен 5,12 V, работа ионизации, следовательно, равна $8,15 \cdot 10^{-12}$ эргов. Основное состояние $^2S_{1/2}$ у Na двукратное, $g_A = 2$. Основное состояние подобного благородному газу иона Na^+ — простое, $g_J = 1$. Подставив в уравнение (68) эти величины и заменив экспоненту степенью десяти, мы получим

$$\frac{nx^2}{1-x} = 2,42 \cdot 10^{15} \cdot T^{3/2} \cdot 10^{-\frac{26000}{T}}.$$

При $T = 4000^\circ$ (температура кратера вольтовой дуги):

$$\frac{nx^2}{1-x} = 1,94 \cdot 10^{14}.$$

Если принять $n = 3,5 \cdot 10^{16}$, что при обыкновенной температуре соответствует давлению 1 мм Hg, то $\frac{nx^2}{1-x} = 5,5 \cdot 10^{-3}$ и $x = 0,071$. Степень диссоциации при данных условиях составляет, следовательно, около 7%.⁰

Индийский физик М. Н. Саха, развивший эту теорию, применил ее, в частности, к атмосфере звезд.

Рассмотрим еще одно применение формулы (67), именно расчет термоэлектронной эмиссии металлов.

При повышенной температуре все металлические поверхности испускают электроны. В полости внутри металлического блока при температуре T , вследствие электронной эмиссии стенок, образуется „электронный газ“. Плотность этого газа не может возрастать безгранично, так как, наряду с непрерывным испусканием электронов стенками, часть падающих из объема на стенки электронов снова поглощается. В тепловом равновесии количество испускаемых в единицу времени электронов должно быть равно количеству поглощаемых. Вычислим соответствующую этому плотность электронного газа.

Пусть полость имеет объем 1 и в состоянии равновесия содержит n электронов. Вычислим снова свободную энергию нашей системы (металл + электронный газ) и будем искать значение n , при котором свободная энергия F имеет минимум. Энергия F складывается из свободных энергий металла и электронного газа. Свободная энергия металла не зависит от n , так как, как известно, электроны в металле при обычной температуре не влияют на теплоемкость, а следовательно, на свободную энергию и на энтропию. Потеря n электронов не скажется, таким образом, на свободной энергии. Поэтому мы можем не учитывать свободной энергии металла и при определении минимума свободной энергии ограничиваться рассмотрением электронного газа.

Энергия U электронного газа складывается из кинетической энергии n электронов $3/2 nkT$ и суммы работ выхода $n\omega$, если ω означает работу, которую нужно совершить, чтобы вырвать один электрон из металла:

$$U = n\omega + \frac{3}{2} nkT.$$

Энтропия электронного газа получается из (67) при $V=1$ и $g=2$. Окончательно свободная энергия равна:

$$F = U - TS = n\omega + \frac{3}{2} nkT - nkT \left(\frac{3}{2} \log T - \log n + \log \frac{2 (2\pi mk)^{3/2} e^{5/2}}{h^3} \right).$$

Условие равновесия при температуре T гласит:

$$\frac{\partial F}{\partial n} = 0.$$

откуда:

$$0 = \omega + \frac{3}{2} kT - kT \left(\frac{3}{2} \log T - \log n + \log \frac{2 (2\pi mk)^{3/2} e^{5/2}}{h^3} \right) + kT.$$

В равновесии для n получаем выражение:

$$n = \frac{2 (2\pi mk)^{3/2}}{h^3} T^{3/2} e^{-\frac{\omega}{kT}}.$$

Единственной материальной константой в этой формуле является работа выхода ω , которая может быть определена независимо от явления термоэмиссии из длинноволновой границы фотоэффекта.

Большее практическое значение, чем плотность n электронного газа, находящегося в равновесии с горячей металлической поверхностью, имеет число N электронов, выходящих из такой поверхности в единицу времени. Оно непосредственно определяет ток насыщения накаливаемого катода.

Порядок величины N при известном n может быть оценен следующим образом. Вследствие теплового движения электронного газа металлическая поверхность подвергается непрерывной бомбардировке электронами. Число таких столкновений в единицу времени на единицу поверхности, согласно кинетической теории газов, равно

$$n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}.$$

При ударе часть электронов отражается, другая часть проникает в металл. Если вероятность того, что электрон при ударе о поверхность металла поглощается, равна ϑ , то в единицу времени через единицу поверхности в металл проникнет

$$\vartheta n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$$

электронов. Так как в состоянии равновесия столько же электронов будет испущено металлом, то после подстановки вышенайденного значения n получим следующее выражение для N :

$$\vartheta n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = 2\vartheta \frac{2\pi m k^2}{h^3} T^2 \cdot e^{-\frac{w}{kT}} = N.$$

Величина ϑ здесь еще неизвестна. Ее можно оценить только при определенных предположениях относительно хода потенциала у поверхности металла, но мы этим заниматься не будем. Для оценки порядка величины N можно принять ϑ за единицу.

14. Новая статистика

Выведенное в разделе 1 обобщение закона распределения Больцмана на квантованные системы пригодно только для совокупности однородных независимых друг от друга систем. Примером может служить газ, состоящий из однородных удаленных друг от друга атомов, распределенных по различным внутренним квантовым состояниям.

Для статистического распределения энергии поступательного движения по атомам газа этот закон не справедлив. Рассмотрим, например, газ, состоящий из однородных материальных точек, между которыми не действуют никакие силы (идеальный газ). Если в сосуде содержится только одна молекула этого газа, она может находиться в любом квантовом состоянии поступательного движения (раздел 11); ее энергия имеет одно из значений

$$L_1, L_2, L_3, \dots, L_r \quad (69)$$

формулы (58).

Если в сосуде содержатся две молекулы, каждая из них может находиться в любом из энергетических уровней (69). Однако, хотя, согласно предположению, молекулы не взаимодействуют друг с другом, мы не можем отсюда заключить, что они независимы друг от друга. Если, например, на них распространяется принцип запрета Паули, то они взаимодействуют друг с другом, т. е. обе не могут находиться в одном состоянии. Аналогично, N молекул, если бы на них распространялся принцип Паули, должны были бы занять N различных энергетических уровней. Тот факт, что только два электрона в атоме могут находиться в K -оболочке, тоже связан не с механическими силами, а просто с выполнением принципа Паули.

Если для совокупности частиц справедлив принцип Паули, т. е., если в каждом состоянии может находиться только одна частица, Больцмановская статистика должна быть заменена новой статистикой Ферми. Мы рассмотрим позже другого рода зависимость между состояниями движения, требующую применения статистики, разработанной Бозе и Эйнштейном.

Существование различных возможностей распределения молекул газа и причины различий между классической статистикой Больцмана и новыми статистиками с точки зрения квантовой механики было рассмотрено Дираком. Он вывел при этом новым путем статистику Ферми.

Обозначим через x_1 координаты первой молекулы (x_1 есть сокращенное обозначение $x_1 y_1 z_1$), через x_2 — второй и т. д. Пусть

$$\psi_1(x), \psi_2(x), \psi_3(x), \dots, \psi_r(x) \quad (70)$$

суть собственные функции, соответствующие энергетическим уровням (69). Если первая молекула находится в квантовом состоянии r_1 , ее собственная функция запишется как $\psi_{r_1}(x_1)$. Если первая молекула находится в состоянии r_1 , вторая в состоянии r_2 и т. д., то, поскольку, согласно предположению, между молекулами не действуют силы, полная функ-

ция системы будет равна произведению собственных функций отдельных молекул

$$\psi_{r_1}(x) \psi_{r_2}(x_2) \dots \psi_{r_N}(x_N). \quad (71)$$

Соответствующая полная энергия равна

$$L_{r_1} + L_{r_2} + \dots + L_{r_N} \quad (72)$$

Так как все молекулы одинаковы, то в энергетических уровнях проявляется обменное или резонансное вырождение. Получится то же значение энергии (72), если любым другим образом распределить N молекул по состояниям r_1, r_2, \dots, r_N . Если мы обозначим одну из $N!$ перестановок, которые можно осуществить с индексами $1, 2, \dots, N$, через P и числа, в которые переходят $1, 2, \dots, N$ с помощью перестановки P , через $P1, P2, \dots, PN$, то собственному значению (72) будет соответствовать $N!$ собственных функций вида

$$\Psi_P = \psi_{r_1}(x_{P1}) \psi_{r_2}(x_{P2}) \dots \psi_{r_N}(x_{PN}). \quad (73)$$

Если все состояния r_1, r_2, \dots, r_N различны, то и все $N!$ собственных функций (73) отличны друг от друга. Следовательно, состояние (72) также $N!$ -кратно вырождено. Если, наоборот, мы примем, что некоторые из индексов r_1, r_2, \dots, r_N одинаковы, т. е. что принцип Паули неприменим, то некоторые из собственных функций (73) совпадут друг с другом. Степень вырождения будет, следовательно, меньше. В этом случае мы можем разбить N индексов r_1, r_2, \dots, r_N на s групп равных между собой индексов N_1, N_2, \dots, N_s , так что $N_1 + N_2 + \dots + N_s = N$. Каждое из чисел N_1, N_2, \dots, N_s может быть равно и единице. Число отличных друг от друга собственных функций (73) равно тогда числу возможных распределений N индексов по группам N_1, N_2, \dots, N_s , т. е. равно

$$\frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_s!}. \quad (74)$$

Каждая линейная комбинация вырожденных собственных функций (73) также является собственной функцией, соответствующей собственному значению (72). Из этих линейных

Симметричная линейная комбинация просто равна сумме всех $N!$ собственных функций (73):

Антисимметричная комбинация равна

причем для четных перестановок P следует брать знак $+$, а для нечетных $-$. Можно $\Psi_{\text{ант}}$ написать также в форме детерминанта:

В природе встречаются частицы, собственные функции которых всегда антисимметричны, а также частицы, собственные функции которых всегда симметричны. К первым относятся, например, электрон и протон, ко вторым α частицы и световые кванты, поскольку их можно рассматривать как частицы.

Частицы системы, собственная функция которой антисимметрична, подчиняются принципу Паули. Это видно непосредственно из (77). Действительно, когда состояние заполнено дважды, два из индексов r_1, \dots, r_N совпадают. Тогда

две строки детерминанта (77) одинаковы, и последний равен нулю. Когда собственная функция симметрична, справедлива статистика Бозе-Эйнштейна.

Мы должны теперь исследовать, какие состояния возможны для системы, подчиняющейся статистике Ферми или статистике Бозе-Эйнштейна. Как мы увидим, если бы система подчинялась статистике Больцмана, каждой из $N!$ собственных функций (73) соответствовало бы разрешенное квантовое состояние.

Состояние газа полностью описывается заданием чисел заполнения отдельных энергетических уровней

$$N_1, N_2, N_3, \dots, N_r, \dots; (N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_r + \dots = N) \quad (78)$$

N_1 из N индексов $r_1, r_2, r_3, \dots, r_N$ равны 1, N_2 из них равны 2, ..., N_r из них равны r и т. д.

В случае статистики Бозе-Эйнштейна (78) представляет собой простое квантовое состояние, осуществимое только одним способом, так как имеется только одна симметричная собственная функция (75) системы из N молекул.

В случае статистики Ферми ни одно из чисел заполнения не может быть больше 1. Действительно, если одно из чисел N_r больше единицы, антисимметричная собственная функция (77) равна нулю, так что состояние (78) не соответствует собственной функции. Следовательно, N_r могут принимать только значения 0 и 1. Таким образом (78) представляет собой простое состояние, осуществляемое только одним способом.

Наконец, в случае, в действительности не встречающемся, когда всем собственным функциям (73) соответствуют квантовые состояния (78), будем иметь, что, согласно (74), число этих состояний

$$\frac{N!}{N_1! N_2! \dots}$$

совпадает с числом способов осуществления этого распределения по статистике Больцмана.

Покажем различия между статистиками на простом численном примере. Примем, что система состоит из двух оди-

наковых молекул, причем каждая из них может находиться в одном из трех квантовых состояний поступательного движения. На фиг. 53 они изображены схематически как лежащие рядом квадратные ячейки. Сумма чисел заполнения N_1 , N_2 и N_3 этих квантовых состояний равна 2. Имеется 6 возможностей распределить две молекулы по трем квантовым состояниям:

$$(200), (020), (002), (011), (101), (110).$$

Для случая статистики Больцмана молекулы на фиг. 53 обозначены двумя различными буквами a и b , так как два состояния, получаемые одно из другого перестановкой местами a и b в случае, когда последние расположены в двух разных ячейках, различны. Полная же равноценность обеих молекул в новой статистике, их „неразличаемость“ выражается здесь тем, что обе молекулы обозначаются одним символом a .

Возможн. распредел.	Больцман	Бозе Эйнштейн	Ферми
(200)	$\begin{array}{ c c c } \hline a & b & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c c } \hline a & a & \\ \hline \end{array}$	—
(020)	$\begin{array}{ c c c } \hline & a & b \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c c } \hline & a & a \\ \hline \end{array}$	—
(002)	$\begin{array}{ c c c } \hline & & a & b \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c c } \hline & & a & a \\ \hline \end{array}$	—
(011)	$\begin{array}{ c c c } \hline a & b & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c c } \hline a & a & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c c } \hline a & a & \\ \hline \end{array}$
(101)	$\begin{array}{ c c c } \hline a & & b \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c c } \hline a & & a \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c c } \hline a & & a \\ \hline \end{array}$
(110)	$\begin{array}{ c c c } \hline a & b & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c c } \hline a & a & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c c } \hline a & a & \\ \hline \end{array}$

15. Статистика Бозе-Эйнштейна

Как мы видели, в статистике Бозе-Эйнштейна распределение молекул полностью определяется заданием чисел заполнения отдельных квантовых состояний поступательного движения. Действительно, так как частицы принципиально неразличаемы, каждое такое распределение осуществимо единственным образом. Оно представляет собой, таким образом, простое состояние, имеющее статистический вес 1. Рассчитаем закон распределения газа, состоящего из молекул, подчиняющихся статистике Бозе-Эйнштейна.

Фиг. 53. Возможные распределения двух частиц по трем квантовым состояниям в различных статистиках. Состояния изображены квадратными клетками.

Число состояний молекулы поступательного движения, при которых кинетическая энергия имеет значения между L и $L + dL$, получается из (59). Чем больше объем сосуда, тем гуще лежат энергетические уровни. Если сосуд имеет макроскопические размеры, уровни лежат так густо, что их распределение можно рассматривать как непрерывное.

Простейший способ определения статистического распределения заключается в следующем. Ряд энергетических значений L , которые может принимать отдельная молекула, под-



Ф и г. 54.

разделяется на небольшие области от 0 до L_1 , от L_1 до $L_2 \dots$, вообще от L_{n-1} до L_n . Отдельные области могут быть

не одинаковы по величине, однако они должны быть малы по сравнению со средней энергией молекулы и, тем не менее, содержать большое число квантовых состояний поступательного движения, которым соответствует достаточно много молекул. Пусть область между L_{r-1} и L_r содержит Q_r квантовых состояний. Так как $L_r - L_{r-1}$ можно рассматривать как дифференциал, согласно (59), Q_r с достаточной точностью определяется по формуле:

$$Q_r = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{L_r} (L_r - L_{r-1}). \quad (79)$$

Рассмотрим произвольное распределение N молекул, при котором n_1 молекул имеют энергию в пределах между 0 и L_1 , n_2 молекул — в пределах между L_1 и L_2 , вообще n_r молекул — энергию в пределах между L_{r-1} и L_r , и исследуем, прежде всего, сколькими способами может быть осуществлено это распределение

$$n_1 n_2 n_3 \dots n_r \dots \quad (80)$$

Для этого определим число возможностей распределения n_r молекул по Q_r квантовым состояниям в области от L_{r-1} до L_r . Для частиц со статистикой Бозе-Эйнштейна каждое решение уравнения

$$x_1 + x_2 + \dots + x_{Q_r} = n_r \quad (x_i = 0, 1, 2, \dots) \quad (81)$$

представляет такую возможность, так как мы можем рассматривать x_i непосредственно как число заполнения i -того квантового состояния в области L_{r-1} до L_r .

Уравнение (81) имеет

$$\frac{(n_r + Q_r - 1)!}{n_r! (Q_r - 1)!} \quad (82)$$

решений ¹⁾. Число Π возможностей осуществления распределения (80) равно произведению отдельных вероятностей

$$\Pi = \frac{(n_1 + Q_1 - 1)!}{n_1! (Q_1 - 1)!} \frac{(n_2 + Q_2 - 1)!}{n_2! (Q_2 - 1)!} \dots \frac{(n_r + Q_r - 1)!}{n_r! (Q_r - 1)!} \dots \quad (83)$$

Распределение, для которого Π имеет наибольшую величину, является наивероятнейшим.

Числа заполнения n_r зависят друг от друга, так как полное число N и полная энергия W молекул постоянны:

$$n_1 + n_2 + \dots + n_r + \dots = N \quad (84)$$

$$n_1 L_1 + n_2 L_2 + \dots + n_r L_r + \dots = W. \quad (85)$$

(Вследствие малости отдельных областей $L_r - L_{r-1}$, всем содержащимся в них молекулам приписывается энергия L_r .)

Так как, согласно предположению, n_r и Q_r большие числа, то мы можем снова применить приближенную формулу Стирлинга $\log n! = n(\log n - 1)$ и пренебречь единицей по сравнению с Q_r . Таким образом, получим:

¹⁾ Это можно показать следующим образом. На фиг. 54 изображено n_r кружков ($n_r = 6$) и $Q_r - 1$ штрихов ($Q_r = 4$) в произвольной последовательности. Каждой из $(n_r + Q_r - 1)$ перестановок этих $(n_r + Q_r - 1)$ знаков соответствует решение уравнения (81), если принять, что x_1 равно числу кружков слева от первого штриха, x_2 равно числу кружков между первым и вторым штрихами... и, наконец, x_{Q_r} равно числу кружков справа от последнего штриха. На фигуре $x_1 = 3$, $x_2 = 2$, $x_3 = 0$, $x_4 = 1$. Однако не все эти $(n_r + Q_r - 1)!$ решений различны, так как перестановки, в которых меняются местами только кружки или только штрихи, не меняют расположения знаков. Каждое решение встречается всего $(Q_r - 1)!$ раз, так что число различных возможностей расположения определяется выражением (82).

$$\log \Pi = \sum_{r=1}^{\infty} [(n_r + Q_r) \log (n_r + Q_r) - n_r \log n_r - Q_r \log Q_r]. \quad (86)$$

Так как максимум $\log \Pi$ лежит в том же месте, что и максимум Π , то можем определить последний, приравнявая нулю производную от $\log \Pi$ по n_r . Условия (84) и (85) мы учтем вычитанием из (86) выражений $\alpha \sum n_r$ и $\beta \sum n_r L_r$, где α и β не зависят от n_r и вначале являются неопределенными постоянными. Получившееся выражение отличается от $\log \Pi$ только независимыми от n_r членами αN и βW и поэтому имеет те же максимальные свойства. Положение максимума определяется уравнением

$$\log \frac{n_r + Q_r}{n_r} - \alpha - \beta L_r = 0.$$

Отсюда, после подстановки вместо α новой постоянной $A = e^\alpha$, находим:

$$n_r = \frac{Q_r}{A e^{\beta L_r} - 1} \quad (87)$$

Так как обе постоянные A и β определяют из условий (84) и (85), наша задача тем самым решена.

Из (87) определяется также среднее заполнение квантового состояния Q_r в области между L_{r-1} и L_r (плотность заполнения). Мы получим, если опустим индекс r :

$$\rho = \frac{1}{A e^{\beta L} - 1}. \quad (88)$$

Выражения (87) и (88) отличаются от соответствующих выражений статистики Больцмана только членом -1 в знаменателе. Для очень больших L , при которых $A e^{\beta L}$ очень велико, можно пренебречь 1, так что (88) после подстановки

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (89)$$

непосредственно переходит в закон Больцмана.

Так как β есть константа, независящая от L , (89) должно быть справедливо всегда и, следовательно, выражения (87) и (88) можно записать в виде:

$$n_r = \frac{Q_r}{A e^{\frac{\epsilon_r}{kT}} - 1}; \quad \rho = \frac{1}{A e^{\frac{L}{kT}} - 1}. \quad (90)$$

Постоянная A выбирается таким образом, чтобы сумма n_r (84) была равна полному числу молекул N .

Другой путь к определению β заключается в вычислении энтропии $S = k \log \Pi$ с помощью уравнений (86) и (87) и энергии W на основе (85) и (87) и в использовании термодинамического соотношения

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial W}, \quad (91)$$

что также приводит к выражению (89).

16. Эйнштейновское вырождение газа

Так как при выводе функций распределения (90) мы совсем не использовали формул (79) и (59), то (90) справедливо независимо от них.

Исследуем свойства газа, подчиняющегося статистике Бозе-Эйнштейна, для которого, помимо (90), справедливо соотношение (59). Если мы в (90) вместо ρ напишем $\frac{dn}{dQ}$ и подставим dQ из (59), то для числа dn молекул с энергией между L и $L + dL$ получится выражение:

$$dn = \frac{\frac{dQ}{L}}{A e^{\frac{L}{kT}} - 1} = \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \frac{\sqrt{L} dL}{A e^{\frac{L}{kT}} - 1}. \quad (92)$$

Это соотношение представляет собой закон распределения скоростей в статистике Бозе-Эйнштейна. Оно соответствует закону Максвелла в статистике Больцмана и переходит в него при высоких температурах и малых плотно-

стях газа, т. е. когда можно пренебречь — 1 по сравнению с $Ae^{L/kT}$.

Константа A определяется таким образом, чтобы полное число молекул равнялось N :

$$N = \int dn = \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{V \bar{L} dL}{Ae^{\frac{L}{kT}} - 1}. \quad (93)$$

Если, в частности, $A \gg 1$, отклонения функции распределения (92) от закона Максвелла малы, и эйнштейновский газ ведет себя подобно идеальному. Мы можем разложить интеграл (93) в ряд по степеням $\frac{1}{A}$

$$\frac{N}{V} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Ah^3} \cdot \left[1 + \frac{1}{2^{3/2}A} + \frac{1}{3^{3/2}A^2} + \dots \right] \quad (94)$$

и для $A \gg 1$ оборвать его на втором члене. Решая получившееся уравнение относительно A и пренебрегая $\frac{1}{A^2}$ по сравнению с 1, получаем:

$$A = \frac{V}{N} \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot \left[1 + \frac{Nh^3}{2^{3/2}V(2\pi mkT)^{3/2}} + \dots \right]. \quad (95)$$

Так как каждая из dn молекул в (92) обладает энергией L , полная энергия получится интегрированием:

$$W = \int Ldn = \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{L^{3/2} dL}{Ae^{\frac{L}{kT}} - 1}. \quad (96)$$

Этот интеграл также разложим в ряд по степеням $\frac{1}{A}$:

$$W = \frac{3}{2} V kT \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Ah^3} \left[1 + \frac{1}{2^{3/2}A} + \frac{1}{3^{5/2}A^2} + \dots \right]. \quad (97)$$

Подставляя A из (95), получаем приближенное значение W :

$$W = \frac{3}{2} N kT \left[1 - \frac{Nh^3}{2^{3/2}V(2\pi mkT)^{3/2}} + \dots \right]. \quad (98)$$

В первом приближении энергия равна $3/2 NkT$, как и в классической статистике. Отклонения от классического закона пропорциональны второму члену в скобках выражения (98), так называемому „параметру вырождения“ D :

$$D = \frac{Nh^3}{V(2\pi mkT)^{3/2}} \frac{1}{2^{5/2}}; \quad (99)$$

D возрастает с ростом плотности газа $\frac{N}{V}$ и убывает с температурой. D тем больше, чем меньше молекулярный вес газа.

Из (98) можно с помощью общего соотношения между давлением P и кинетической энергией поступательного движения W

$$PV = \frac{2}{3} W \quad (100)$$

без труда вывести уравнение состояния газа

$$PV = NkT \left[1 - \frac{Nh^3}{2^{5/2} V (2\pi mkT)^{3/2}} + \dots \right]. \quad (101)$$

В первом приближении получается снова классическое уравнение идеального газа $PV = NkT$. Если имеется вырождение, давление падает ниже классического значения.

Для обычных газов рассмотренные явления вырождения очень малы и заслоняются другими отклонениями от газового уравнения, происходящими из-за наличия сил Ван-дер-Ваальса и из-за конечных размеров молекул. Наибольшего отклонения за счет вырождения следует ожидать у гелия, вследствие его малого атомного веса и низкой температуры кипения. Так как гелий подчиняется статистике Бозе-Эйнштейна, вырождение может быть подсчитано по формуле (101). Для $T = 4^\circ \text{K}$ и $\frac{N}{V} = 10^{21}$ параметр вырождения $D = 0,08$. Соответствующее отклонение давления в 8% должно было бы наблюдаться, если бы оно не маскировалось другими упомянутыми отклонениями.

17. Бозевский газ световых квантов

Гораздо показательнее, чем вырождение газа, является применение статистики Бозе-Эйнштейна к световым квантам (фотонам). Оно позволяет получить закон излучения Планка, который основывается на корпускулярных свойствах световых квантов.

Энергия L и импульс p светового кванта, как известно, определяются соотношениями:

$$L = h\nu; \quad p = \frac{h\nu}{c}. \quad (102)$$

Элемент объема $4\pi p^2 dp$ пространства импульсов для светового кванта с частотой между ν и $\nu + d\nu$ поэтому равен:

$$4\pi p^2 dp = 4\pi \frac{h^3}{c^3} \nu^2 d\nu.$$

Если мы примем, что наши световые кванты заключены в полости с объемом V , то этому элементу объема пространства импульсов будет соответствовать элемент объема фазового пространства:

$$V \frac{4\pi h^3}{c^3} \nu^2 d\nu.$$

Будем рассматривать световые кванты как молекулы газа и разделим фазовое пространство на элементарные ячейки величины h^3 . Области частот $d\nu$ соответствует

$$\frac{4\pi}{c^3} V \nu^2 d\nu$$

ячеек. Так как для каждого светового кванта возможны два направления поляризации, ячейки следует считать дважды, и, окончательно, полное число dQ состояний в интервале частот $d\nu$ оказывается равным величине:

$$dQ = \frac{8\pi}{c^3} V \nu^2 d\nu. \quad (103)$$

Вычислим распределение этих световых квантов по возможным частотам, пользуясь методом, аналогичным примененному в разделе 15 для вывода функций распределения

(90). При этом примем, что наш газ световых квантов находится в тепловом равновесии в объеме V и что он подчиняется статистике Бозе-Эйнштейна.

Разделим весь интервал частот между 0 и ∞ на последовательные малые части:

$$d\nu_1, d\nu_2, \dots, d\nu_r, \dots \quad (104)$$

каждая из которых заполнена количеством

$$n_1, n_2, \dots, n_r, \dots \quad (105)$$

световых квантов. Число Π , соответственно $\Pi \log$, возможностей осуществления определенного распределения (105) получается точно таким же образом, как (83), соответственно (86), в разделе 15. Нужно, согласно (103), для газа световых квантов

$$Q_r = \frac{8\pi}{c^3} V \nu_r^2 d\nu_r \quad (106)$$

использовать выражение:

$$\log \Pi = \sum_{r=1}^{\infty} [(n_r + Q_r) \log (n_r + Q_r) - n_r \log n_r - Q_r \log Q_r] \quad (107)$$

Для наивероятнейшего распределения (105) величины Π и, соответственно, $\log \Pi$ имеют наибольшее значение. Мы приходим снова к условию, что производные от (107) по n_r должны в отдельности равняться нулю. Причем n_r здесь взаимно не независимы, так как они должны удовлетворять условию, аналогичному (85), выражающему постоянство полной энергии:

$$h\nu_1 n_1 + h\nu_2 n_2 + \dots + h\nu_r n_r + \dots = W. \quad (108)$$

Для световых квантов не существует условия, соответствующего (84) (постоянство числа частиц). В противоположность атомам или электронам, число световых квантов может увеличиваться или уменьшаться.

Чтобы найти наивероятнейшее распределение газа световых квантов или, соответственно максимум $\log \Pi$, нужно,

следовательно, приравнять нулю производные по n_r от выражения $\log \Pi - \beta W$. Здесь параметр, независимый от n_r , следует определить таким образом, чтобы выполнялось условие (108):

$$\log \frac{n_r + Q_r}{n_r} - \beta h\nu_r = 0.$$

Отсюда следует:

$$n_r = \frac{Q_r}{e^{\beta h\nu_r} - 1}, \quad (109)$$

и, если снова положить $\beta = \frac{1}{kT}$ (что было обосновано в разделе 15) и подставить Q_r из (106), то окончательно получится:

$$n_r = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{\nu_r^2 d\nu_r}{e^{h\nu_r/kT} - 1}.$$

Каждый из n_r световых квантов имеет энергию $h\nu_r$. Полная энергия dW , приходящаяся на интервал частот $d\nu$, равна, следовательно (индекс r опускаем), выражению:

$$dW = V \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu.$$

Если учесть, что

$$\frac{dW}{V} = u(\nu, T) d\nu,$$

то это выражение совпадает с соотношением Планка (26) раздела 6.

18. Статистика Ферми

Исследуем, наконец, статистические свойства газа, молекулы которого подчиняются статистике Ферми. В то время как статистика Бозе-Эйнштейна находит основное применение при рассмотрении фотонного газа, статистика Ферми приобрела особенное значение для электронного газа. В частности, она сделала возможным понимание электрических свойств металлов, определяемых поведением свободных электронов.

При изучении этого вопроса мы можем очень близко следовать выводу, проведенному в разделе 15 для статистики Бозе-Эйнштейна. Мы рассматриваем снова сосуд с объемом V , наполненный N частицами, которые на этот раз подчиняются статистике Ферми. Примем, что частицы одноатомны и, с учетом дальнейшего применения к электронному газу, что основное состояние g -кратно вырождено (для электронов, соответственно двум возможным ориентациям спина, $g=2$).

Снова разделим область значений кинетической энергии $0 < L < \infty$ на последовательные интервалы:

$$dL_1, dL_2, \dots, dL_3, \dots,$$

которые должны быть настолько малы, что их можно рассматривать как дифференциалы. Отдельные интервалы заполнены

$$n_1, n_2, \dots, n_r, \dots \quad (110)$$

частицами. Числа $n_1, n_2, \dots, n_r, \dots$ должны быть достаточно большими. Как и раньше, обозначим через Q_r число состояний отдельной молекулы, соответствующих интервалу dL_r . Этому интервалу dL_r , согласно (59), соответствует

$$\frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{L_r} dL_r$$

ячеек фазового пространства. Вследствие g -кратного вырождения, каждой ячейке соответствует g состояний. Таким образом, получаем:

$$Q_r = \frac{2\pi g V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{L_r} dL_r. \quad (111)$$

Мы должны прежде всего исследовать, каким образом распределены n_r частиц в интервале энергии dL_r по Q_r квантовым состояниям. Так как частицы подчиняются принципу Паули, в каждом состоянии может находиться не больше одной частицы. Число возможных распределений определяется таким образом числом

$$\binom{Q_r}{n_r}$$

различных возможностей для выбора n_r заполненных состояний из Q_r имеющихся. Число Π возможностей осуществления распределения (110) равно, очевидно, произведению

$$\Pi = \binom{Q_1}{n_1} \binom{Q_2}{n_2} \dots \binom{Q_r}{n_r} \dots \quad (112)$$

Состояния, получающиеся перестановкой частиц, вследствие неразличаемости частиц, рассматриваются как тождественные. Это согласуется с тем, что антисимметричные, согласно принципу Паули, собственные функции (77) для двух таких состояний равны или прямо противоположны, в зависимости от четного или нечетного числа перестановок. Они различаются между собой не больше, чем на множитель (-1), и, следовательно, в смысле квантовой механики, представляют одно и то же состояние.

Наивероятнейшим распределением является снова такое, для которого Π , и, соответственно, $\log \Pi$ имеют максимум. Вычислив, с помощью приближенной формулы Стирлинга, отдельные сомножители в (112), получим:

$$\begin{aligned} \log \binom{Q_r}{n_r} &= \log Q_r! - \log n_r! - \log (Q_r - n_r)! = \\ &= Q_r \log Q_r - n_r \log n_r - (Q_r - n_r) \log (Q_r - n_r), \end{aligned}$$

и отсюда.

$$\log \Pi = \sum_{r=1}^{\infty} [Q_r \log Q_r - n_r \log n_r - (Q_r - n_r) \log (Q_r - n_r)], \quad (113)$$

причем n_r снова должны удовлетворять условиям постоянства числа частиц и энергии

$$\left. \begin{aligned} \sum n_r &= N, \\ \sum n_r L_r &= W. \end{aligned} \right\} \quad (114)$$

Максимум выражения (113) при дополнительных условиях (114) определяем снова по методу неопределенных коэффициентов (см. раздел 15), т. е. ищем абсолютный максимум выражения:

$$\log \Pi - \alpha N - \beta W.$$

Параметры α и β следует определить таким образом, чтобы выполнялись условия (114).

Производные этого выражения по n_r должны быть в отдельности равны нулю:

$$\log \frac{Q_r - n_r}{n_r} - \alpha - \beta L_r = 0,$$

а если вместо α введем новую постоянную $A = e^\alpha$, то получим выражение для n_r , аналогичное выражению (87):

$$n_r = \frac{Q_r}{A e^{\beta L_r} + 1}. \quad (115)$$

Это выражение с точностью до знака в знаменателе совпадает с соответствующим выражением (87) для статистики Бозе-Эйнштейна. Так же, как и последнее, оно переходит в классическую функцию распределения Больцмана, когда, например, при больших значениях L , можно пренебречь 1 по сравнению с $A e^{\beta L}$. И здесь мы получаем значение β из сравнения обоих законов распределения:

$$\beta = \frac{1}{kT}.$$

Вследствие независимости величины β от L , это соотношение справедливо не только для больших L , когда оба закона распределения совпадают, но и для любого L . Впрочем, то же значение для β можно получить и способом, изложенным в конце раздела 15, основанным на чисто термодинамических соображениях.

Можно поэтому записать (115) в виде:

$$n_r = \frac{Q_r}{A e^{L_r / kT} + 1}. \quad (116)$$

Среднее заполнение состояния — плотность заполнения —

$\rho = \frac{n_r}{Q_r}$ равна (если опустить индекс r) выражению:

$$\rho = \frac{1}{Ae^{\frac{L}{kT}} + 1} \quad (117)$$

и, в соответствии с принципом Паули, всегда меньше единицы.

19. Статистические свойства газа Ферми

Закон распределения энергии получается из (116), если мы вместо Q подставим его значение из (111). Число молекул dN (до сих пор обозначавшееся n_r), кинетическая энергия которых лежит в пределах между L и $L + dL$, равно:

$$dN = \frac{2\pi gV}{h^3} (2m)^{3/2} \frac{V \bar{L} dL}{Ae^{\frac{L}{kT}} + 1}. \quad (118)$$

Этой формулой следует заменить закон распределения Максвелла, если вместо статистики Больцмана действует статистика Ферми. Если A очень велико, так что можно пренебречь 1 по сравнению с $Ae^{\frac{L}{kT}}$ (малое вырождение), то оба закона совпадают.

Величина A определяется из условия, что общее число молекул равно N :

$$N = \int dN = \frac{2\pi gV (2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{V \bar{L} dL}{Ae^{\frac{L}{kT}} + 1}.$$

Введем вместо общего числа частиц N в объеме V плотность

$$n = \frac{N}{V} \quad (119)$$

и введем в функцию $F(A)$, определяемую интегралом:

$$F(A) = \frac{2}{V\pi} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x} dx}{Ae^x + 1}, \quad (120)$$

тогда:

$$\frac{N}{V} = n = g \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} F(A). \quad (121)$$

Вычислим из (118) полную энергию W наших N молекул:

$$\begin{aligned} W &= \int L dN = \frac{2\pi g V (2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{L^{3/2} dL}{A e^{L/kT} + 1} = \\ &= \frac{3}{2} kT \frac{g V (2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} G(A), \end{aligned} \quad (122)$$

где новая функция $G(A)$ определяется интегралом:

$$G(A) = \frac{4}{3 \sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{3/2} dx}{A e^x + 1}. \quad (123)$$

Средняя кинетическая энергия молекулы \bar{L} , с учетом (121), равна:

$$\bar{L} = \frac{W}{N} = \frac{3}{2} kT \frac{G(A)}{F(A)}. \quad (124)$$

Отсюда с помощью (100) можно вычислить давление:

$$P = \frac{2}{3} \frac{W}{V} = n kT \frac{G(A)}{F(A)}, \quad (125)$$

которое после исключения A переходит в уравнение состояния.

Раньше чем совершить это исключение, мы приведем без доказательства некоторые математические свойства функций $F(A)$ и $G(A)$.

Для $A \geq 1$ справедливы сходящиеся разложения в ряд:

$$\begin{aligned} F(A) &= \frac{1}{A} - \frac{1}{2^{3/2} A^2} + \frac{1}{3^{3/2} A^3} + \dots \\ G(A) &= \frac{1}{A} - \frac{1}{2^{5/2} A^2} + \frac{1}{3^{5/2} A^3} + \dots \end{aligned} \quad (126)$$

Малым A соответствуют разложения:

$$\begin{aligned} F(A) &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (-\log A)^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8(\log A)^2} + \dots \right], \\ G(A) &= \frac{8}{15\sqrt{\pi}} (-\log A)^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8(\log A)^2} + \dots \right]. \end{aligned} \quad (127)$$

Кроме того, справедливо соотношение:

$$\frac{dG(A)}{F(A)} = -d \log A. \quad (128)$$

С помощью соотношений

$$R(\theta) = \theta \frac{G(A)}{F(A)}; \quad F(A) = \frac{1}{\theta^{3/2}} \quad (129)$$

мы вводим третью функцию $R(\theta)$, которая для $\theta \gg 1$ и $\theta \ll 1$ изображается, соответственно, рядами:

$$\begin{aligned} R(\theta) &= \theta \left\{ 1 + \frac{1}{2^{3/2} \theta^{3/2}} + \dots \right\}, \\ R(\theta) &= \frac{3^{2/3} \pi^{1/3}}{5 \cdot 2^{1/3}} \left\{ 1 + \frac{5 \cdot 2^{2/3} \pi^{4/3}}{3^{7/3}} \theta^2 + \dots \right\}. \end{aligned} \quad (130)$$

Из (129) можно без труда получить, что:

$$\int_0^\theta \frac{dR(\Theta)}{\Theta} = \frac{5}{3} \frac{G(A)}{F(A)} + \frac{2}{3} \log A. \quad (131)$$

С помощью функции $R(\theta)$ можно дать в другой форме уравнение состояния газа. Исключая с помощью (129) и (121) A из (125), получим:

$$P = \frac{h^2 n^{5/3}}{2\pi m g^{2/3}} R \left(\frac{2\pi m g^{2/3} kT}{h^2 n^{2/3}} \right). \quad (132)$$

Подобным же образом из (124) получается соответствующее выражение для средней энергии молекулы:

$$\bar{L} = \frac{3}{2} \frac{h^2 n^{5/3}}{2\pi m g^{2/3}} R \left(\frac{2\pi m g^{2/3} kT}{h^2 n^{2/3}} \right). \quad (133)$$

В предельном случае малого вырождения (высокая температура и малая плотность), после подстановки вместо $R(\theta)$ первого разложения из (130), эти выражения примут вид:

$$\begin{aligned} P &= nkT \left\{ 1 + \frac{1}{2^{5/2}} \frac{h^3 n}{(2\pi mkT)^{3/2} g} + \dots \right\} \\ \bar{L} &= \frac{3}{2} kT \left\{ 1 + \frac{1}{2^{5/2}} \frac{h^3 n}{(2\pi mkT)^{3/2} g} + \dots \right\}. \end{aligned} \quad (134)$$

В первом приближении получается, естественно, классическое уравнение состояния $P = nkT$ и классический закон равномерного распределения энергии $L = \frac{3}{2} kT$. Когда наступает вырождение, давление и средняя энергия возрастают по сравнению с классическими значениями. Однако, как и в случае статистики Бозе-Эйнштейна, отклонения для обыкновенных газов очень малы.

С физической точки зрения значительно интереснее случай сильного вырождения. Он находит себе применение в теории электронного газа в металле.

Если в случае сильного вырождения (малая температура, большая плотность) поставим в (132) и (133) второе разложение из (130), то получатся выражения:

$$P = \frac{1}{20} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2 n^{5/3}}{m g^{2/3}} + \frac{2^{1/3} \pi^{2/3}}{3^{5/3}} \frac{m g^{2/3} n^{1/3} k^2 T^2}{h^2} + \dots \quad (135)$$

$$\bar{L} = \frac{3}{40} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2 n^{5/3}}{m g^{2/3}} + \frac{2^{1/3} \pi^{2/3}}{3^{2/3}} \frac{m g^{2/3} k^2 T^2}{h^2 n^{2/3}} + \dots \quad (136)$$

Отсюда видно, что при абсолютном нуле давление и средняя кинетическая энергия молекулы нашего газа не равны нулю. Это не будет казаться удивительным, если мы примем во внимание, что вообще в квантованных системах и в состоянии с наименьшей энергией, соответствующем абсолютному нулю, частицы не находятся в покое. Например, электрон в атоме в основном состоянии обладает значительной скоростью. В следующем разделе мы рассмотрим простой способ для обнаружения существования конечного

давления и конечного значения кинетической энергии при абсолютном нуле.

Степень вырождения здесь также характеризуется значением величины D , которую мы назовем „параметром вырождения“

$$D = \frac{h^3 n}{g(2\pi m k T)^{3/2}}. \quad (137)$$

Если $D \ll 1$, то, как следует из (134), вырождение мало, и давление и кинетическая энергия имеют приблизительно классические значения. Если, наоборот, $D \gg 1$, то газ сильно вырожден и, согласно (135) и (136), P и \bar{L} имеют значения такие же, как при $T=0$. Для обычных газов, при практически осуществимых условиях, параметр вырождения очень мал. Однако для электронного газа, вследствие малой массы и высокой концентрации (например, в металлах), параметр вырождения может достигать больших значений.

Если число „свободных“ электронов в металле порядка числа атомов, что, например, безусловно правдоподобно для металлов группы меди и щелочных, концентрация электронного газа имеет величину порядка 10^{22} — 10^{23} . Для серебра, например,

$$n = 5,9 \cdot 10^{22}.$$

Тогда из (137) (взяв $g=2$, вследствие двух возможных ориентаций спина), при $T=300^\circ\text{K}$ (комнатная температура), параметр вырождения D равен:

$$D = 2330.$$

Следовательно, D при этих условиях велико в сравнении с единицей; электронный газ сильно вырожден.

Для вырожденного (одноатомного) газа молекулярная теплоемкость имеет не классическое значение ($c_v = \frac{3}{2}k$), а меньшее. При сильном вырождении, согласно (136):

$$c_v = \frac{d\bar{L}}{dT} = \frac{2^{1/2} \pi^{3/2}}{3^{3/2}} \frac{m g^{3/2} k^2 T}{h^2 n^{1/2}} + \dots \quad (138)$$

При абсолютном нуле она, в согласии с принципом Нернста, равна нулю и, в первом приближении, возрастает пропорционально температуре. Для электронного газа, вследствие малости массы электрона, множитель пропорциональности в (138) очень мал. Кроме того, поскольку плотность электронов металла n очень велика, составляющей теплоемкости металла, обязанной свободным электронам, и при обычных температурах можно пренебречь. Для серебра, например, c_p составляет только 1/60 классического значения $3,2 k$ на электрон. Эти явления вырождения являются, следовательно, причиной того, что электроны в металле не вносят в удельную теплоемкость доли, соответствующей закону равномерного распределения.

С помощью принципа Нернста вычислим энтропию нашего вырожденного газа. Допустим, что газ нагревается при постоянном объеме от абсолютного нуля до температуры T . Тогда, так как для $T=0$ энтропия, согласно принципу Нернста, равна нулю, энтропия для температуры T равна

$$S = N \int_0^T \frac{dL}{T}.$$

С учетом (124), (129) и (131), отсюда получаем:

$$S = \frac{3}{2} Nk \int_0^{\Theta} \frac{dR(\Theta)}{\Theta} = Nk \left\{ \frac{5}{2} \frac{F(A)}{G(A)} + \log A \right\}. \quad (139)$$

Значение A берется из (121).

В предельном случае исчезающего вырождения ($A \gg 1$), согласно (126), в первом приближении:

$$F(A) = G(A) = \frac{1}{A},$$

так что из (121) получается выражение для A :

$$A = \frac{gV (2mkT)^{3/2}}{N \hbar^3},$$

и по (139) энтропия равна:

$$S = Nk \left\{ \frac{3}{2} \log T - \log \frac{N}{V} + \log \frac{(2\pi mk)^{3/2} g e^{5/2}}{h^3} \right\},$$

что совпадает с выражением (67).

20. Свойства сильно вырожденного газа

Имея в виду теорию металлов, в этом разделе мы исследуем свойства сильно вырожденного газа, подчиняющегося статистике Ферми.

Мы видели, что давление и кинетическая энергия при низких температурах стремятся не к нулю, а к конечному предельному значению. Это можно представить себе наглядно следующим образом. Если в объеме V находится вначале только одна частица, то при абсолютном нуле она будет находиться в самом низком квантовом состоянии поступательного движения. Вторая появляющаяся частица, согласно принципу Паули, может занять только следующее, более высокое, состояние движения. По той же причине третья частица может занять при абсолютном нуле только третье состояние, а N -я частица только N -е состояние. Когда появляются новые частицы, занимают все более и более высокие состояния, и средняя кинетическая энергия вырожденного газа растет с ростом плотности. А благодаря ударам о стенки газ поэтому оказывает отличное от нуля давление.

При абсолютном нуле каждая молекула находится в наиболее низком возможном состоянии. Поэтому в газе с N частицами все состояния, от состояния с нулевой кинетической энергией до N -го, заполнены, а все состояния с более высокой энергией — свободны.

Сделаем это наглядным с помощью модели в пространстве импульсов. Ячейки пространства импульсов имеют объем $\frac{h^3}{V}$. Если основное состояние наших частиц g -кратно вырождено, каждой ячейке соответствует g состояний.

Плотность состояний (число на единицу объема пространства импульсов) поэтому равна:

$$\rho = \frac{gV}{h^3}. \quad (140)$$

При абсолютном нуле эти состояния поступательного движения занимаются в порядке возрастания их кинетической энергии. N частиц распределяются, следовательно, в пространстве импульсов равномерно с плотностью ρ внутри шара с центром в нулевой точке, содержащего как раз N состояний. Радиус p_{\max} этого шара в точности равен наибольшей величине импульса нашей частицы. Чтобы вычислить p_{\max} , нужно учесть, что шар объема $\frac{4\pi}{3} p_{\max}^3$, согласно (140), содержит

$$\frac{4\pi}{3} \frac{Vg}{h^3} p_{\max}^3 = N \quad (141)$$

состояний. Решение относительно p_{\max} дает:

$$p_{\max} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \frac{h}{g^{1/3}} \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3},$$

а отсюда:

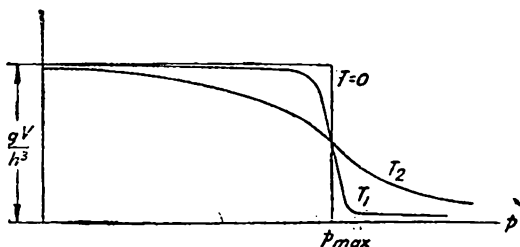
$$v_{\max} = \frac{p_{\max}}{m} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \frac{h}{mg^{1/3}} \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} \quad (142)$$

p_{\max} и v_{\max} зависят, естественно, от $\frac{N}{V}$, т. е. от концентрации частиц. В случае, например, серебра максимальная скорость свободных электронов при абсолютном нуле равна

$$v_{\max} = 1,39 \cdot 10^8 \text{ см/сек} = 5,5 \text{ eV}.$$

На фиг. 55 этот закон распределения скоростей для различных температур нанесен графически. По оси абсцисс отложена величина импульса p , по оси ординат — плотность заполнения в пространстве импульсов, которая, конечно, никогда не может быть больше ρ . Для $T=0$ эта плотность, как мы видели, постоянна и равна ρ , вплоть до значения p_{\max} , где она внезапно падает до нуля. Это распределение изо-

бражено на фиг. 55 прямоугольником. При несколько более высокой температуре T , это спадание распределения при p_{\max} происходит более плавно, так как некоторые частицы переходят в более высокие состояния. При дальнейшем повышении температуры, число таких частиц возрастает, так что функция распределения получает вид, обозначенный на фиг. 55 индексом T_2 . Наконец, при очень высоких температурах функция распределения переходит в классическое максвелловское распределение.



Фиг. 55. Плотность заполнения $\rho = gV/h^3$ пространства импульсов в зависимости от импульса p для вырожденного газа при различных температурах.

Интересно рассмотреть поведение нашего газа при $T=0$ (т. е. при полном вырождении) в том случае, когда на частицы действует внешняя сила. Сила описывается меняющимся в пространстве потенциалом U . Тогда, согласно статистике Больцмана, в областях меньшего потенциала возникло бы уплотнение газа, причем такое, что плотность всюду была бы пропорциональна $e^{-U/kT}$. Исследуем, как будет выглядеть этот закон для полностью вырожденного газа.

Формула (142) дает наибольшую величину импульса p_{\max} для полностью вырожденного газа в зависимости от плотности $n = \frac{N}{V}$. Наибольшее значение кинетической энергии получается отсюда равным:

$$L_{\max} = \frac{p_{\max}^2}{2m} = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{mg^{2/3}} n^{2/3}.$$

Наибольшее значение w полной энергии частицы в точке с плотностью n равно сумме кинетической энергии L_{\max} и потенциальной энергии U :

$$w = U + \frac{1}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{mg^{2/3}} n^{2/3}. \quad (143)$$

Если существует равновесие, w должно иметь одинаковое значение во всех точках. Из (143) следует соотношение, определяющее искомое распределение плотности:

$$n = \frac{2^{1/3} \pi g m^{3/2}}{3h^3} (w - U)^{3/2}. \quad (144)$$

Значение постоянной w определяется из условия, что полное число молекул должно быть равно N :

$$\int n d\tau = N, \quad (145)$$

причем интеграл распространяется на весь объем газа. Формула (144) справедлива только для областей, в которых $(w - U) > 0$. Для $(w - U) < 0$ выражения для n было бы мнимым, а кинетическая энергия соответствующих частиц — отрицательна. Так как это невозможно, то в этом случае $n = 0$.

21. Статистическое распределение электронов в атоме

Простое применение этих соображений независимо друг от друга нашли Томас и Ферми при исследовании распределения электронов внутри атомов.

В случае атомов с многими электронами можно, по крайней мере в первом приближении, вместо исследования движения отдельных электронов рассматривать электронную оболочку как газовое облако, образованное электронами. Это облако связано с ядром электростатическими силами. При обычных температурах этот электронный газ практически полностью вырожден. Оценка порядка величины параметра вырождения (137) приводит всегда к очень большим значениям. Мы можем поэтому распространить на это элек-

тронное облако соображения предыдущего раздела. Вычислим с их помощью плотность электронного облака как функцию расстояния от ядра.

Электрический потенциал (положительного заряда ядра и электронного заряда) обозначим через $V(r)$. Электрон с зарядом $-e$ имеет в этом поле потенциальную энергию $U = -eV$. Так как для электронов $g = 2$, из (144) следует

$$n = \frac{2^{1/2} \pi m^{3/2} e^{5/2}}{3\hbar^3} V^{3/2}. \quad (146)$$

Здесь постоянная w объединена с произвольной постоянной электрического потенциала.

Уравнение Пуассона, после подстановки плотности заряда $-en$, запишется в виде:

$$\Delta V = \frac{d^2 V}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dV}{dr} = 4\pi en. \quad (147)$$

Следовательно, потенциал V удовлетворяет дифференциальному уравнению:

$$\frac{d^2 V}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dV}{dr} = \frac{2^{13/2} \pi^2 m^{3/2} e^{5/2}}{3\hbar^3} V^{3/2}. \quad (148)$$

Вблизи ядра с зарядом Ze (Z — порядковый номер), где отсутствует экранирующее действие электронного облака, V должно приближаться к граничному значению $Z \frac{e}{r}$. Отсюда получается граничное условие:

$$\lim_{r \rightarrow 0} r \cdot V = eZ. \quad (149)$$

Вторым дополнительным условием является то, что полное число электронов, т. е. объемный интеграл электронной плотности, равно Z :

$$Z = \int n d\tau = \frac{2^{13/2} \pi^2 m^{3/2} e^{5/2}}{3\hbar^3} \int_0^\infty V^{3/2} r^2 dr. \quad (150)$$

Потенциал, определяемый (148) с граничными условиями (149) и (150), вычисляется с помощью двух подстановок:

$$x = \frac{r}{\mu}; \quad \varphi = \frac{xV}{\gamma}, \quad (151)$$

где

$$\mu = \frac{3^{1/2} \hbar^2}{2^{1/2} \pi^{1/2} m e^2 Z^{1/2}}; \quad \gamma = \frac{2^{1/2} \pi^{1/2} m e^3 Z^{1/2}}{3^{1/2} \hbar^2}. \quad (152)$$

Уравнение (148) переходит в новое дифференциальное уравнение

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = \frac{\varphi^{3/2}}{Vx}. \quad (153)$$

Граничные условия (149) и (150) с помощью этих подстановок преобразуются в

$$\varphi(0) = 1$$

и

$$\int_0^\infty \varphi^{3/2} Vx dx = 1. \quad (154)$$

Можно легко показать, что это условие тождественно условию

$$\varphi(\infty) = 0. \quad (155)$$

Дифференциальное уравнение (153) с граничными условиями (154) и (155) полностью определяет функцию $\varphi(x)$. Она может быть численно определена. Соответствующие значения приведены в табл. 3.

Таким образом, наша задача решена. Электрический потенциал на расстоянии r от ядра равен:

$$V = \frac{Ze}{r} \varphi\left(\frac{r}{\mu}\right). \quad (156)$$

Плотность электронов по (146) оказывается равной:

$$n = \frac{2^{1/2} \pi m^{3/2} Z^{3/2} e^3}{3 \hbar^3} \frac{1}{r^{3/2}} \varphi^{3/2}\left(\frac{r}{\mu}\right). \quad (157)$$

Таблица 3

Численные значения функций $\varphi(x)$

x	$\varphi(x)$	x	$\varphi(x)$	x	$\varphi(x)$	x	$\varphi(x)$
0,00	1,000	0,8	0,485	8	0,037	38	0,0013
0,01	0,985	0,9	0,453	9	0,029	40	0,0011
0,02	0,972	1,0	0,425	10	0,024	45	0,00079
0,03	0,959	1,2	0,375	12	0,017	50	0,00061
0,04	0,947	1,4	0,333	14	0,012	55	0,00049
0,05	0,935	1,6	0,297	16	0,0093	60	0,00039
0,10	0,882	1,8	0,268	18	0,0072	65	0,00031
0,15	0,836	2,0	0,244	20	0,0056	70	0,00026
0,20	0,793	2,5	0,194	22	0,0045	75	0,00022
0,25	0,758	3,0	0,157	24	0,0037	80	0,00018
0,30	0,721	3,5	0,130	26	0,0031	85	0,00015
0,35	0,691	4,0	0,108	28	0,0026	90	0,00012
0,40	0,660	4,5	0,093	30	0,0022	95	0,00011
0,5	0,607	5,0	0,079	32	0,0019	100	0,00010
0,6	0,562	6	0,059	34	0,0017		
0,7	0,521	7	0,046	36	0,0015		

Итак, V и n определяются одной и той же функцией, одинаковой для всех атомов, независимо от порядкового номера.

Метод статистического потенциала нашел широкое применение при расчете различных свойств атома. В первую очередь, следует отметить расчет оптических и рентгеновских термов, исследование образования групп в периодической системе и т. п. Вследствие своей статистической природы этот метод особенно пригоден для представления атомных свойств, меняющихся непрерывно с атомным номером. Свойства, меняющиеся с атомным номером скачкообразно, этим методом передаются хуже.

ОГЛАВЛЕНИЕ

От редакции	4
-----------------------	---

Часть I. Молекулы

Глава I. химическая связь

1. Полярные и гомеоплярные молекулы	5
2. Полярная связь	6
3. Гомеоплярное соединение. Молекула водорода	9
4. Распространение на другие молекулы	15
5. Силы притяжения Ван-дер-Ваальса	17

Глава II. СПЕКТРЫ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

6. Общая схема термов молекулы	20
7. Правила отбора для J и ν	26
8. Вращательно-колебательные полосы	27
9. Электронные полосы	32
10. Ангармоничность колебаний и диссоциация . . .	38
11. Предиссоциация	41
12. Отклонения от свойств жесткого ротатора . . .	42
13. Электронные термы	43
14. Квантовомеханическое исследование электронных термов	44
15. Влияние спина	46
16. Молекулы с несколькими валентными электро- нами	50
17. Случай связи по Гунду	51
18. Λ -удвоение	54
19. Сопоставление молекулярных термов с атомными термами	55
20. Четные и нечетные термы	62
21. Симметричные и антисимметричные термы . . .	67

22. Спин ядра	69
23. Чередование интенсивности	72
24. Пара- и орто-водород	74
25. Изотопические эффекты в полосатых спектрах .	76
26. Эффекты Зеемана и Штарка в полосатых спектрах	78
27. Флуоресценция двухатомных молекул	82
28. Эффект Рамана у двухатомных молекул	83

Глава III. ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

29. Теплоемкость	87
30. Распределение интенсивностей в полосах	91
31. Постоянная энтропии	93

Глава IV. МНОГОАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

32. Структура многоатомных молекул	97
33. Рассеяние молекулами рентгеновских лучей . .	98
34. Электрическая поляризуемость молекул	100
35. Электрический момент молекул	103
36. Вращательные термы многоатомных молекул . .	105
37. Колебания многоатомных молекул	107
38. Инфракрасные спектры многоатомных молекул .	112
39. Раман-эффект многоатомных молекул	115
40. Правила отбора в колебательном эффекте Рамана	119
41. Особенности колебательных термов многоатомных молекул	121

Часть II. Кристаллы

Глава I. ГЕОМЕТРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

1. Простые и сложные решетки	125
2. Симметрия решеток	128
3. Определение структуры кристаллической решетки	131
4. Определение структуры для сложных решеток .	133
5. Примеры кристаллической структуры	137

Глава II. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

6. Теплоемкость кристалла	140
7. Теория теплоемкости Дебая	143
8. Упругие свойства одномерной решетки	147
9. Колебания простых и сложных решеток	151
10. Инфракрасные частоты и остаточные лучи	155
11. Раман-эффект в кристаллах	157
12. Тепловое расширение и теплопроводность кристаллов	160
13. Ионная решетка	165
14. Электростатическая энергия ионной решетки	169
15. Силы отталкивания. Сравнение с экспериментом	173
16. Распространение электромагнитных волн в кристаллах	177
17. Поглощение света в кристаллах	179

Часть III. Статистика и квантовая теория

Глава I. СТАТИСТИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ КВАНТОВЫХ СОСТОЯНИЙ

1. Обобщение принципа Больцмана	185
2. Тепловое равновесие и вероятность заполнения квантовых состояний атома или молекулы	189
3. Антистоксовы линии флуоресценции и рамановские линии	193
4. Средняя энергия осциллятора	194
5. Спектр черного тела	196
6. Формула Планка	201
7. Статистическое равновесие между атомами и излучением полости	205
8. Квантовая теория парамагнитного газа	208
9. Статистическое толкование термодинамических величин	212
10. Принцип Нернста	214

Глава II. КВАНТОВАЯ СТАТИСТИКА ГАЗА

11. Фазовое пространство идеального газа	218
12. Постоянная энтропии	222

ОГЛАВЛЕНИЕ

13. Тепловое ионизационное равновесие и тепловая электронная эмиссия	227
14. Новая статистика	232
15. Статистика Бозе-Эйнштейна	237
16. Эйнштейновское вырождение газа	241
17. Бозевский газ световых квантов	244
18. Статистика Ферми	246
19. Статистические свойства газа Ферми	250
20. Свойства сильно вырожденного газа	256
21. Статистическое распределение электронов в атоме	259

Редактор К. Гуров
Технический редактор Б. Корнилов
Корректор Б. Ерусалимский

*

Сдано в производство 23/VII 1947 г.

Подписано к печати 15/X 1947 г.

А 10393, Объем 16¼ п. л. Уч.-издат. л. 14

Формат 82×108¹/₃₂ Издат. № 2/89.

Цена 15 р. 50 к.

*

Отпечатано с матриц 1-й Образцовой тип. ОГИЗа
в типографии Госинолздата
Москва Ново-Алексеевская, 52
Зак. 355

ОПЕЧАТКИ

<i>Стр.</i>	<i>Строка</i>	<i>Следует читать</i>
12	8 снизу	член $2W$
39	формула (29)	$W_{\text{дис}} = \hbar c \frac{a^2}{4b}.$
81	6 сверху	$\Lambda \frac{eh}{4\pi mc}$
82	15 сверху	света.
107	формула (69)	$W_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2} \left[\frac{1}{I_x} J(J+1) + \left(\frac{1}{I_z} - \frac{1}{I_x} \right) \Omega^2 \right].$
174	формула (68)	$E = N \left[-\frac{\beta e^2}{a(1-\varepsilon)} + \frac{A}{a^n(1-\varepsilon)^n} \right].$
225	формула (65)	$\frac{n}{V} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot e^{-w/kT}$