

Национальный исследовательский университет
Высшая Школа Экономики

курс-майнор 2018-2019 уч.года
«Введение в квантовую физику»

В.Н.Глазков

Лекция 10

Атом и молекула в квантовой физике

Оглавление

Напоминание об изученном.....	4
Модель Бора атома водорода.....	4
Момент импульса и правила квантования момента импульса.....	4
Квантовое решение задачи об атоме водорода.....	5
Квантовая задача двух тел, эффективная масса.....	5
Стационарное уравнение Шредингера для водородоподобного атома.....	6
Вид волновых функций	8
Структура периодической таблицы элементов.....	9
Необычные «атомы».....	11
Двухатомные молекулы.....	13
Колебательные степени свободы.....	13
Вращательные степени свободы.....	16

Список литературы

- 1: Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. , Курс теоретической физики т.3: Квантовая механика,
- 2: wikipedia.org, Atomic orbitals, , http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_orbital
- 3: N.Zurlo, M.Amoretti, C.Amsler, G.Bonomi, C.Carraro, C.L.Cesar, M.Charlton, M.Doser, A.Fontana, R.Funakoshi, P.Genova, R.S.Hayano, L.V.Jorgensen, A.Kellerbauer, V.Lagomarsino, R.Landua, E.Lodi Rizzini, M.Macri', N.Madsen, G.Manuzio, D.Mitchard, P.Montagna, L.G.Posada, H.Pruys, C.Regenfus, A.Rotondi, G.Testera, D.P.Van der Werf, A.Variola, L.Venturelli, Y.Yamazaki, Production of Slow Protonium in Vacuum, *Hyperfine Interact.*, 172, 97 (2006)
- 4: wikipedia.org, Protonium, 2017, <https://en.wikipedia.org/wiki/Protonium>
- 5: wikipedia.org, Antihydrogen, 2017, <https://en.wikipedia.org/wiki/Antihydrogen>
- 6: wikipedia.org, Positronium, 2017, <https://en.wikipedia.org/wiki/Positronium>
- 7: wikipedia.org, Muonium, 2017, <https://en.wikipedia.org/wiki/Muonium>
- 8: wikipedia.org, Exotic atom, 2017, https://en.wikipedia.org/wiki/Exotic_atom
- 9: R.E.Cornish and E.D.Eastman, The specific heat of hydrogen gas at low temperatures..., ”, *J.Am.Chem.Soc.* , 50, 627 (1928)

Напоминание об изученном

Модель Бора атома водорода

Мы уже ранее рассматривали вопрос об устройстве атома: мы рассмотрели различные экспериментальные факты, позволившие нам «увидеть» атом, а также в рамках полуклассического подхода получили результаты модели Бора. В рамках этого подхода устойчивым орбитам электрона в атоме соответствуют те, где на длине орбиты укладывается целое число волн де Бройля:

$$2\pi r_n = n\lambda = \frac{nh}{p_n}$$

$$\frac{p_n^2}{m r_n} = k \frac{e^2}{r_n^2},$$

откуда $r_n = \frac{(n\hbar)^2}{k m e^2}$, $p_n = \frac{k m e^2}{n\hbar}$, $E_n = \frac{p_n^2}{2m} - k \frac{e^2}{r_n} = -\frac{1}{2} \frac{k m e^4}{\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -Ry \frac{1}{n^2}$, где характерная энергия $Ry = 13.6 \text{ эВ}$, а характерная длина (называемая боровским радиусом) $r = \frac{\hbar^2}{k m e^2} \approx 0.5 \text{ \AA}$.

Эта модель оказалась способной описать спектральные серии водорода, однако эта модель явно является некорректной: говорить про стоячую волну де Бройля корректно только если длина волны де Бройля много меньше длины классической траектории. То есть, в случае атома водорода, только для $n \gg 1$.

Для $n=1$ (для основного состояния) неопределенности координаты и импульса в атоме водорода оказываются порядка среднеквадратичных значений импульса и координаты — так что понятие классической траектории теряет смысл.

Поэтому первой задачей этой лекции является рассмотреть более строго задачу о водородоподобном атоме, пользуясь формализмом волновой функции и уравнения Шредингера. Мы не преследуем цель строгого решения этих уравнений, но при этом мы получим некоторые результаты о возможных электронных состояниях в атоме водорода. Это, в частности, позволит понять более строго некоторые известные ещё из школьной химии «мнемонические правила» об устройстве атомных оболочек, а также понять, что структура таблицы Менделеева чётко связана с правилами квантовой физики.

Момент импульса и правила квантования момента импульса

Момент импульса $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ является сохраняющейся величиной в замкнутой системе. Однако в квантовой механике из-за соотношений неопределенности Гейзенберга все три проекции момента импульса никогда не могут быть определены. Оказывается, что можно подобрать одновременно такие функции, которые одновременно будут собственными функциями операторов \hat{l}_z и \hat{l}^2 (обезразмеренных проекции момента импульса на выбранную ось и квадрата момента импульса). При этом верны

следующие правила:

- существует орбитальное квантовое число l , являющееся целым числом (может являться полуцелым числом для спина и полного механического момента), и равное максимальной проекции орбитального момента на выбранную ось;
- возможные проекции орбитального момента на выбранную ось пробегают значения от l до $-l$ с шагом 1 (всего $(2l+1)$ значение), эта проекция является ещё одним квантовым числом l_z ;
- значение квадрата орбитального момента равно $l(l+1)$ (при этом $l(l+1) > l^2$, что соответствует тому, что в полном соответствии с соотношениями неопределенности, одновременно с точно определенной проекцией на ось Z есть среднеквадратичное значение других проекций момента импульса).

Квантовое решение задачи об атоме водорода

Квантовая задача двух тел, эффективная масса

Во-первых, отметим, что задача вращения электрона вокруг ядра (а также задача о колебаниях двухатомной молекулы, которую мы рассмотрим позднее) — это задача двух частиц. С аналогичной ситуацией мы сталкиваемся при выводе классических законов небесной механики — и в случае классической механики ответ известен: задачу двух тел можно свести к задаче о движении одного тела с массой равной т.н. эффективной массе

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \text{ в поле тяготеющего центра.}$$

Напомним этот вывод для задачи небесной механики. Пусть есть два тела массой m_1 и m_2 на расстоянии r друг от друга. Они будут вращаться вокруг общего центра масс с угловой скоростью ω , радиусы орбит $r_{1,2} = \frac{m_{2,1}}{m_1 + m_2} r$ (индексы массы в числителе и радиуса отличаются, для тела с меньшей массой радиус орбиты больше). Уравнения динамики:

$$m_1 \omega^2 r_1 = G \frac{m_1 m_2}{r^2}$$

$$m_2 \omega^2 r_2 = G \frac{m_1 m_2}{r^2}$$

Подставляя r_1 в первое уравнение получим

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \omega^2 r = G \frac{m_1 m_2}{r^2}$$

$$\mu \omega^2 r = G \frac{m_1 m_2}{r^2}$$

последнее уравнение совпадает с уравнением для движения тела с эффективной массой μ вокруг неподвижного тяготеющего центра, создающего ту же силу, что действует на

реальные тела.

При квантовом описании гамильтониан будет зависеть от координат двух частиц:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_2} + U(r_1 - r_2) = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m_2} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + U(x_1 - x_2) \quad ,$$

здесь второе равенство написано для простого одномерного случая. Аналогично классической задаче можно перейти от координат отдельных частиц к координатам центра масс $X_0 = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2}$ и относительной координате $x = x_1 - x_2$.

По общим правилам смены переменной дифференцирования:

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial}{\partial X_0} \times \frac{\partial X_0}{\partial x_1} + \frac{\partial}{\partial x} \times \frac{\partial x}{\partial x_1} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{\partial}{\partial X_0} + \frac{\partial}{\partial x} \quad ,$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} = \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X_0^2} + 2 \frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{\partial^2}{\partial X_0 \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

аналогично

$$\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} = \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X_0^2} - 2 \frac{m_2}{m_1 + m_2} \frac{\partial^2}{\partial X_0 \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad .$$

После подстановки можно заметить, что для гамильтониана получим

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2(m_1 + m_2)} \frac{\partial^2}{\partial X_0^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x) \quad .$$

Тогда если искать решение в виде произведения $\Psi(X_0, x) = \phi(X_0) \xi(x)$, то получим два независимых уравнения: свободного движения центра масс и движения частицы с массой μ в потенциале $U(x)$.

Стационарное уравнение Шредингера для водородоподобного атома

Сразу оговоримся, что мы не планируем строго решить эту квантовую задачу — наша цель заключается в том, чтобы попытаться увидеть какие возникают квантовые числа атома водорода. Как было показано выше, задачу двух тел можно свести к задаче л движения тела с эффективной массой — поэтому далее под m подразумевается именно эффективная масса системы.

Уравнение Шредингера:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - k \frac{e^2}{r} \right] \psi = E \psi \quad ,$$

однако в силу симметричности потенциала логично искать решение не в декартовых («прямоугольных») координатах, а в сферических¹ координатах. Задача о замене переменных

¹ В сферических координатах координаты частицы описываются радиусом r и полярным и азимутальным

в дифференциальном операторе решена в справочниках и учебниках (например, [1]), результатом будет:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} \left(\sin \Theta \frac{\partial \psi}{\partial \Theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \Theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E + k \frac{e^2}{r} \right] \psi = 0 .$$

Оказывается, что выражение с производными по углам совпадает с точностью до знака с оператором \hat{l}^2 (оператором безразмерного квадрата орбитального момента импульса электрона), так что уравнение принимает вид:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2} \hat{l}^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E + k \frac{e^2}{r} \right] \psi = 0 .$$

Решение надо искать в виде $\psi(r, \Theta, \phi) = R(r) \times f(\Theta, \phi)$, причём угловая зависимость должна быть собственной функцией оператора квадрата импульса. Такая функция известна — это те самые собственные функции момента импульса, правила квантования которых обсуждались на прошлой лекции.

В результате мы получаем уравнение только на радиальную часть волновой функции

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E + k \frac{e^2}{r} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0 .$$

Дальнейшее решение для нас интереса не представляет. В принципе, из этого уравнения следует, что значение энергии стационарного состояния может зависеть от орбитального квантового числа l , но точно не зависит от проекции момента l_z . При точном решении оказывается, что энергии всех состояний в атоме водорода могут быть описаны одним-единственным *главным квантовым числом* n : $E_n = -Ry \frac{1}{n^2}$, формула по счастливому стечению обстоятельств совпадающая с результатом полуклассической модели Бора.

Также можно заметить, что «обычная» кулоновская энергия $k \frac{e^2}{r}$ и «центробежная»

энергия $\frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2}$ входят в уравнение с разными знаками, то есть конкурируют. Поэтому

может оказаться, что при достаточно больших значениях орбитального квантового числа l у этого уравнения не окажется решений с $E < 0$, соответствующих *связанным состояниям*. Строгий анализ показывает, что возможные значения орбитального квантового числа оказываются связаны с главным квантовым числом соотношением $l \leq (n-1)$.

углами Θ и ϕ : $z = r \cos \Theta$, $x = r \sin \Theta \cos \phi$ и $y = r \sin \Theta \sin \phi$

Вид волновых функций

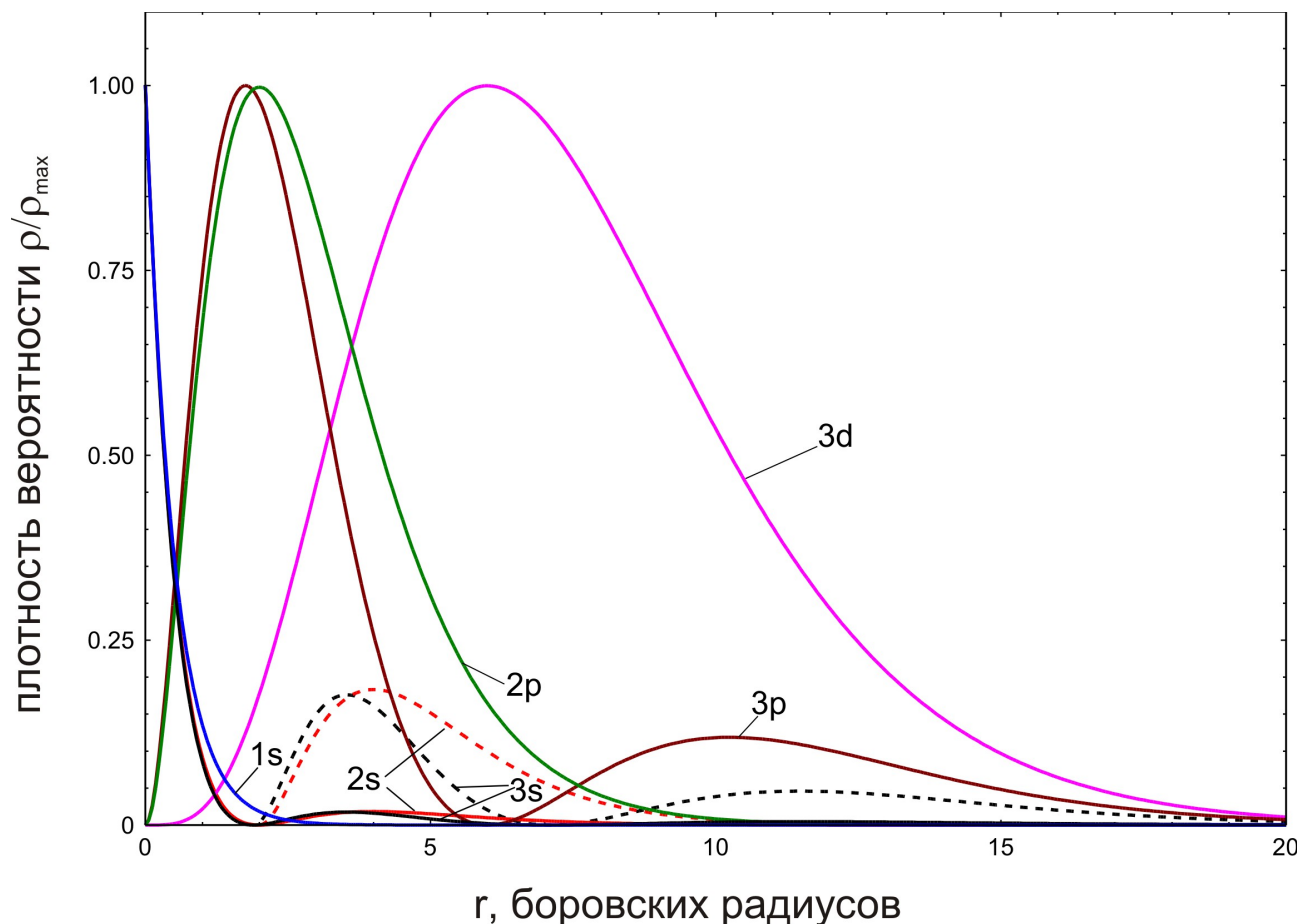


Рисунок 1: Зависимость плотности вероятности обнаружения электрона от расстояния до ядра в водородоподобном атоме для разных электронных состояний. Плотность вероятности на рисунке нормирована на максимальное для данного состояния значение для наглядности. Для анизотропных p и d состояний подразумевается удаление от центра по произвольному зафиксированному радиусу. Пунктирными кривыми показаны десятикратно увеличенные фрагменты графиков для $2s$ (красный) и $3s$ (чёрный) состояний. Вычисление по формулам из [1].

Радиальная часть волновой функции электрона в атоме водорода, описывающая зависимость вероятности обнаружить электрон в какой-то точке от расстояния до ядра может быть найдена для разных значений орбитального квантового числа l и для разных значений главного квантового числа. По традиции орбитальное квантовое число обозначают буквами s , p , d , f , соответствующим значениям $l=0,1,2,3\dots$. Тогда обозначение электронного состояния может быть записано в виде цифро-буквенной комбинации $1s$ ($n=1$, $l=0$), $2p$ ($n=2$, $l=1$), $4f$ ($n=4$, $l=3$) итд. Графики квадрата модуля радиальной части волновой функции показаны на рисунке 1.

Видно, что у электрона нет строгой «орбиты», плотность вероятности распределена на расстоянии в несколько (до десятка) боровских радиусов. Причём для некоторых состояний у плотности вероятности есть несколько максимумов: «орбита» электрона становится похожей на какую-то слоистую структуру, а для электронов в s -состоянии (в том числе для основного

состояния $1s$) плотность вероятности максимальна² при $r=0$.

Угловая часть волновой функции $f(\Theta, \phi)$ зависит от орбитального квантового числа и от проекции момента. Рисунки схематически изображенной полной волновой функции показаны на рисунке 2 [2]. Эти рисунки условны — как видно из рисунка 1 волновая функция электрона не имеет четкой границы в пространстве. Эти рисунки иллюстрируют чуть подробнее (и, надеемся, чуть понятнее после этого рассказа) знакомые со школьной химии утверждения, что «р-орбиталь похожа на восьмёрку»: теперь мы понимаем, что под этими словами подразумевается, что в р-состоянии (с орбитальным квантовым числом $l=1$) пространственное распределение электронной плотности таково, что поверхность максимума плотности вероятности напоминает «восьмёрку». Причём формальная квантовая теория в принципе позволяет полностью рассчитать это распределение электронной плотности.

	$s (l=0)$	$p (l=1)$			$d (l=2)$				$f (l=3)$							
	$m=0$	$m=0$	$m=\pm 1$		$m=0$	$m=\pm 1$		$m=\pm 2$		$m=0$	$m=\pm 1$		$m=\pm 2$		$m=\pm 3$	
	s	p_z	p_x	p_y	d_{z^2}	d_{xz}	d_{yz}	d_{xy}	$d_{x^2-y^2}$	f_{z^3}	f_{xz^2}	f_{yz^2}	f_{xyz}	$f_z(x^2-y^2)$	$f_x(x^2-3y^2)$	$f_y(3x^2-y^2)$
$n=1$	·															
$n=2$	·															
$n=3$	·															
$n=4$																
$n=5$									
$n=6$				
$n=7$	

Рисунок 2: Схематическое изображение пространственной симметрии волновых функций электрона в водородоподобном атоме. Цвет показывает знак волновой функции. С сайта [2].

Также теперь мы можем строго интерпретировать принятый в той же школьной химии язык «клеточек и стрелочек» для обозначения электронных конфигураций. Мы теперь понимаем, что стрелочка символизирует проекцию спина электрона, а количество клеточек соответствует возможным проекциям орбитального момента (три клеточки для р-состояния, одна клеточка для s-состояния и т.д.).

Структура периодической таблицы элементов

Как мы уже неоднократно отмечали, сохраняющиеся величины играют важную роль в квантовой физике. В частности, задание достаточно полного набора сохраняющихся величин полностью и однозначно характеризует состояние квантовомеханической системы. Для движения электрона вокруг ядра водородоподобного атома выполняются законы сохранения энергии и момента импульса. Поэтому состояние электрона характеризуется его энергией

2 Однако при этом необходимо отметить, что вероятность обнаружить электрон в интервале dr для сферически симметричных s-состояний будет получаться из изображенной на рисунке 1 плотности вероятности домножением на объём шарового слоя $4\pi r^2 dr$. В результате эта вероятность будет равна нулю при $r=0$ и будет иметь максимум на расстоянии порядка боровского радиуса.

(главное квантовое число n , введённое нами при классификации уровней в атоме водорода), его орбитальным моментом импульса L , проекцией орбитального момента импульса L_z и проекцией спинового момента импульса электрона S_z на некоторую ось z (сам спин электрона неизменен и равен, в единицах постоянной Планка, $1/2$). Напомним, что электрон подчиняется статистике Ферми-Дирака, два электрона не могут занимать одно состояние (то есть не могут описываться полностью совпадающим набором квантовых чисел).

А теперь возьмём ядро с произвольным зарядом $+Ze$ и начнём по одному добавлять электроны, стараясь создать конфигурацию с наименьшей энергией. Первый электрон, конечно, занимает состояние с самой низкой энергией и $n=1$. Получили атом типа атома водорода (пока ничего нового).

Добавляем теперь второй электрон. Второй электрон не может занять то же состояние, что и первый, из-за запрета Паули. Сколько всего состояний с $n=1$? Возможные значения орбитального квантового числа $L \leq n-1=0$ – то есть орбитальный момент равен нулю, первое энергетическое состояние электрона сферически симметрично. Проекция момента при $L=0$ принимает единственное значение $L_z=0$, так что квантовые числа орбитального момента и его проекции не добавляют нам свободы для создания нового состояния. А вот по проекции спина есть два варианта $S_z=+1/2$ и $S_z=-1/2$ (в единицах постоянной Планка \hbar). Таким образом для второго электрона найдётся место на уровне с $n=1$. Получим атом гелия с двумя электронами на сферической $1s$ -оболочке. При этом больше состояний с главным квантовым числом $n=1$ нет и последующие электроны должны будут занимать состояния с $n=2$ и так далее.

Добавляем третий электрон. С третьего электрона начинается заполнение уровня с $n=2$. На уровне с $n=2$ для орбитального квантового числа L получаем условие $L \leq n-1=1$. То есть возможны сферически симметричные состояния электронов с $L=0$ и несимметричные состояния с $L=1$. Причём в состоянии с $L=1$ возможно три значения проекции момента импульса: $L_z=\{-1,0,1\}$. И наконец, каждое из этих состояний делится ещё на два, в зависимости от проекции спина электрона. Итого, с $n=2$ возможно $2+3 \cdot 2=8$ электронных состояний, из них два — это симметричные s -состояния, а шесть — несимметричные p -состояния³. Порядок заполнения этих состояний определяются уже энергией взаимодействия электронов между собой, в модели атома водорода все они имеют одну энергию. С учётом взаимодействия, энергия $2s$ состояний оказывается ниже энергии $2p$ состояний. Таким образом, добавляя третий, четвёртый и так далее до десятого электрон мы получим электронные конфигурации восьми атомов второго периода с лития до неона.

При дальнейшем добавлении электронов начнут заполняться оболочки с $n=3$. Повторяя наши рассуждения можно показать, что для $n=3$ возможны следующие состояния:

- два сферически симметричных $3s$ состояния.
- шесть несимметричных $3p$ состояний с $L=1$
- десять несимметричных $3d$ состояний с $L=2$.

Из-за эффектов взаимодействия электронов энергия $3d$ состояния оказывается выше чем

³ По сложившейся традиции для обозначения уровней электрона в атоме используют латинские буквы, соответствующие значению орбитального квантового числа в этом состоянии. Значениям $L=0,1,2,3,4$ отвечают обозначения s, p, d, f , соответственно.

энергия 4s состояния. Поэтому в третьем периоде таблицы Менделеева также 8 элементов: с натрия по аргон.

Дальнейшее увеличение числа электронов приводит к состояниям с главным квантовым числом $n=4$ и открывает четвёртый период таблицы Менделеева. Опять повторяя наши рассуждения мы можем указать количество состояний с различными значениями орбитального квантового числа:

- $L=0$, два 4s электрона
- $L=1$, шесть 4p электронов
- $L=2$, десять 4d электронов
- $L=3$, четырнадцать 4f электронов

Как и в предыдущем случае, порядок заполнения уровней энергии определяется поправками, связанными с взаимодействием. 3d уровни оказываются расположенными по энергии между 4s и 4p уровнями. Причём в некоторых случаях заполнение уже происходит непоследовательно: ${}_{21}\text{Sc}(4s^23d^1)$, ${}_{22}\text{Ti}(4s^23d^2)$, ${}_{23}\text{V}(4s^23d^3)$, ${}_{24}\text{Cr}(4s^13d^5)$, ${}_{25}\text{Mn}(4s^23d^5)$. 4d уровни оказываются по энергии выше 5s уровней, а 4f – выше чем 6s. Заметим однако, что за счёт 3d элементов четвёртый период стал длиннее на 10 элементов. А 4f элементы образуют ряд лантаноидов, в котором всего 14 элементов.

Вывод, который мы можем сделать по результатам этого анализа: хотя некоторые детали (поправка к уровням энергии связанная с взаимодействием электронов) требуют отдельных, иногда практически очень сложных, если не невозможных, расчётов, квантовая теория даёт последовательное объяснение, как устройству атома, так и устройству периодической таблицы элементов. В частности, длины периодов, длины групп лантаноидов и актиноидов естественным образом следуют из формализма квантовой теории.

Необычные «атомы»

Как мы показали, для водородоподобного атома возможно построение формальной последовательной теории. При этом, вообще говоря, мы нигде не использовали явно тот факт, что *именно* электрон вращается вокруг *именно* протона. Все наши ответы: уровни энергии

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{k m e^4}{\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -Ry \frac{1}{n^2}, \text{ характерный размер (боровский радиус) } r = \frac{\hbar^2}{k m e^2} \text{ «в}$$

буквах» не изменятся для любой пары связанных положительной и отрицательной частицы. Единственное отличие — вместо массы должна стоять приведённая масса системы. Приведём несколько примеров таких необычных атомов:

- *протониум* Если медленный протон и антипротон окажутся рядом друг с другом, они могут оказаться захваченными взаимным кулоновским притяжением и образовать необычный «атом» из частицы и античастицы [3][4]. Получение такого атома требует сложного эксперимента, необходимо замедлить пучки протонов и антипротонов из ускорителя. Реально получается всего около 100 «атомов» протониума за 100 секунд рабочего цикла ускорителя, из-за возможности аннигиляции протона и антипротона (вспомним, что в s-состоянии плотность вероятности при $r=0$ имеет максимум!) время жизни такого «атома» составляет около микросекунды [3]. Изучение свойств такого «атома» позволяет получить информацию о внутриядерных (межнуклонных)

силах.

- *антиводород* Пара из антипротона (отрицательно заряженного) и позитрона [5]. Впервые получены в 90-х годах прошлого века. С точки зрения нашего описания ничем не отличается от обычного водорода и в отсутствие контакта с обычным веществом антиводород сам по себе столь же стабилен, как и водород. Экспериментальное изучение антиводорода интересно для проверки наших представлений о симметричности законов физики для частиц и античастиц.
- *позитроний* Связанная пара электрона и позитрона [6]. Эта пара частицы и античастицы также нестабильна к аннигиляции, время жизни составляет от наносекунд до тысяч наносекунд для разных состояний «атома». Изучение позитрония дало важную информацию о релятивистской квантовой теории (квантовой электродинамике): так как в отличие от протона электрон и позитрон являются точечными частицами без внутренней структуры такой «атом» оказывается более «чистой» задачей при анализе поправок на эффекты выходящие за рамки нерелятивистской теории.
- *мюоний* Пара положительного мюона (масса в 208 раз больше, чем у электрона) и электрона (либо отрицательного мюона и позитрона) [7]. Как и позитроний используется для анализа релятивистских поправок. Время жизни «атома» ограничено временем жизни мюона (около 2 микросекунд).
- *мюонные и пионные мезоатомы* Отрицательный мюон или пион (обе частицы имеют массу около 200 масс электрона, при этом мюон является неделимой частицей, как электрон, а пион состоит из двух кварков) захваченный обычным положительным ядром [8]. Время жизни такого «атома» ограничено распадом мюона (2 микросекунды) или пиона (26 наносекунд). Используются для изучения деталей внутриядерных взаимодействий.
- *примесной атом в полупроводнике* Необычный «неядерный» пример водородоподобного атома связан с полупроводниковой технологией. Для создания полупроводниковых приборов в полупроводник вводят примеси, один из типов примеси (донорная примесь) имеет больше валентных электронов, чем атомы кристалла полупроводника, поэтому этот «лишний» электрон не участвует в формировании химической связи. В результате «лишний» электрон оказывается локализован при низкой температуре вблизи примеси. Из-за взаимодействия с другими атомами полупроводникового кристалла этот электрон начинает описываться некоторой *эффективной массой*, которая в распространенных полупроводниках оказывается примерно в 10 раз *меньше* массы свободного электрона. Кроме того, внутри диэлектрика кулоновские силы ослаблены в ϵ раз, где $\epsilon \approx 10$ диэлектрическая проницаемость полупроводника. В результате «боровский радиус» такого электрона оказывается в 100 раз больше, чем в атоме водорода, а масштаб энергий — в 1000 раз меньше⁴. Получим энергию связи электрона порядка 10 миллиэлектронвольт, что соответствует температурам около 100К. Поэтому при комнатной температуре такой «атом» ионизируется и электрон начнёт перемещаться по кристаллу, давая вклад в проводимость полупроводника. Мы не будем пытаться сейчас обсуждать как при помощи допирования разными примесями создаются

4 Заменяем в формулах для энергии и боровского радиуса массу электрона на $m/10$, а квадрат заряда на $e^2/\epsilon \approx e^2/10$

разные полупроводниковые приборы, отметим лишь что мы уже частично объяснили почему свойства полупроводниковых приборов сильно зависят от температуры — необходимые для их работы подвижные заряды берутся в результате теплового возбуждения.

Двухатомные молекулы

Рассмотрим вкратце несколько вопросов из физики двухатомных молекул. Эти вопросы связаны с одной из «загадок», с которых мы начинали наш курс: сформулированная в классической термодинамике теорема о равнораспределении предсказывает, что теплоёмкость двухатомной молекулы (для идеального газа при постоянном объёме) равна $\frac{5}{2}k_B$, а эксперимент [9] показывает зависимость этой теплоёмкости от температуры (рисунок 3).

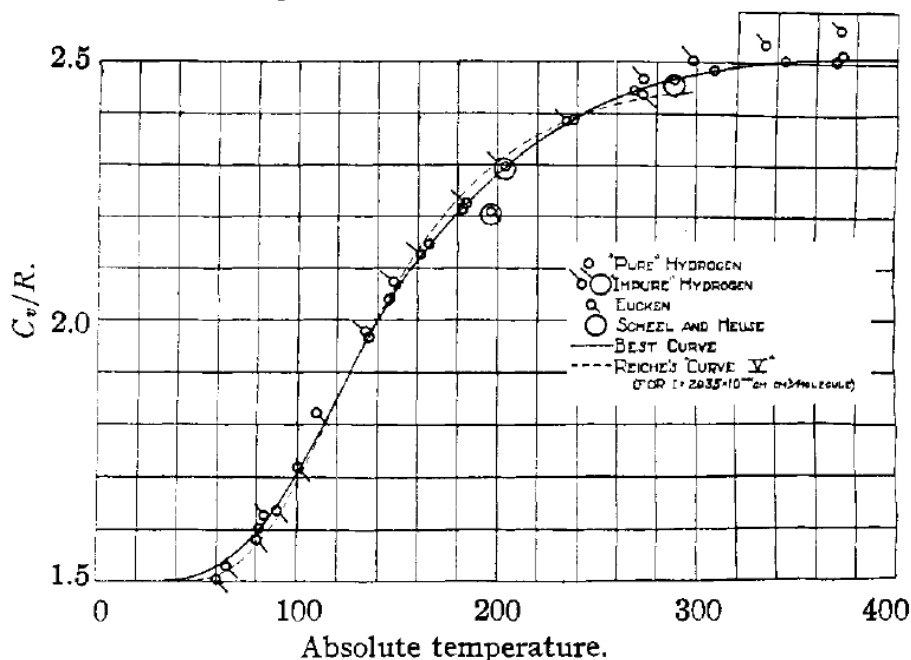


Fig. 3.—Specific heat of hydrogen.

Рисунок 3: Теплоёмкость газообразного водорода при низких температурах. Из статьи [9].

Колебательные степени свободы

Если два атома связались в двухатомную молекулу, то такое их расположение энергетически выгодно. Следовательно, имеется минимум энергии как функции расстояния между атомами. Такой минимум может быть приближенно описан как параболический потенциал, который возникает в задаче об осцилляторе.

Таким образом, мы можем считать, что для колебательной степени свободы двухатомной

молекулы имеются возможные уровни энергии $E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$. Частота перехода может быть измерена экспериментально спектроскопическими методами, обычно эти частоты попадают в дальний инфракрасный диапазон с длинами волн в несколько микрометров, энергия таких квантов соответствует температуре в сотни кельвин (для простых молекул). Частота ω может быть соотнесена с эффективной «жёсткостью» связывающей атомы «пружинки» $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ (формула пружинного маятника), где μ — эффективная масса молекулы.

Если молекула находится в тепловом равновесии с термостатом, то она может оказаться в различных состояниях с вероятностью, описываемой распределением Больцмана. Достаточно очевидно, что если температура станет очень высокой, то в колебаниях будет запасена слишком большая энергия, амплитуда колебаний станет большой и молекула «развалится» (диссоциирует). Из опыта известно, что диссоциация простых молекул начинается при температурах в тысячи кельвин, что соответствует возбуждению нескольких десятков квантов колебаний.⁵

Задачу об энергии, запасённой в осцилляторе, находящемся в тепловом равновесии, мы решали при рассмотрении задачи об излучении чёрного тела. Ниже этот вывод дублируется:

Для того, чтобы найти среднюю энергию осциллятора необходимо воспользоваться сведениями из термодинамики — необходимо усреднить энергии различных состояний осциллятора, используя распределение Больцмана для нахождения вероятности обнаружить осциллятор в n -ом состоянии: $w_n = A \cdot \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)$. Нормировочная константа A определяется из условия $\sum w_n = 1$.

Для простоты расчета выберем энергию основного состояния в качестве точки отсчёта энергии: $E'_n = E_n - E_0 = \hbar \omega_0 n$. Точка отсчёта энергии всегда (в нерелятивистских теориях) является произвольной, важна только разность энергий (для вычисления работы, например). При этом, конечно, необходимо всегда в ходе решения конкретной задачи придерживаться одного выбора.

Определим нормировочный множитель:

$$\sum w_n = 1$$

$$A \sum \exp\left(-\frac{\hbar \omega_0 n}{kT}\right) = 1$$

Пользуясь формулой для суммы бесконечной геометрической прогрессии, получаем:

⁵ Здесь надо подчеркнуть, что модель идеального осциллятора с бесконечно возрастающим потенциалом $U = k \frac{x^2}{2}$ является приближенной и при возбуждении высоких колебательных уровней все более и более неверной.

$$A \cdot \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega_0}{kT}\right)} = 1$$

$$A = 1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega_0}{kT}\right)$$

Перейдём теперь к вычислению средней энергии:⁶

$$\begin{aligned} \bar{E} &= A \sum \hbar \omega_0 n \exp\left(-\frac{\hbar \omega_0 n}{kT}\right) = -A \frac{d}{d\left(\frac{1}{kT}\right)} \sum \exp\left(-\frac{\hbar \omega_0 n}{kT}\right) = \\ &= -A \frac{d}{d\left(\frac{1}{kT}\right)} \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega_0}{kT}\right)} = A \hbar \omega_0 \frac{\exp\left(-\frac{\hbar \omega_0}{kT}\right)}{\left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega_0}{kT}\right)\right)^2} = \frac{\hbar \omega_0}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_0}{kT}\right) - 1} \end{aligned}$$

Из выражения для средней энергии можно определить теплоёмкость, как производную от тепловой энергии по температуре (это буквальное определение теплоёмкости в нашем случае: $\Delta E = C \Delta T$):

$$C = \frac{(\hbar \omega_0)^2}{kT^2} \cdot \frac{\exp\left(\frac{\hbar \omega_0}{kT}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar \omega_0}{kT}\right) - 1\right)^2}$$

6 В этих вычислениях мы пользуемся тем, что производная суммы равна сумме производных, и замечаем, что исходное выражение является производной от суммы геометрической прогрессии по некоторой переменной. Для математической строгости, отметим, что внос и вынос дифференцирования под знак суммы для бесконечного ряда вообще говоря возможен не всегда, но в данном случае все требования сходимости суммы выполнены и эта операция корректна.

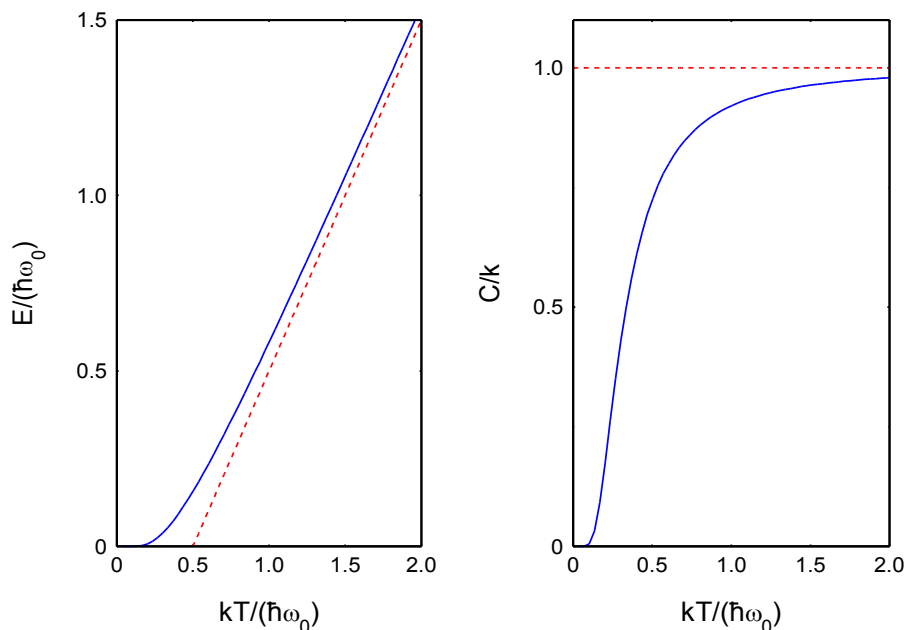


Рисунок 4: Средняя энергия и теплоёмкость гармонического осциллятора как функция температуры.

Зависимости средней энергии и теплоёмкости от температуры показаны на рисунке 4. Видно, что при высокой температуре ($\hbar\omega_0 \ll kT$) энергия линейно зависит от температуры, а теплоёмкость стремится к своему классическому значению: постоянной Больцмана k для колебательной степени свободы. При низкой температуре зависимость энергии осциллятора от температуры становится нелинейной, а теплоёмкость обращается в ноль.

Таким образом, мы видим, что при температурах $k_B T \gg \hbar\omega_0$ начинает работать классическая теорема о равнораспределении, предсказывающая вклад в теплоёмкость, равный k_B на колебательную степень свободы (отсюда сразу следует и закон Дюлонга и Пти для твёрдых тел). При температурах же порядка и меньше колебательного кванта теплоёмкость обращается в ноль (что соответствует третьему началу термодинамики — теореме Нернста).

Это объясняет наблюдаемое в двухатомных молекулах увеличение теплоёмкости при нагреве до 1000 К.

Вращательные степени свободы

Отметим сразу, что, в отличие от поступательного движения в неограниченном пространстве, вращательное движение финитно — оно происходит в ограниченной области пространства. Значит, в соответствии с уже упоминавшимся общим правилом, уровни энергии при вращательном движении должны квантоваться. То есть, как и в атоме водорода или гармоническом осцилляторе, энергия стационарных состояний вращательного движения принимает вполне определённые значения. Каково правило квантования и каков квант энергии в этом случае?

Энергия вращающегося шара в классической механике $E = \frac{L^2}{2I}$, где I — момент инерции. В квантовой механике здесь появится оператор квадрата момента импульса,

собственные значения которого $\hbar^2 l(l+1)$. Таким образом, уровни энергии вращающегося тела $E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)$.

Вычисление средней тепловой энергии более сложно в этом случае, однако качественно ответ может быть легко угадан по результатам вычислений для осциллятора. При высоких температурах $kT \gg E_0$ вклад вращательной степени свободы в теплоёмкость будет соответствовать результату теоремы о равномерном распределении ($\frac{1}{2}R$ на моль), а при низких температурах $kT \ll E_0$ вклад в теплоёмкость будет экспоненциально вымерзать.

Интересно оценить характерную температуру, начиная с которой вращение молекулы водорода «активизируется». Момент инерции молекулы водорода при вращении вокруг оси, перпендикулярной связи, есть $I \sim ma^2$, где a — размер молекулы, m — масса протона. Принимая для оценки $a \sim 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$, $m = 1.7 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$, получаем

$$T = \frac{E_0}{k} \sim \frac{\hbar^2}{kma^2} = \frac{10^{-68}}{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 1.7 \cdot 10^{-27} \cdot 10^{-20}} \sim 50 \text{ К}$$

что прекрасно соответствует описанным ранее экспериментальным результатам (рисунок 3).