

**Міністерство освіти і науки України**  
**Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна**

**В.О. Черановський**

**К.Ф. Іванова**

## **Основи будови речовини**

**Навчальний посібник**

**2003**

УДК

ББК

Черановський В.О., Іванова К.Ф. Основи будови речовини: Навчальний посібник. –Харків: ХНУ, 2003.–121 С.

Теорія будови речовини є невід'ємною частиною практично всіх університетських фізико-хімічних дисциплін. Інтенсивний розвиток природничих наук в останні десятиліття вимагає безупинної зміни характеру і змісту теоретичних курсів, присвячених будові речовини. Змінюється підхід до викладання теорії будови, а від студентів потрібно не тільки засвоєння загальних ідей і термінології теорії, але й активне використання отриманих знань при рішенні різноманітних хімічних задач.

Навчальний посібник “Основи будови речовини” призначено для студентів хімічних факультетів університетів. Він має на меті ознайомити студентів із сучасним станом науки про будову речовини та теоретичними основами фізико-хімічних методів дослідження, які застосовуються в хімії.

Рецензенти:

Н.О. Мchedlov-Петросян, доктор хімічних наук, професор, зав. кафедрою фізичної хімії Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна.  
м.Харків

В.А. Купрієвич, доктор фізико-математичних наук, професор, провідний науковий співробітник Інституту теоретичної фізики ім. М.М.Боголюбова НАН України, м.Київ.

О.С.Ковальов, доктор фізико-математичних наук, професор, провідний науковий співробітник Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б.І.Веркіна НАН України, м.Харків

© Харківський національний університет  
ім. В.Н. Каразіна, 2003

© В.О. Черановський, К.Ф. Іванова, 2003

## Зміст

Вступ.....	5
1. Елементарні частинки.....	9
1.1 Фундаментальні складові матеріальних об'єктів.....	10
1.2 Чотири види взаємодії елементарних частинок.....	11
1.3 Кваркова модель.....	13
1.4 Стандартна модель.....	14
2. Атомне ядро.....	16
2.1 Загальна характеристика атомних ядер.....	16
2.2. Енергія зв'язку ядра.....	17
2.3 Оболонкова модель ядра.....	19
2.4 Виникнення і поширення хімічних елементів.....	20
2.5 Ефект Мессбауера.....	23
2.6 Нейтронографія.....	24
2.7 Мезонна хімія.....	25
3. Атомні терми.....	27
3.1 Векторна модель атома.....	28
3.2 Електронна конфігурація.....	29
3.3 Енергетичні стани еквівалентних електронів.....	33
3.4 Спін-орбітальна взаємодія.....	34
3.5 Зсув Лемба.....	39
4. Електричні та магнітні властивості атомів і малих молекул.....	41
4.1 Мультипольне розкладання.....	41
4.2 Основні властивості дипольного моменту.....	42
4.3 Основні властивості квадрупольного моменту.....	45
4.4 Ефект Штарка.....	46
4.5 Взаємодія точкових диполів.....	47
4.6 Взаємодія атомів на великих відстанях.....	48
4.7 Орієнтаційна і деформаційна поляризованість.....	51

4.8 Ван-дер-ваальсові взаємодії між молекулами.....	53
4.9 Атом у магнітному полі.....	55
4.10 Надтонке розщеплення.....	57
4.11 Ефект Пашена-Бака.....	58
5. Двохатомні молекули.....	60
5.1 Адіабатичне наближення в теорії молекул.....	60
5.2 Терми двохатомних молекул.....	62
5.3 Теорема Вігнера-Неймана.....	65
5.4 Коливання двохатомних молекул.....	67
5.5 Обертальні рівні двохатомних молекул.....	71
6. Багатоатомні молекули.....	73
6.1 Нормальні коливання.....	73
6.2 Поверхня потенційної енергії багатоатомної молекули.....	78
6.3 Ефект Яна-Теллера.....	81
7. Будова та властивості твердих тіл.....	84
7.1 Електропровідність твердих тіл.....	85
7.2 Енергетичні зони кристалів.....	90
7.3 Пайерлсівська нестійкість.....	95
7.4 Органічні провідники.....	99
7.5. Парамагнетики. Закон Кюрі.....	102
7.6. Феромагнетики, антиферомагнетики і феримагнетики.....	106
Додаток.....	115
Авторський покажчик.....	116
Предметний покажчик.....	117
Бібліографія.....	121

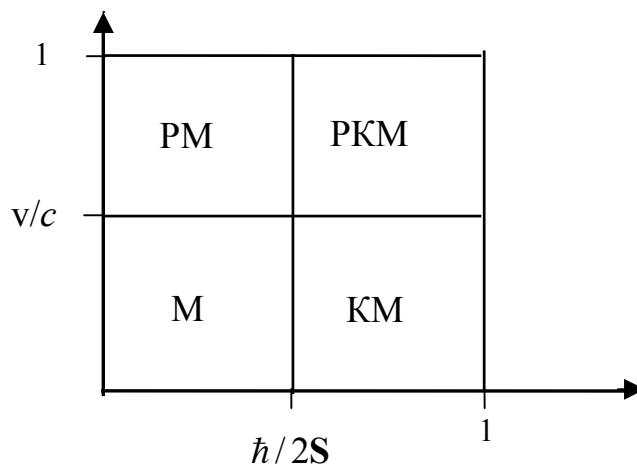
## Вступ

Тісний зв'язок властивостей речовини з його складом і будовою є загальним принципом природи. Ідея про те, що світ складається з елементарних неподільних цеглинок – атомів, надовго визначила шлях розвитку науки. Уявлення про атоми є одним з найбільш інформативних положень сучасної науки. Розуміння атомної природи речей, обґрунтоване незаперечними експериментальними фактами, змінило уявлення про світ, уточнивши саме поняття “пояснення”: пояснити ту чи іншу властивість макроскопічного тіла означає описати його на атомному рівні.

Пошуки структурних елементів, з яких складається речовина, традиційні для науки. Об'єктами вивчення хімії звичайно є атоми, молекули, їхні іони і радикали. Тому всілякі хімічні властивості речовини, такі як реакційна здатність, просторова будова молекул та ін., визначаються рухом ядер і електронів, з яких побудовані атоми речовини. Дослідження структури елементарних частинок продовжує заглиблення в структуру матерії – пошук і вивчення “цеглинок”, з який вона побудована.

Уся історія науки свідчить про безупинне вдосконалення уявлень про будову речовини в прямій залежності від рівня експериментальної техніки та теоретичних розробок. Створення сучасного фізичного світогляду звичайно порівнюють з революцією, підкреслюючи тим самим корінний перегляд основних фізичних законів. Поява нової, більш удосконаленої теорії супроводжується введенням у теорію нових світових констант, порівняння з якими дає можливість визначити місце старої (класичної) теорії. Такими константами нової фізики є швидкість світла у вакуумі  $c=3,00 \times 10^8$  м/с і стала Планка  $h=6,63 \times 10^{-34}$  Дж $\times$ с. Механічний рух зі швидкостями, значно меншими за швидкість світла, можна вивчати в рамках класичної механіки Ньютона, не залучаючи спеціальну теорію відносності. Без квантової механіки не можна обійтися при вивченні мікроскопічних об'єктів, розміри яких не перевищують  $10^{-8}$  м, а дія  $S$  має

величину порядку сталої Планка. Через малий розмір величини  $\hbar$  здається, що для більшості макроскопічних явищ енергія змінюється безперервно і є справедливим класичний опис. Зараз розрізняють чотири механіки: класичну механіку (М), релятивістську механіку (РМ), нерелятивістську квантову механіку (КМ) і релятивістську квантову механіку (РКМ). Кожна з них має свою сферу застосування, що зручно зобразити у вигляді діаграми:



Тут по горизонталі відкладене відношення сталої Дірака  $\hbar = h/2\pi$  до подвоєної дії  $S$ , що характеризує рух розглянутої фізичної системи (елементарної частинки, атома й ін.). По вертикалі відкладене відношення швидкості руху системи до швидкості світла у вакуумі. Зрозуміло, діаграма досить умовна, особливо у випадку границь між механіками. Багато фізичних явищ належать до прикордонної області між механіками. Так, в останні роки великою популярністю користуються так звані мезоскопічні системи, розміри і властивості яких є проміжними між макроскопічними і мікроскопічними. Хоча ці об'єкти містять макроскопічне число атомів, їхні властивості залежать від конкретного розташування мікрочастинок (наприклад, атомів домішок у провіднику). Стимулом до вивчення властивостей мезоскопічних об'єктів стала

практика мініатюризації електронних приладів, яка засвідчила існування їхніх граничних розмірів.

Кожному рівню організації атомних і субатомних частинок відповідає своя енергетика. Чим рівень глибше, тим більше енергії треба затратити, щоб зруйнувати структуру. Енергія дисоціації молекули дорівнює декільком електрон-вольтам (eV); для того щоб відірвати електрон від атома, потрібно затратити кілька десятків eV, а щоб розбити атомне ядро, потрібні вже мільйони eV. Використання одного грама елемента, що поділяється, типу урану як джерела енергії є еквівалентним використанню 10 т хімічного палива. Середня енергія зв'язку, що припадає на один нуклон, дорівнює 8 мільйонів eV (8 MeV) і не перевищує 1 % енергії, що відповідає масі спокою нуклона.

Теорія будови речовини є невід'ємною частиною практично всіх університетських фізико-хімічних дисциплін. Відкриття високотемпературної надпровідності та органічних феромагнетиків наприкінці 80-х років, успіхи фізики елементарних частинок 90-х років, що привели до формулювання стандартної моделі мікросвіту, останні успіхи нанотехнологій – усе це вимагає безупинної зміни характеру і змісту теоретичних курсів, присвячених будові речовини. Змінюється підхід до викладання теорії будови, а від студентів потрібно не тільки засвоєння загальних ідей і термінології теорії, але й активне використання отриманих знань при рішенні різних хімічних задач.

Посібник складається із семи розділів і охоплює питання теорії будови від елементарних частинок до твердих тіл. На жаль, широта тематики при обмеженому обсязі курсу привела до конспективного викладу ряду важливих питань. Більш того, поза розглядом залишилися такі великі теми, як теорія рідкого стану й утворення структур у відкритих термодинамічних системах. Тому студентам рекомендується, паралельно з вивченням

посібника, звернути увагу на основи фізики та фізичної хімії в обсязі лекційних курсів, що читаються на хімічних факультетах університетів.

Автори висловлюють подяку проф. В.А. Стародубу за цінні зауваження під час підготовки навчального посібника.

## 1. Елементарні частинки

У наш час у фізиці під елементарними частинками розуміють велику групу дрібних матеріальних частинок, до якої не належать складні утворення типу атомів і атомних ядер. Фізика елементарних частинок вивчає закони мікросвіту на відстанях, які дорівнюють і є меншими ядерних ( $R \leq 10^{-13}$  см). У релятивістській механіці енергія частинки з масою спокою  $m_0$  і швидкістю  $v$  визначається формулою:

$$E = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - v^2 / c^2}} = pc^2 / v, \quad p = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - v^2 / c^2}}, \quad (1.1)$$

де  $p$  – імпульс частинки.

Для частинки, що має швидкість, близьку до швидкості світла,  $E \approx pc$ . Зі співвідношення невизначеності  $\Delta p \Delta R \geq \hbar / 2$  випливає, що  $\Delta E \Delta R \geq c \hbar / 2$  ( $\Delta E = c \Delta p$ ). Тому для проведення вимірів на відстанях, які дорівнюють ядерним ( $\Delta R \leq 10^{-13}$  см) необхідно працювати з енергіями в  $10^8$  еВ. Відстані, менше ядерних, можуть бути досягнуті тільки в разі зіткнення частинок з дуже великою енергією, а відповідний розділ фізики часто називають фізикою високих енергій. Тому відстані  $\sim 10^{-16}$  см вивчаються за допомогою спеціальної техніки – прискорювачів при зіткненнях зустрічних потоків частинок. Вивчення космічних променів дозволяє одержувати дані про частинки і процеси при енергіях, не доступних сучасним прискорювачам.

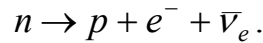
За сучасними уявленнями на відстанях у  $10^{-33}$  см перестає діяти безперервність простору-часу. Такому гранично малому просторовому інтервалу (геометричному кванту) відповідає часовий квант (хронон), що приблизно дорівнює  $10^{-44}$  с.

### 1.1. Фундаментальні складові матеріальних об'єктів

Першою відкритою елементарною частинкою був *електрон* ( $e^-$ ) – носій елементарного електричного заряду. Електрон має масу  $m_e=9,11 \times 10^{-28}$  г і розміри  $\leq 10^{-16}$  см. У теорії елементарних частинок його звичайно вважають матеріальною крапкою. Електрон має негативний заряд, рівний за абсолютною величиною  $e = 4,8 \times 10^{-10}$  СГСЕ ( $1,6 \times 10^{-19}$  Кл). У дослідях з бомбардування атомних ядер Резерфордом була відкрита інша елементарна частинка – *протон* ( $p$ ), яка являє собою ядро атома водню. Він має позитивний заряд, тотожний за абсолютною величиною заряду електрона, і масу  $m_p$ , яка дорівнює  $1,67 \times 10^{-24}$  г ( $\sim 1840$  мас електрона). Частинка приблизно такої ж маси, але нульового заряду одержала назву *нейтрон* ( $n$ ). Відповідно до сучасних уявлень протон і нейтрон є двома різними станами однієї частинки, що називається *нуклоном*. У складі космічних променів був виявлений *позитрон* ( $e^+$ ) – частинка, що має масу електрона і позитивний електричний заряд. При його взаємодії з електроном відбувається їхнє взаємне знищення (анігіляція) з виділенням двох квантів світла. Позитрон – перша відкрита *античастинка*. Частинки з масою в декілька сотень електронних мас і обох електричних зарядів – *мюони* ( $\mu^+$   $\mu^-$ ) і *піони* ( $\pi^+$ ,  $\pi^-$ ) – також були виявлені в космічних променях. З 50-х років прискорювачі стали основним інструментом дослідження властивостей і взаємодій елементарних частинок. Були відкриті *антипротон*, *антинейтрон*, *нейтрино*, а також велика кількість дуже нестійких частинок з терміном життя  $\sim 10^{-23}$  с, що одержали назву *резонансів*.

З усієї кількості частинок тільки дев'ять є абсолютно стабільними. Це – електрон, протон, електронне нейтрино, мюонне нейтрино та їх античастинки, а також *фотон*. Усі інші частинки мимоволі розпадаються. Наприклад, протон – стабільна частинка, термін його життя  $\tau > 10^{31}-10^{32}$

років. Вільний нейтрон, тобто який не входить до складу атомного ядра, є нестабільним. Він мимоволі перетворюється на протон у результаті *реакції  $\beta$ -розпаду*:



Тут  $\bar{\nu}_e$  – *електронне антинейтрино*. Період напіврозпаду вільного нейтрона складає близько 15 хвилин. Поява в продуктах  $\beta$ -розпаду нейтрона негативно зарядженої частинки - електрона узгоджується з фундаментальним законом природи – законом збереження повного електричного заряду замкнутої системи.

*Можливість народження і знищення частинок у процесах їх зіткнень і мимовільного розпаду є одною з головних властивостей елементарних частинок. У зв'язку з цим термін "елементарні частинки" втратив своє первісне значення і замість нього частіше використовується термін "суб'ядерні частинки".*

## 1.2 Чотири види взаємодій елементарних частинок

У квантовій теорії будь-яка взаємодія описується як процес обміну віртуальним квантом, характерним для даного виду взаємодії. Такі віртуальні кванти називаються *векторними бозонами*. Взаємодії складних об'єктів - атомних ядер, атомів і молекул – є сукупністю взаємодій частинок, що складають ці об'єкти. Тому вони мають багаточастинкову природу.

Відомі чотири види взаємодій елементарних частинок: *сильне, електромагнітне, слабе і гравітаційне* (у порядку зменшення інтенсивності).

Сильні взаємодії здійснюються між частинками, які називаються *адронами* (протони, нейтрони, мезони й ін.). Переносниками сильної взаємодії є *глюони*. Ці взаємодії характеризуються високою інтенсивністю і

малим радіусом дії ( $\sim 10^{-15}$  м). Аналогічну природу мають ядерні сили, які виявляються в ядерних реакціях. Протони, нейтрони і група частинок, які називаються *гіперонами*, мають напівцілий спін і є *фермионами* (підкоряються статистиці Фермі-Дірака). Усі ці частинки називаються *баріонами* і характеризуються так званим *баріонним зарядом*  $B = \pm 1$ , де знак “плюс” відноситься до частинок, а “мінус” – до античастинок. Уведення баріонного заряду викликано емпірично виявленим фактом, що в замкнутій системі в усіх процесах за участю елементарних частинок *сумарний баріонний заряд зберігається*. На відміну від баріонів, мезони мають нульовий спін і тому є бозонами (підкоряються статистиці Бозе-Ейнштейна). Мезонам приписують нульовий баріонний заряд. Усі мезони нестабільні.

Частинки, які не вступають у сильні взаємодії, називаються *лептонами*. Кожному зарядженому лептону (електрон, мюон і тау частинка) відповідає нейтральна частинка нейтрино – електронне, мюонне або тау-нейтрино. Разом з відповідними античастинками загальна кількість лептонів дорівнює 12. Спін лептонів дорівнює  $1/2$ , тобто вони є ферміонами. Аналогічно баріонам, лептонам приписують так званий *лептонний заряд*  $L = \pm 1$ . Для повного лептонного заряду замкнутої системи частинок виконується закон збереження, аналогічний закону збереження для повного баріонного заряду. Відзначимо також, що лептонам приписують нульовий баріонний заряд, а баріонам – нульовий лептонний заряд. Для частинок - переносників взаємодій  $B = L = 0$ . Закони збереження баріонного і лептонного зарядів відіграють важливу роль у прогнозуванні механізмів реакцій між елементарними частинками. Зокрема, поява антинейтрино при  $\beta$ -розпаді нейтрона узгоджується з законом збереження лептонного заряду.

Електромагнітна взаємодія здійснюється між зарядженими частинками. Її переносниками є кванти електромагнітного поля – фотони. Фотон – єдина частинка, що не має античастинки.

Прикладом слабкої взаємодії є  $\beta$ -розпад нейтрона. Радіус дії сил слабкої взаємодії приблизно дорівнює  $10^{-18}$  м. Її переносниками є *проміжні векторні бозони*.

Гравітаційні взаємодії описуються законом всесвітнього тяжіння Ньютона і не відіграють значної ролі в теорії елементарних частинок на відстанях у  $10^{-18}$  м. У квантовій теорії гравітації переносниками гравітаційної взаємодії є кванти гравітаційного поля – *гравітони*.

### 1.3 Кваркова модель

Згідно з сучасними уявленнями, адрони складаються з більш фундаментальних частинок – *кварків*, які мають дробовий електричний заряд і відмінну від нуля масу. Кварки існують тільки всередині адронів і не спостерігаються як ізольовані частинки. У кварковій моделі адрони з напівцілим спіном (протон, нейтрон та ін.) є комбінаціями трьох кварків, а мезони – кварка й антикварка. Наприклад, у складі протона і нейтрона присутні два типи кварків, що мають електричні заряди  $2/3 e$  і  $-1/3 e$  відповідно. Кварки сильно взаємодіють між собою, і ця взаємодія утримує їх усередині частинки. Причиною сильної взаємодії є те, що, крім електричного заряду, кварки мають ще і новий своєрідний заряд, який одержав назву кольорового, котрий призводить до появи сил, що зв'язують кварки в адрони. У будь-якому адроні, наприклад, протоні чи нейтроні, кольорові заряди складових його кварків скомпенсовані (адрони, що спостерігаються, не мають кольорового заряду чи, як говорять, безбарвні). Тому кварки, що складають, наприклад, протон, повинні мати заряди три різних кольорових заряди. Виявляється, що для пояснення експериментальних даних більшого розмаїття кольорів і не потрібно. У

наш час розрізняють 6 типів кварків, кожний з яких може мати три різних кольори і відповідний антикварк.

### **Взаємодія кварків.**

Аналогічно електромагнітному полю, взаємодія між кольоровими зарядами здійснюється за допомогою поля, що отримало назву глюонного. Це глюонне поле зв'язує кварки всередині адронів. Властивість безбарвності частинок, що спостерігаються, і відсутність в експериментах кольорових частинок, наприклад, самих кварків, пояснюється тим, що, якщо кольоровий заряд виявляється некомпенсованим, глюонне поле стає настільки сильним, що обов'язково віднайде відсутню для компенсації кольорову частинку, притягне її і поверне систему в безбарвний адронний стан. Наприклад, при видаленні одного кварка з адрона, напруженість глюонного поля, що утвориться, достатня для народження з вакууму пари кварк-антикварк. При цьому народжений кварк залишається в адроні, а антикварк утворить безбарвну пару з кварком, що видаляється. Таким чином, поділ адрону на кольорові складові відбутися не може. Фізична теорія, що описує взаємодії між кварками, називається *квантовою хромодинамікою*.

### **1.4. Стандартна модель**

Успішне пояснення результатів численних експериментів у фізиці елементарних частинок на основі кваркової моделі призвело до формулювання несподівано простої картини світу елементарних частинок, відомої як *стандартна модель*. У цій моделі фундаментальними складовими матеріальних об'єктів є кварки, лептони і частинки – переносники взаємодій (крім гравітонів). Усі ці частинки виявлені в експериментах прямим чи непрямым шляхом.

Незважаючи на те, що стандартна модель добре описує численні явища, які спостерігаються у фізиці елементарних частинок, вона все ще є

незавершеною теорією. Наприклад, за допомогою стандартної моделі не вдається передбачити маси елементарних частинок. Вона також не пояснює існування гравітації та деякі інші феномени.

**Питання і завдання для самоконтролю.**

1. Які частинки називаються елементарними?
2. Які типи взаємодій спостерігаються в природі?
3. Приведіть приклади стабільних елементарних частинок.
4. Чи відноситься мюон до мезонів?
5. Чому не можна спостерігати кварки у вільному стані?

## 2. Атомне ядро

### 2.1. Загальна характеристика атомних ядер

Електрон майже в 2000 разів легше протона чи нейтрона. Тому майже вся маса атома зосереджена в його ядрі. Число нуклонів,  $A$ , у ядрі називається *масовим числом ядра* і приблизно співпадає з атомною масою. Обсяг ядра пропорційний повному числу нуклонів. Тому радіус ядра повинен бути пропорційним  $A^{1/3}$ . Це узгоджується з наближеною емпіричною формулою  $r \approx 1,2 A^{1/3} \times 10^{-13}$  см. Відзначимо, що радіус атома визначається розмірами його електронної оболонки і має порядок  $10^{-8}$  см. Число протонів,  $Z$ , визначає загальний заряд ядра, який дорівнює  $Z|e|$ , і порядковий номер хімічного елемента в періодичній таблиці елементів. У природі зустрічаються елементи з порядковими номерами від 1 до 92 (крім технецію Tc і прометію Pm). Інші елементи були отримані штучним шляхом у ядерних реакціях. Для позначення ядер прийнята символіка  ${}^A_Z X$ , де  $X$  – хімічний символ елемента. Наприклад,  ${}^{16}_8 O$ ,  ${}^{17}_9 F$  тощо. Ядра з однаковим числом  $Z$ , але різними  $A$ , називаються *ізотопами* ( ${}^1_1 H$ ,  ${}^2_1 H$ ,  ${}^{16}_8 O$ ,  ${}^{17}_8 O$  тощо), з однаковим  $A$ , але різними  $Z$  – *ізобарами* ( ${}^{10}_4 Be$ ,  ${}^{10}_5 B$ ). Існують ядра з однаковими  $Z$  і  $A$ , але різними періодами напіврозпаду  $\tau$  ( ${}^{80}_{35} Br$  з  $\tau = 4,4$  год і  ${}^{80}_{35} Br$  з  $\tau = 18$  хв). Такі ядра називають *ізомерами*.

Відзначимо, що для простоти в символах ядер часто опускають нижній індекс, тому що він однозначно визначається хімічним символом елемента.

Повний момент кількості руху ядра прийнято називати спіном ядра,  $I$ . Він дорівнює векторній сумі орбітальних і спінових моментів нуклонів, які складають ядро. Для визначення спіну атомного ядра існує декілька корисних емпіричних правил, які встановлюють його залежність від заряду ядра,  $Z$ , і масового числа,  $A$ :

$Z$  і  $A$  парні:  $I=0$  ( ${}^4\text{He}$ ,  ${}^{12}\text{C}$ ,  ${}^{16}\text{O}$ ).

$Z$  непарне,  $A$  парне:  $I$  приймає цілі значення ( ${}^2\text{H}$ ,  ${}^{14}\text{N}$  ( $I=1$ );  ${}^{10}\text{B}$  ( $I=3$ )).

$A$  непарне:  $I$  – напівціле, що не перевищує значення  $9/2$ : ( ${}^1\text{H}$ ,  ${}^{15}\text{N}$  ( $I=1/2$ )).

Наявність ненульового спіну ядра призводить до того, що в магнітному полі енергія ядра залежить від напрямку вектора спіну. Відстань між сусідніми магнітними рівнями навіть у сильних полях складає величину в  $10^{-8}$  еВ. Таке розщеплення енергетичних рівнів ядра, викликане застосованим магнітним полем, є причиною можливого резонансного поглинання ядром електромагнітної енергії радіочастотного діапазону, що називається *ядерним магнітним резонансом* (ЯМР).

## 2.2. Енергія зв'язку ядра

Ядро являє собою *зв'язану систему  $A$  нуклонів*. Це означає, що сили притягання між ними більше, ніж сили кулонівського відштовхування між протонами. Ці сили притягання називаються *ядерними силами*. Вони мають кваркову природу, тобто відносяться до сильних взаємодій.

Ядерні сили ефективно діють на відстанях у  $10^{-13}$  см і менше, тобто є короткодійними. Вони характеризуються насиченістю: кожен нуклон в ядрі взаємодіє тільки з обмеженим числом нуклонів. Це виявляється в тому, що енергія ядерних сил у розрахунку на один нуклон майже не залежить від масового числа ядра.

Енергія взаємодії нуклонів залежить від взаємної орієнтації спінових моментів цих нуклонів. Цим пояснюється, зокрема, існування ядра важкого водню дейтрона, що складається з нейтрона і протона, і відсутність ядра, що складається з двох нейтронів. У першому випадку спін пари  $S=1$ , а у випадку двох нейтронів через дію принципу Паулі  $S=0$ .

Важливою особливістю ядерних сил є їхня зарядова незалежність. Це означає, що ядерні сили, які діють між двома протонами, двома

нейтронами або між протоном і нейтроном, мають однакову величину, якщо ці пари нуклонів перебувають в однакових квантових станах (мають ті самі орбітальний, спіновий і повний моменти пари). Зарядова незалежність ядерних сил виявляється в однаковій структурі так званих *дзеркальних ядер* – ізобарних ядер, що переходять одне в одне при заміні протонів нейтронами і нейтронів протонами. Прикладами дзеркальних ядер можуть служити ядра  ${}^3\text{H}$  -  ${}^3\text{He}$ ,  ${}^7\text{Li}$  -  ${}^7\text{Be}$  та ін.

Завдяки ядерним силам притягання маса стабільного ядра,  $M(A,Z)$ , що перебуває в основному стані, менше суми мас протонів і нейтронів, що входять до складу ядра:

$$M(A,Z) = Z m_p + (A-Z) m_n - \Delta M, \quad (2.1)$$

де величина  $\Delta M$  називається *дефектом маси*. З дефектом маси пов'язана міра стійкості ядра – *питома енергія зв'язку*  $B$ :

$$B = \frac{\Delta M c^2}{A}. \quad (2.2)$$

Найменшу величину  $B$  мають легкі ядра, а найбільшу – елементи від хрому до цинку ( $A \sim 50-60$ ). Стани з найбільшою питомою енергією зв'язку найбільш вигідні енергетично. Завдяки цьому можливими є екзотермічні процеси злиття легких ядер в одне більш важке та поділ важких ядер на більш легкі. У звичайних умовах злиттю легких ядер перешкоджають кулонівські сили відштовхування між ядрами. Для подолання цих сил ядрам необхідно надати додаткову кінетичну енергію, що відповідає температурі  $T \sim 10^8$  К. Такі умови реалізуються на Сонці, де активно відбувається синтез ядер. Реакції подібного типу називають *термоядерними реакціями*. Наявність у природі стабільних ядер з  $A > 60$  пояснюється тим, що для їхнього поділу необхідно затратити додаткову енергію, що називається енергією активації. Важке ядро може одержати

таку енергію, захопивши нейтрон. Такий процес лежить в основі дії ядерних реакторів і атомних бомб. Як матеріал для ядерного поділу при цьому використовують уран або плутоній.

### 2.3. Оболонкова модель ядра

Досвід показує, що найбільша стійкість і поширеність у природі притаманна ядрам з числом протонів або нейтронів рівним так званим *магічним числам*: 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126. У природі найбільш поширеними є ядра  ${}^4_2\text{He}$ ,  ${}^{16}_8\text{O}$  і  ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ . Існування магічних ядер найбільш просто пояснюється за допомогою оболонкової моделі ядра. Згідно з оболонковою моделлю, нуклони в ядрі, підкоряючись принципу Паулі, рухаються майже незалежно один від одного в потенційному полі, що створене самими нуклонами. Енергетичний спектр нуклонів знаходиться шляхом розв'язання відповідного рівняння Шредінгера. Такий опис багато в чому аналогічний квантовомеханічному опису електронних оболонок в атомі. Стан нуклона в сферичному ядрі характеризується його орбітальним моментом,  $\vec{l}$ , і повним моментом,  $\vec{j}$ . Стани нуклона з однаковими значеннями квантових чисел  $l$  і  $j$ , що відповідають цим моментам, нумерують у порядку збільшення енергії головним квантовим числом  $n = 1, 2, \dots$  При цьому, на відміну від атомних рівнів нумерація починається від 1 для всіх значень  $l$ . Заповнення енергетичних рівнів ядра протонами і нейтронами відбувається незалежно, відповідно до принципу Паулі. На кожному протонному рівні з заданими значеннями квантових чисел  $l$  і  $n$  може перебувати  $2(2l + 1)$  протонів, а на кожному нейтронному рівні – стільки ж нейтронів. Енергетичні рівні нуклонів групуються в оболонки, розділені енергетичними інтервалами, які значно перевищують середню відстань між рівнями однієї оболонки. Аналогічно електронним оболонкам атомів, найбільш стійкими є стани ядер з цілком заповненими нейтронними та (або) протонними рівнями. Безпосередній підрахунок

максимальної кількості нуклонів в оболонках і дає магичні числа. Так, першій заповненій оболонці ( $n = 1, l = 0$ ) відповідають 4 нуклони (2 протони і 2 нейтрони) або ядро атома гелію  ${}^4_2\text{He}$ . Друга заповнена оболонка буде містити вже 12 нуклонів. Ядро з заповненими першими двома оболонками відповідає ізоотопу  ${}^{16}_8\text{O}$ . Третя заповнена оболонка спостерігається в ядра  ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ .

#### 2.4. Виникнення і поширеність хімічних елементів

Проблема виникнення і поширеності елементів у природі безпосередньо пов'язана з процесами утворення ядер (*нуклеосинтеза*) на різних етапах еволюції Всесвіту. Виділяють три основні причини появи хімічних елементів. Це:

- *космологічний нуклеосинтез,*
- *синтез ядер у зірках і під час вибухів зірок,*
- *нуклеосинтез під дією космічних променів.*

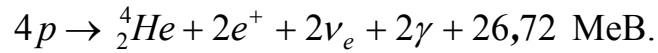
Космологічний нуклеосинтез – це синтез ядер на ранньому етапі еволюції Всесвіту (до утворення зірок). За сучасною уявою, Всесвіт, що ми спостерігаємо зараз, виник близько 15 мільярдів років тому з деякого початкового "сингулярного" стану з нескінченно великими температурою і щільністю і з того часу безупинно розширюється. Приблизно через 100 с з початку розширення Всесвіту почали відбуватися термоядерні реакції синтезу найлегших ядер дейтерію, тритію і гелію. Утворення більш важких ядер на цій стадії еволюції було неможливо з енергетичних причин. Така модель добре пояснює достаток  ${}^4_2\text{He}$  в астрофізичних об'єктах.

Більшість відомих хімічних елементів виникло через мільярди років після початку розширення Всесвіту – в епоху існування зірок. Ядра елементів від вуглецю до нікелю утворюються в надрах зірок завдяки реакціям термоядерного синтезу. Ядра більш важких елементів з'являються

в масивних зірках і при вибухах зірок у результаті реакцій захоплення нейтронів. Ядра легких елементів  ${}^6\text{Li}$ ,  ${}^7\text{Li}$ ,  ${}^9\text{Be}$ ,  ${}^{10}\text{B}$  і  ${}^{11}\text{B}$  характеризуються більш низької поширеністю і стабільністю стосовно  $\text{He}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{O}$  і не можуть утворитися в процесі звичайного нуклеосинтезу в надрах зірок тому, що вони легко руйнуються. На сьогодні загально визнаною гіпотезою утворення легких ядер є, головним чином, взаємодія галактичних космічних променів з міжзоряним середовищем: швидкі протони й *альфа-частинки* (ядра атомів гелію) бомбардують ядра  $\text{C}$ ,  $\text{N}$  і  $\text{O}$  міжзоряного середовища, викликаючи їх розщеплення на більш легкі ядра. Це підтверджується тим, що в космічних променях вміст  $\text{Li}$ ,  $\text{Be}$ ,  $\text{B}$  приблизно у п'ять порядків більше, ніж у зірках.

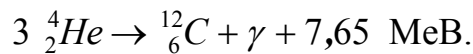
Оскільки основна частина речовини, що спостерігається, у Всесвіті міститься в зірках, розглянемо походження хімічних елементів у процесі еволюції зірок більш докладно. Зірки – це гігантські світні плазмові кулі, рівновага яких забезпечується балансом між силою гравітації і тиском гарячої речовини (газу) та випромінювання. Народження зірок відбувається або із первісної хмари водню шляхом його стиску під дією власного гравітаційного поля, або із первісного надщільного стану речовини при його вибухах через порушення умов рівноваги. Оболонки більшості зірок на 75% складаються з водню і на 23% з гелію. На інші елементи припадає 2%.

Згідно сучасним експериментальним даним, джерелом енергії зірок є термоядерні реакції. Тому зірки являють собою системи, у яких ядерні процеси перебігають у макроскопічних масштабах. Основним джерелом енергії молодих зірок, до яких відноситься Сонце, є реакції, що призводять до перетворення водню на гелій-4. Сукупність таких реакцій називається водневим циклом. Сумарний процес для одного з ланцюжків термоядерних реакцій водневого циклу має вигляд:



Такий ланцюжок реакцій не спостерігається в лабораторних умовах, тому що для її проведення необхідна дуже велика температура ( $\sim 10^7\text{K}$ ) і щільність водню. У центрі Сонця такі умови є. Вважається, що 56% гелію, що утворюється на Сонці, з'являється за рахунок цього ланцюжка.

Накопичення гелію-4 призводить до того, що серцевина зірки піддається гравітаційному стиску, температура і щільність підвищуються, у результаті чого стає можливим злиття ядер гелію з утворенням вуглецю:



Така реакція супроводжується вибухом зовнішньої оболонки зірки. Її розміри збільшуються, а поверхня охолоджується. У підсумку зірка стає червоним гігантом. Розрахунки показують, що сонце стане червоним гігантом приблизно через  $10^{10}$  років.

У міру накопичення вуглецю починається злиття його ядер з ядрами гелію. При цьому утворюється кисень, потім неон і магній. Термоядерний цикл закінчується синтезом елементів групи заліза.

Остання стадія злиття ядер, що досягається зіркою, визначається відношенням маси зірки до маси Сонця,  $M$ . Наприклад, для зірки з масою 0,1-0,4  $M$  останньою стадією буде злиття водню. Зірка, що стала неактивною наприкінці своєї еволюції, повільно стискується. При досягненні щільності  $10^6$ - $10^7 \text{ г/см}^3$  вона перетворюється на білий карлик. Така зірка при земному радіусі може мати масу, яка дорівнює сонячній. Якщо маса зірки досить велика, вона продовжує стискуватися. При цьому температура в центрі досягає  $\approx 10^{10}\text{K}$ , а оболонка зірки вибухає. Це явище спостерігається як спалах наднової зірки. Після вибуху оболонки залишається неактивне ядро зірки. Якщо його маса менше критичної маси  $\approx 1,7M$ , то воно продовжує стискуватися до рівноважного стану з

щільністю ядерної матерії ( $\approx 10^{15}$  г/см<sup>3</sup>). Цей рівноважний стан називається нейтронною зіркою. Якщо маса зірки більше 1,7М, гравітаційний стиск призводить до утворення “чорної діри” – надщільного згустку матерії, для якого друга космічна швидкість дорівнює швидкості світла, і, отже, матеріальні об'єкти не можуть залишити межі діри. Ряд дослідників вважає, що в космічному просторі (в основному в центрах галактик) уже виявлено більш 200 чорних дір, маса яких у мільйони разів перевищує масу Сонця.

У 1980-х роках обговорювалася можливість утворення при спалахах наднових об'єктів більш щільних, ніж нейтронна зірка, але не сколапсованих у чорну діру. Такі космічні об'єкти можуть складатися з кваркової матерії, що виникла в результаті руйнування нуклонів в умовах високого тиску і температури. Тому вони одержали назву кваркових зірок. Отримані недавно за допомогою космічного рентгенівського телескопа “Чандра” дані дають підставу думати, що один з таких об'єктів знаходиться на відстані близько 360 світлових років від нашої планети.

Дослідження еволюції зірок дозволяє зрозуміти поширення елементів у природі. Кожний з вибухів зовнішньої оболонки збагачує міжзоряний газ продуктами різних стадій злиття  ${}^4\text{He}$ ,  ${}^{12}\text{C}$ ,  ${}^{16}\text{O}$ ,  ${}^{28}\text{S}$  і  ${}^{56}\text{Fe}$ . Молода зірка, що утворилася з такої газової хмари, містить у собі ці елементи споконвічно в деяких пропорціях, які можуть бути розраховані.

## 2.5. Ефект Мессбауера

Досвід показує, що атомні ядра взаємодіють з електромагнітним випромінюванням високих енергій. Процеси взаємодії фотонів високої енергії ( $\gamma$ -квантів) з ядрами, що супроводжуються емісією протонів, нейтронів та інших частинок, називаються *фотоядерними реакціями*. Якщо енергія  $\gamma$ -кванта точно дорівнює енергії збудження ядра, то відбувається процес резонансного збудження ядра. Це явище важко

спостерігати для ізольованих атомів, тому що лінії поглинання і випромінювання  $\gamma$ -кванта зміщені одна щодо одної через те, що частина енергії  $\gamma$ -кванта переходить у кінетичну енергію руху ядра. Якщо ядра сильно зв'язані в кристалічних решітках, то можлива емісія або поглинання  $\gamma$ -квантів атомними ядрами не супроводжується зміною коливальної енергії решітки. Це явище називається *ефектом Мессбауера* або ядерного  $\gamma$ -резонансу. Мессбауерівська спектроскопія застосовується для вивчення взаємодій ядер із внутрішніми електричними і магнітними полями кристалів, а також коливальних рухів частинок у твердих тілах та їх особливостей поблизу фазових переходів.

## 2.6. Нейтронографія

Через відсутність у нейтронів електричного заряду вони глибоко проникають усередину більшості речовин. Тому останні можна розглядати як майже прозорі середовища для поширення нейтронних хвиль. Як відомо з курсу фізики, поширення хвиль у середовищі пов'язано з їхнім розсіюванням. У випадку нейтронів це розсіювання обумовлене їх сильною (ядерною) взаємодією з атомними ядрами. Крім того, наявність у нейтрона магнітного моменту призводить до взаємодії з магнітними моментами атомів, на чому засноване так зване *магнітне розсіювання нейтронів*.

При вивченні хімічної структури звичайно використовуються нейтрони низьких енергій ( $\leq 1$  eV), а сукупність методів дослідження структури і властивостей речовини за допомогою розсіювання таких нейтронів називається *нейтронографією*.

У той час як розсіювання рентгенівських променів атомним ядром сильно зростає при збільшенні атомного номера, розсіювання нейтронів залежить від величини  $A$  значно слабше. Це дозволяє за допомогою нейтронографії визначати положення водневих ядер у речовині значно

точніше, ніж при використанні рентгенівських променів. Крім того, рентгенографія майже не розрізняє сусідні хімічні елементи в періодичній таблиці, у той час як їхня здатність розсіювати нейтрони може дуже відрізнятися. У результаті за допомогою нейтронографії можна, наприклад, розрізняти атоми Ni і Co в одній сполуці. Іншою відмітною рисою нейтронографії є ефект магнітного розсіювання нейтронів, що дозволяє вивчати магнітну структуру речовини.

У наш час нейтронографія знаходить широке застосування при вивченні фізико-хімічних характеристик твердих тіл і рідин, у молекулярній біології тощо.

## 2.7. Мезонна хімія

Мезонна хімія – метод дослідження структури речовини, який використовує властивості мезонів для одержання даних про електронну оболонку молекул, кристалічну та магнітну структуру речовин, швидкості хімічних реакцій та ін. У мезонній хімії звичайно виділяють чотири основних підходи:  $\pi^-$  і  $\mu^-$ -мезонна хімія, вивчення поведінки  $\mu^+$  у речовині та реакції *мюонія* (зв'язаної системи  $\mu^+ e^-$ ).

В основі  $\pi^-$ -мезонної хімії лежить використання ядерної реакції перезарядження  $\pi^-$  на ядрах водню:  $\pi^- + p \rightarrow n + \pi^0$ . Імовірність цієї реакції дуже залежить від заряду ядра атома, з яким зв'язаний водень у хімічній сполуці. Крім того, вона залежить від полярності відповідних хімічних зв'язків. У такий спосіб  $\pi^-$ -мезонний метод дозволяє надійно відрізнити хімічно зв'язаний водень від вільного.

В основі  $\mu^-$ -мезонної хімії лежить вимір рентгенівських спектрів *мюонних атомів* різних хімічних елементів (атомів у яких один з електронів оболонки заміщений мюоном). На відміну від рентгенівських серій звичайних атомів такий спектр залежить від типу хімічної сполуки, до якої належить досліджуваний елемент. Ця властивість дозволяє

аналізувати хімічний склад речовини в закритих контейнерах. Мюони малих енергій також застосовуються для вивчення фізико-хімічних властивостей поверхонь.

У двох останніх підходах позитивні мюони  $\mu^+$ , імплантовані в досліджувані об'єкти, і мюоній виступають як мічені атоми (ізотопні індикатори).  $\mu^+$  використовуються в основному для вивчення магнітної структури речовини (метод мюонної спінової релаксації). Мюоній застосовується для моделювання кінетики деяких хімічних реакцій за участю атомарного водню.

### **Питання і завдання для самоконтролю.**

1. Як позначаються атомні ядра? Які ядра називаються ізомерами?
2. Що таке питома енергія зв'язку атомного ядра?
3. Поясніть за допомогою оболонкової теорії атомного ядра порівняльну стійкість ізотопу кисню  $^{16}_8\text{O}$ .
4. Яким чином у природі утворюються ядра атомів бора?
5. У чому полягає відмінність нейтронографії від рентгенографії як фізико-хімічних методів дослідження?

### 3. Атомні терми

Багатоелектронний атом являє собою систему однакових частинок – електронів. Такі системи в квантовій механіці підкоряються принципу тотожності однакових частинок, відповідно до якого стани, що відрізняються перестановками однакових частинок, потрібно розглядати як ідентичні.

Дослідження спектрів атомів лужних металів показали, що кожна лінія цих спектрів має тонку структуру (складається з двох ліній). Так, найбільш яскрава жовта лінія натрію являє собою дублет з відстанню між лініями 0,6 нм. Досвід показує, що тонку структуру мають атоми не тільки лужних металів, але й інших елементів. Оскільки розщеплення спектральних ліній обумовлено розщепленням енергетичних рівнів, то Паулі запропонував увести нове квантове число для опису станів електрона в атомі. Уленбек і Гаудсміт пов'язали з цим числом поняття про власний кутовий момент електрона, що отримав назву спіну. Як виявили подальші дослідження, спін є квантовою властивістю електрона, що не має класичного аналога. Його існування автоматично випливає з релятивістського рівняння Дірака.

Досвід показує, що антисиметричними хвильовими функціями описуються багаточастинкові системи, що складаються з частинок з напівцілим спіном (електрон, протон та ін.). Симетричні функції описують системи частинок з цілим спіном (фотон,  $\pi$ -мезон та ін.). Антисиметричність багатоелектронної хвильової функції узгоджується з принципом Паулі, відповідно до якого два електрони не можуть одночасно перебувати в одному стані.

В адіабатичному нерелятивістському наближенні стаціонарні стани,  $\Psi$ , багатоелектронного атома можуть бути знайдені за допомогою розв'язання відповідного *рівняння Шредінгера*:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^Z \Delta_i - \sum_{i=1}^Z \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i=2}^Z \sum_{j=1}^{i-1} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right\} \Psi = E\Psi. \quad (3.1)$$

Ці стани є також власними функціями операторів квадратів кутового і спінового моментів електронної оболонки, а також операторів z-компонентів відповідних моментів.

$$\mathbf{L}^2 |\Psi(L, S, M_L, M_S)\rangle = \hbar^2 L(L+1) |\Psi(L, S, M_L, M_S)\rangle;$$

$$\mathbf{L}^z |\Psi(L, S, M_L, M_S)\rangle = \hbar M_L |\Psi(L, S, M_L, M_S)\rangle, \quad M_L = -L, -L+1, \dots, L;$$

$$\mathbf{S}^2 |\Psi(L, S, M_L, M_S)\rangle = \hbar^2 S(S+1) |\Psi(L, S, M_L, M_S)\rangle;$$

$$\mathbf{S}^z |\Psi(L, S, M_L, M_S)\rangle = \hbar M_S |\Psi(L, S, M_L, M_S)\rangle, \quad M_S = -S, -S+1, \dots, S.$$

Атомні енергетичні рівні називають *спектральними термами атомів*. Електростатична взаємодія призводить до того, що для багатоелектронного атома конфігурації з різними значеннями  $L$  і  $S$  розрізняються за енергією.

### 3.1. Векторна модель атома

При описі атома за допомогою нерелятивістської квантової механіки енергетичний рівень із заданими значеннями  $L$  і  $S$  вироджений за різними напрямками векторів  $\vec{\mathbf{L}}$  і  $\vec{\mathbf{S}}$ . Кратність цього виродження дорівнює добутку  $(2L+1)(2S+1)$ . Насправді, через релятивістські ефекти енергія атома виявляється залежною не тільки від величини векторів  $\vec{\mathbf{L}}$  і  $\vec{\mathbf{S}}$ , але і від їхнього взаємного розташування. При цьому орбітальний момент і спін електронної оболонки вже не зберігаються кожний окремо. Залишається лише закон збереження повного моменту  $\vec{\mathbf{J}} = \vec{\mathbf{L}} + \vec{\mathbf{S}}$ , що впливає з ізотропії простору. Тому енергетичні рівні атома повинні характеризуватися відповідним квантовим числом,  $J$ . Однак якщо релятивістські ефекти малі, то величини  $L$  і  $S$  можна вважати гарними квантовими числами (зберігаються довжини векторів орбітального

моменту і повного спіну). Такий зв'язок між векторами моментів називається *LS-зв'язком*. При цьому вироджений рівень із заданими значеннями  $L$  і  $S$  “розщеплюється” на ряд близьких за енергією рівнів, що відрізняються значеннями повного моменту  $J$ . Про це розщеплення говорять як про тонку структуру або мультиплетне розщеплення рівня. Оскільки  $|L - S| \leq J \leq L + S$ , то якщо  $L \geq S$ , рівень із заданими  $L$  і  $S$  розщеплюється на  $2S + 1$  рівнів, а якщо  $L < S$  – на  $2L + 1$  рівнів.

Атомні терми, для яких є малими релятивістські ефекти (реалізується *LS-зв'язок*), називаються *термами Рассела-Саундерса*. Їх прийнято позначати спеціальними символами. При цьому стани з різними значеннями повного орбітального моменту,  $L$ , позначаються великими буквами латинського алфавіту в такий спосіб:

$$\begin{array}{cccccccc} L=0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & \dots \\ & S & P & D & F & G & H \dots \end{array}$$

Ліворуч угорі від символу зазначається число  $2S + 1$ , яке називається *мультиплетністю терму* (воно збігається з числом компонентів тонкої структури, тільки якщо  $L \geq S$ ). Для  $2S + 1 = 1, 2, 3$  говорять відповідно про синглетний, дублетний і триплетний рівні. Праворуч унизу зазначається значення повного моменту  $J$ . Так, наприклад, символ  ${}^3P_1$  позначає рівень з  $L=1$ ,  $S=1$  і  $J=1$ .

### 3.2. Електронна конфігурація

Міжелектронні взаємодії призводять до того, що стан електронної системи можна розглядати тільки в цілому. Однак виявляється, в атомі можна з достатньою точністю розглядати рух кожного електрона в деякому ефективному полі, яке створене ядром атома й іншими електронами. Оскільки таке поле є центрально-симетричним, то стан кожного електрона характеризується певним значенням його орбітального

моменту,  $l$ . Стани окремого електрона багатоелектронного атома, аналогічно атому водню, нумеруються за допомогою головного квантового числа  $n$  ( $n = l + 1, l + 2, \dots$ ). Для заданих значень  $n$  і  $l$  ці стани прийнято позначати символом, що складається з цифри, яка вказує значення головного квантового числа, і малої букви латинського алфавіту, що вказує значення  $l$ , аналогічне позначенню для повного орбітального моменту,  $L$ . Так, символ  $2p$  позначає одноелектронний стан з  $n = 2$  і  $l = 1$ . Повний опис стану електронної системи атома вимагає, поряд із зазначенням квантових чисел  $L$ ,  $S$  і  $J$ , також і перерахування квантових чисел  $n$  і  $l$  для всіх електронів. При цьому якщо декілька електронів перебувають у станах з однаковими  $n$  і  $l$ , то для стислості це прийнято позначати у вигляді показника відповідного ступеня. Наприклад, символ  $1s^2 2s^2 2p^2 \ ^3P_0$  позначає стан атома вуглецю, у якому  $L=1$ ,  $S=1$ ,  $J=0$  і два електрони перебувають у стані  $1s$ , два – у стані  $2s$  і два – у стані  $2p$ . Розподіл електронів в атомі за станами з різними  $n$  і  $l$  називається *електронною конфігурацією*, а електрони з однаковими значеннями  $n$  і  $l$  називаються *еквівалентними*. При заданих значеннях квантових чисел  $n$  і  $l$  електрон може мати  $2l + 1$  різних значення  $z$ -проекції орбітального моменту ( $m$ ) і два різних значення  $z$ -проекції спіну ( $\sigma = \pm 1/2$ ). Тому для заданих значень  $n$  і  $l$  мається  $2(2l + 1)$  різних станів. Відповідно до принципу Паулі, у кожному з таких станів може перебувати не більш ніж по одному електрону. Тому число еквівалентних електронів, які мають задані значення  $n$  і  $l$ , не перевищує значення  $2(2l + 1)$ . Про сукупність електронів, які заповнюють усі такі стани говорять, як про заповнену *електронну оболонку* даного типу. Наприклад, символ  $2p^6$  позначає заповнену оболонку з  $n = 2$  і  $l = 1$ .

Різниця в енергії атомних рівнів з однаковою електронною конфігурацією, але різними значеннями  $L$  і  $S$  пов'язана з електростатичною взаємодією електронів і звичайно в декілька разів

менша різниці в енергії для різних електронних конфігурацій. Взаємне розташування атомних рівнів з однаковою електронною конфігурацією, але різними значеннями  $L$  і  $S$  визначається емпіричним *правилом Хунда*. Відповідно до цього правила, найменшу енергію має терм із найбільшим можливим при даній електронній конфігурації значенням  $S$  і найбільшим можливим при цьому  $S$  значенні  $L$ .

Важливою характеристикою атомного терму є енергія, яку необхідно затратити, щоб цілком відокремити від атома один електрон. Така енергія називається *енергією іонізації атома*. Енергія іонізації, поділена на заряд електрона, називається *іонізаційним потенціалом*. Якщо електрон видаляється з нейтрального атома, то відповідний потенціал називається першим іонізаційним потенціалом. Оскільки перший потенціал іонізації описує енергію відриву електрона, який перебуває на зовнішній електронній оболонці атома, то він має періодичну залежність від атомного номера. Мінімальні значення мають потенціали іонізації лужних металів, а максимальні значення – потенціали інертних газів. Потенціали іонізації для більшості хімічних елементів можуть бути знайдені з великою точністю екстраполяцією атомних термів до границь спектральних серій.

Іонізація атома може бути викликана різними причинами, наприклад, зіткненням із зарядженими частинками, які мають достатню кінетичну енергію. У ролі таких частинок звичайно використовують електрони, протони і ядра атомів гелію. Якщо енергії частинки достатньо для видалення електрона з внутрішніх атомних оболонок, то іонізація супроводжується електромагнітним випромінюванням малої довжини хвилі  $\lambda \leq 0,1$  нм, яке називається *характеристичним рентгенівським випромінюванням*. Така назва підкреслює, що спектр випромінювання залежить головним чином від типу атома і слабо залежить від того, перебуває атом у вільному стані чи в складі хімічної сполуки.

Причина виникнення характеристичного рентгенівського випромінювання полягає в тому, що стан атома з вакансією в одній з його внутрішніх оболонок, що виникає в результаті іонізації атома зарядженою частинкою, є нестабільним. Вакансія заповнюється електроном, що перебуває на більш віддаленій від ядра оболонці, тому що при цьому зменшується повна енергія атома. Різниця енергій оболонок, між якими відбувається перенос електрона, і визначає частоту випромінюваного атомом фотона, що відповідає одній з ліній характеристичного спектра. Лінії спектра групуються в серії, що позначають буквами *K*, *L*, *M*, *N* тощо. Позначенню *K* відповідає сама короткохвильова серія, для якої електрон заповнює вакансію в найбільш глибокій оболонці.

Одним з важливих ефектів, пов'язаних з іонізацією атомів, є *Оже-ефект*, який полягає в емісії електрона з атома, що відбувається в результаті безвипромінювального переходу за наявності в атомі вакансії на внутрішній електронній оболонці. При цьому спочатку відбувається іонізація атома зовнішнім випромінюванням, наприклад, рентгенівським, з утворенням вакансії на одній з внутрішніх оболонок. Такий стан атома є нестабільним, і на другій стадії відбувається заповнення вакансії електроном одного з вище розташованих енергетичних рівнів. Енергія, що виділяється при цьому, передається третьому електрону, що в результаті вилітає з атома. Значення кінетичної енергії таких електронів визначаються природою їхніх атомів, що емітують електрони, і взаємодією цих атомів з оточенням. Оже-ефект може спостерігатися не тільки в атомах, але й у молекулах, а також у твердих тілах. Тому за допомогою Оже-спектрів можна визначати елементний склад приповерхневих шарів твердих тіл і здійснювати хімічний аналіз газів.

В ядерній фізиці ефект, аналогічний Оже-ефекту, коли енергія збудженого ядра передається одному з атомних електронів, називається *внутрішньою конверсією*. На відміну від Оже-електронів, що мають

енергію від 50 до 3000 еВ, енергія конверсійних електронів складає декілька МеВ.

### 3.3. Енергетичні стани еквівалентних електронів

Розглянемо тепер терми, можливі для даної електронної конфігурації. Можна виявити, що внаслідок принципу Паулі електрони заповнених оболонок не роблять внеску в повний орбітальний момент і спін атома. Тому достатньо розглянути тільки електрони незаповнених оболонок. Якщо електрони не еквівалентні, то визначення можливих значень  $L$  і  $S$  проводиться безпосередньо за правилом додавання моментів. Якщо ж ми маємо справу з еквівалентними електронами, то з'являються обмеження, зумовлені принципом Паулі. Розглянемо, наприклад, конфігурацію трьох еквівалентних  $p$ -електронів атома азоту  $2p^3$ . Відповідно до правила додавання моментів, повний орбітальний момент конфігурації може приймати значення 0, 1, 2 і 3. Однак принцип Паулі забороняє стан з  $L=3$ , тому що в цьому випадку обов'язково повинен бути стан з  $z$ -проекцією орбітального моменту, яка дорівнює 3. Цей стан відповідає однаковим квантовим числам  $m=1$  усіх трьох електронів. Тому, відповідно до принципу Паулі, ці три електрони повинні одночасно мати різні проекції спіну, у той час як таких проекцій може бути тільки дві.

Як приклад, одержимо набір термів для атома вуглецю з електронною конфігурацією  $1s^2 2s^2 2p^2$ . У цьому випадку для визначення припустимих значень  $L$  і  $S$  досить вивчити конфігурацію двох еквівалентних  $p$ -електронів  $p^2$ . Для цієї конфігурації принцип Паулі дозволяє тільки наступні набори квантових чисел  $m$  і  $\sigma$ :

$$\begin{array}{ccc}
 & M_L = 0, & M_S = 0 \\
 m_1 = 0, & m_2 = 0 & m_1 = 1, \quad m_2 = -1 & m_1 = -1, \quad m_2 = 1 \\
 \sigma_1 = 1/2, \sigma_2 = -1/2 & \sigma_1 = 1/2, \sigma_2 = -1/2 & \sigma_1 = 1/2, \sigma_2 = -1/2
 \end{array}$$
  

$$\begin{array}{ccc}
 & M_L = 1, & M_S = 0 & & M_L = 1, & M_S = 1 \\
 m_1 = 1, & m_2 = 0 & m_1 = 0, & m_2 = 1 & m_1 = 1, & m_2 = 0 \\
 \sigma_1 = 1/2, \sigma_2 = -1/2 & \sigma_1 = 1/2, \sigma_2 = -1/2 & & & \sigma_1 = 1/2, \sigma_2 = 1/2
 \end{array}$$
  

$$\begin{array}{c}
 M_L = 2, \quad M_S = 0 \\
 m_1 = 1, \quad m_2 = 1 \\
 \sigma_1 = 1/2, \sigma_2 = -1/2
 \end{array}$$

Тут  $M_L = m_1 + m_2$ ,  $M_S = \sigma_1 + \sigma_2$ .

Ми обмежилися розглядом станів з не негативними значеннями  $M_L$  і  $M_S$ , тому що негативні значення цих величин не дають нічого нового для аналізу термів. Легко побачити, що максимальному значенню повного орбітального моменту  $L = 2$  може відповідати тільки нульовий повний спіні. Отже, маємо в наявним терм  ${}^1D_2$ . Цьому терму повинні відповідати ще по одному стану з  $M_L = 1$ ,  $M_S = 0$  і  $M_L = 0$ ,  $M_S = 0$ . Наявність одного стану з  $M_L = 1$ ,  $M_S = 1$  показує, що повинні бути терми  ${}^3P_J$ , ( $J = 0, 1, 2$ ), яким також відповідає один стан з  $M_L = 1$ ,  $M_S = 0$  і один стан з  $M_L = 0$ ,  $M_S = 0$ . У результаті залишається тільки один неврахований стан з  $M_L = 0$ ,  $M_S = 0$ , що очевидно відповідає терму  ${}^1S_0$ .

### 3.4. Спін -орбітальна взаємодія

Магнітні властивості атома значною мірою визначаються магнітним моментом його електронної оболонки. Розглянемо величину магнітного

моменту,  $p_m$ , одного електрона, який рухається по круговій орбіті навколо нерухомого атомного ядра. Відповідно до визначення магнітного моменту кругової рамки зі струмом, ця величина дорівнює добутку сили струму,  $I$ , на площу рамки,  $A$ .

$$p_m = I \cdot A, \quad (3.2)$$

де  $I = \frac{-e}{t} = \frac{-e v}{2\pi r}$ ;  $A = \pi r^2$  ( $r$  – радіус орбіти електрона).

Підставляючи значення струму і площі кругової орбіти у формулу (3.2), одержимо

$$p_m = \frac{-e}{2m} mvr = \frac{-e}{2m} l, \quad (3.3)$$

де  $l$  – класичний орбітальний момент електрона.

Переходячи до квантовомеханічного опису, замінюємо орбітальний момент електрона на відповідний оператор кутового моменту,  $\vec{I}$ :

$$p_m = \frac{-e}{2m} mvr = \frac{-e}{2m} l = \frac{-e\hbar}{2m} \vec{I} = -\beta_e \vec{I}, \quad (3.4)$$

де  $\beta_e \approx 0.927 \cdot 10^{-23}$  Дж/Тл називається *магнетоном Бора*. У системі СГСЕ

$$\beta_e = \frac{-e\hbar}{2mc} \approx 0.927 \cdot 10^{-20} \text{ ерг/Гс.}$$

Взаємодія спінового й орбітального моментів робить внесок в енергію атома. Його можна виразити як енергію спінового струму, з яким пов'язаний спіновий магнітний момент електрона в магнітному полі, створюваному його орбітальним рухом.

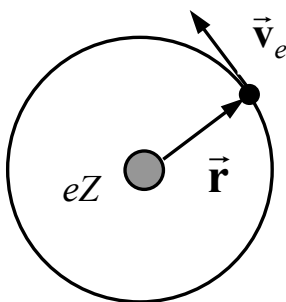


Рис. 3.1. Система електрон – атомне ядро.

Відповідно до закону Біо-Савара у точці, де перебуває електрон, магнітне поле, створюване ядром атома з зарядом  $Ze$ , визначається за формулою:

$$\vec{H} = -\frac{Ze}{cr^3}(\vec{v}_e \times \vec{r}) = \frac{Ze\hbar}{m_e cr^3} \vec{I} = \frac{Z}{r^3} 2\beta_e \vec{I}. \quad (3.5)$$

Для енергії електрона в цьому магнітному полі одержимо наступний вираз:

$$E = -\vec{H} \cdot \vec{p}_s = (2\beta_e)^2 \frac{Z}{r^3} \vec{s} \cdot \vec{I} = a\vec{s} \cdot \vec{I}, \quad (a > 0). \quad (3.6)$$

Відповідно до теорії Бора  $r \sim Z^{-1}$ . Тому  $A \sim Z^4$ . За рахунок екранування заряду ядра внутрішніми електронами насправді спостерігається квадратична залежність  $A \sim Z^2$ .

Звичайно всі хімічні елементи поділяють на три групи за інтенсивністю спін-орбітальної взаємодії:

1.  $Z = 1 - 31$  – спін-орбітальна взаємодія достатньо слабка, щоб розглядати орбітальний та спіновий моменти як гарні квантові числа. Енергетичні стани таких атомів називаються термами Рассела-Саундерса, а оператор повного кутового моменту електронної оболонки,  $\vec{J}$ , визначається як векторна сума орбітального,  $\vec{L}$ , і спінового,  $\vec{S}$ , моментів оболонки.

2.  $Z = 32 - 70$  – спін-орбітальна взаємодія середньої сили. Застосовується теорія збурень.

3.  $Z \geq 71$  – сильна спін-орбітальна взаємодія. Використовується послідовний квантово-релятивістський підхід (теорія Дірака).

Для термів Рассела-Саундерса найбільш сильно взаємодіють орбітальний та спіновий моменти того ж самого електрона. Тому гамільтоніан спін-орбітальної взаємодії для електронної оболонки, що містить  $n$  електронів, може бути записаний у вигляді:

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^n a_i \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i. \quad (3.7)$$

Можна показати, що внаслідок принципу заборони Паулі орбітальний та спіновий моменти заповненої оболонки дорівнюють нулю. Використовуючи закони квантової механіки, можна також виявити, що енергія спін-орбітальної взаємодії для заповненої оболонки, що описується формулою (3.7), також дорівнює нулю. Тому заповнені електронні оболонки не дають внеску в магнітні властивості атома. Нехай заповнення оболонки менше або дорівнює половинному  $n \leq 0.5 n_{\max}$ . Тоді відповідно до правила Хунда найбільш вигідним за енергією буде стан з максимальним значенням повного спіну. У цьому випадку формула (3.7) може бути записана так:

$$\mathbf{H} = \frac{a}{n} \vec{S} \sum_{i=1}^n \vec{l}_i = A \vec{S} \cdot \vec{L}, \quad A > 0. \quad (3.8)$$

Енергія спін-орбітальної взаємодії (3.8) для терму, що задається хвильовою функцією  $|\Psi\rangle$ , має вигляд:

$$E = \langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle = A \langle \Psi | \vec{S} \cdot \vec{L} | \Psi \rangle = \frac{A}{2} \langle \Psi | (\vec{S} + \vec{L})^2 - \vec{S}^2 - \vec{L}^2 | \Psi \rangle. \quad (3.9)$$

Оскільки для термів Рассела-Саундерса  $S$  і  $L$  є гарними квантовими числами (зберігаються довжини векторів відповідних величин), то енергія спіно-орбітальної взаємодії визначається формулою:

$$E = \frac{A}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]. \quad (3.10)$$

Енергія терму мінімальна при мінімальному значенні  $J$  ( $J_{\min} = |S - L|$ ).

Такі стани називаються *нормальними мультиплетами*.

Якщо  $n > 0,5 n_{\max}$   $S = 0,5(n_{\max} - n)$  і

$$\mathbf{H} = a \sum_{i=1}^n \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i = a \sum_{i=1}^{n_{\max}} \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i - a \sum_{i=n+1}^{n_{\max}} \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i. \quad (3.11)$$

Оскільки перша сума в (3.11) відповідає заповненій оболонці, то вона перетворюється на нуль. Тому

$$\mathbf{H} = -\frac{a}{n_{\max} - n} \vec{S} \cdot \vec{L} = -A' \vec{S} \cdot \vec{L}, \quad A' > 0. \quad (3.12)$$

У цьому випадку легко показати, що мінімальну енергію має стан з максимальним значенням повного кутового моменту, ( $J_{\max} = S + L$ ).

Подібні стани називаються *оберненими мультиплетами*.

Якщо спіно-орбітальна взаємодія для окремого електрона є великою в порівнянні з електростатичною взаємодією різних електронів, то в атомі реалізується так званий *jj-зв'язок*. У цьому випадку для кожного електрона орбітальний і спіновий моменти складаються в повний кутовий момент електрона, а сумарний повний момент атома утворюється додаванням повних моментів окремих електронів.

Різко виражений *jj-зв'язок* зустрічається рідко тільки у важких атомів. Слід відзначити, що як *jj-зв'язок*, так і *LS-зв'язок* є двома граничними випадками. Звичайно в атомах спостерігаються більш складні проміжні

види зв'язку. Розглянуті ж вище граничні випадки мають просту фізичну інтерпретацію і зручні для класифікації атомних термів.

### 3.5. Зсув Лемба

Послідовний розрахунок тонкої структури спектра воднеподібних атомів вимагає застосування релятивістської квантової теорії Дірака. Відповідно до цієї теорії, у воднеподібних атомів рівні з однаковими квантовими числами  $n$  і  $j$  точно співпадають незалежно від значень квантового числа  $l$ . Зокрема, для атома водню повинні співпадати терми  $2S_{1/2}$  і  $2P_{1/2}$ . Однак, як було показано Лембом, рівень  $2S_{1/2}$  розташований вище рівня  $2P_{1/2}$  на  $1000 \text{ Мгц}$ . Така експериментальна перевірка теоретичного прогнозу є принциповою для встановлення границі застосовності теорії Дірака. Її теоретична інтерпретація стала початком створення квантової електродинаміки. Різницю між рівнями тонкої структури з однаковими квантовими числами  $n$  і  $j$ , але різними  $l$  називають *зсувом Лемба*. Цей зсув обумовлений квантовими флуктуаціями електромагнітних і електрон-позитронних полів, які порушують закон Кулона. Для звичайного атома водню превалюють нульові коливання електромагнітного поля, а для мюонного атома водню – віртуальне народження й анігіляція електрон-позитронних пар. В останньому випадку рівень  $2S_{1/2}$  розташований нижче рівня  $2P_{1/2}$ . Вимір зсуву Лемба дозволяє зробити висновок про точність, з якою в атомних масштабах є справедливим закон Кулона. У наш час вважається, що цей закон виконується аж до відстаней у  $10^{-16}$  см.

#### Питання і завдання для самоконтролю.

1. Що називається електронною конфігурацією атома?
2. Визначте максимально можливі значення спіну та орбітального моменту конфігурацій еквівалентних електронів  $p^3$  і  $d^4$ .

3. Чому характеристичний рентгенівський спектр атома майже не залежить від того, до складу якої хімічної сполуки він входить?
4. Як енергія спин - орбітальної взаємодії залежить від природи хімічного елементу?
5. Яке значення повного кутового моменту мають в основному стані атоми гелію, азоту та кисню?

## 4. Електричні та магнітні властивості атомів і малих молекул

Атоми і молекули можна розглядати в межах класичної електродинаміки як системи точкових зарядів, що рухаються, – позитивно заряджених ядер атомів і негативно заряджених електронів. У межах такого опису не можна пояснити стійкість атомів і природу гомеоплярного хімічного зв'язку. Ряд принципових питань виникає і при описі магнітних властивостей речовини. Проте класичний опис дозволяє дати просте пояснення багатьом закономірностям, а його наочність часто значно перевершує відповідний квантовомеханічний опис. Тому багато понять та ідей класичної теорії знайшли своє відображення в більш точній квантовій теорії.

### 4.1. Мультипольне розкладання

Розглянемо потенціал, створюваний системою  $N$  зарядів  $q_i$  на відстані, яка значно перевищує характерні розміри цієї системи (найбільшу відстань між зарядами).

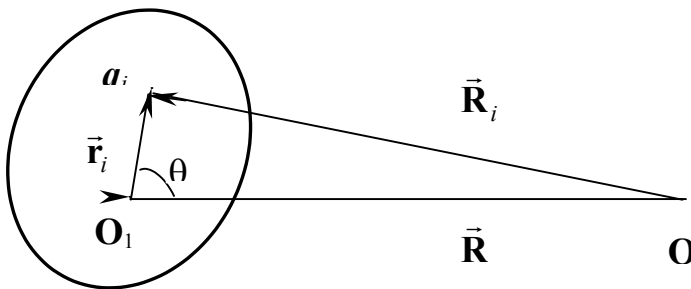


Рис. 4.1. Система зарядів, що створює електричний потенціал у вилученій точці  $O$ .

Нехай  $R$  є відстань від початку координат до точки, у якій визначається сумарний електричний потенціал: 
$$\Phi = \sum_{i=1}^N \varphi_i = \sum_{i=1}^N \frac{q_i}{R_i}.$$
 Подамо цей

потенціал у вигляді степеневого ряду за параметром  $1/R$ . Таке зображення потенціалу системи зарядів називається *мультипольним розкладанням*.

$$R_i = \sqrt{R^2 + r_i^2 - 2rR \cos \theta} = R \sqrt{1 - \frac{2}{R} \langle r_i | n \rangle + \frac{r^2}{R^2}} = R \sqrt{1 - x}, \quad (4.1)$$

де введено позначення  $x = \frac{2}{R} \langle r_i | n \rangle - \frac{r^2}{R^2}$ , а для векторів використовуються дужкові позначення Дірака:  $\vec{\mathbf{R}} \equiv |R\rangle$ .  $|n\rangle = \frac{|R\rangle}{R}$  – одиничний вектор у напрямку вектора  $|R\rangle$ ,  $\langle r_i | n \rangle$  – скалярний добуток векторів  $|r_i\rangle$  і  $|n\rangle$ .

При великих  $R$  параметр  $x \ll 1$ . Тому

$$\varphi_i = \frac{q_i}{R \sqrt{1-x}} = \frac{q_i}{R} \left[ 1 + \frac{x}{2} + \frac{3}{8} x^2 + \dots \right] = \frac{q_i}{R} \left[ 1 + \frac{\langle r_i | n \rangle}{R} + \frac{1}{2R^2} (3 \langle r_i | n \rangle^2 - r_i^2) + \dots \right].$$

Таким чином,

$$\Phi = \sum_{i=1}^N \varphi_i = \frac{q_0}{R} + \frac{\langle p | n \rangle}{R^2} + \frac{1}{2R^3} \langle n | \mathbf{Q} | n \rangle, \quad (4.2)$$

де  $q_0$  – повний заряд системи;

$$|p\rangle = \sum_{i=1}^{Nr} q_i |r_i\rangle, \quad \mathbf{Q} = \sum_{i=1}^N q_i (3|r_i\rangle\langle r_i| - r^2). \quad (4.3)$$

Векторна величина  $|p\rangle$  називається *дипольним моментом* системи зарядів.

Матриця  $\mathbf{Q}$  називається тензором *квадрупольного моменту*.

## 4.2. Основні властивості дипольного моменту

Розглянемо властивості дипольного моменту. З його визначення випливає, що вектор дипольного моменту спрямований від центра ваги негативних зарядів до центра ваги позитивних зарядів. Наприклад, для системи, яка складається з двох зарядів, що відрізняються тільки знаком, у

будь-якій системі координат вектор дипольного моменту спрямований, як показано нижче на рис. (4.2).

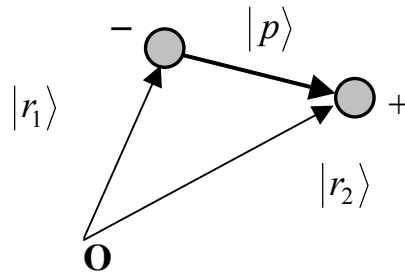


Рис. 4.2. Вектор дипольного моменту системи двох зарядів.

Знайдемо умову, при якій вектор  $|p\rangle$  не залежить від вибору системи координат і, отже, дипольний момент є внутрішньою характеристикою системи зарядів. Для цього розглянемо ту саму систему зарядів у двох різних системах координат з початками в точках  $O$  і  $O_1$ .

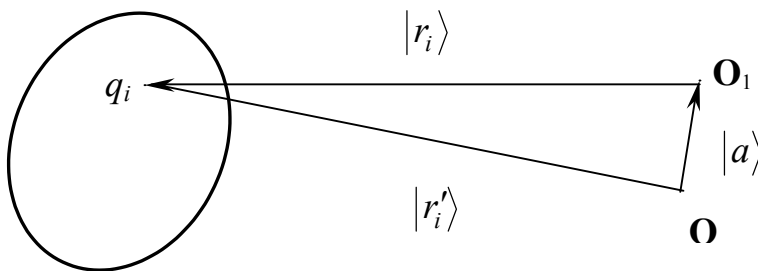


Рис. 4.3. Точковий заряд  $q_i$  у двох різних системах координат.

$$|p_1\rangle = \sum_{i=1}^N q_i |r_i\rangle,$$

$$|p_2\rangle = \sum_{i=1}^N q_i |r'_i\rangle = \sum_{i=1}^N q_i (|r_i\rangle + |a\rangle) = \sum_{i=1}^N q_i |r_i\rangle + |a\rangle \sum_{i=1}^N q_i.$$

Таким чином,

$$|p_2\rangle = |p_1\rangle + q_0 |a\rangle,$$

де  $q_0$  – повний заряд системи.

Отже, дипольний момент системи зарядів не залежить від вибору початку координат, якщо її повний заряд,  $q_0$ , дорівнює нулю. Тільки в цьому випадку можна говорити, що дипольний момент є внутрішньою характеристикою системи зарядів.

Як одиниця виміру дипольних моментів молекул звичайно використовується позасистемна одиниця – дебай ( $D$ ), яка дорівнює  $10^{-18}$  СГСЕ ( $1/3 \times 10^{-29}$  Кл $\times$ м). Це викликано тим, що дипольні моменти більшості молекул мають величину порядку  $1D$ .

Таблиця 4.1.

#### Дипольні моменти, $p$ , деяких молекул у газовій фазі

Молекула	$p$ , ( $D$ )	Молекула	$p$ , ( $D$ )
H <sub>2</sub> O	1.84	H <sub>2</sub> S	1.7
NH <sub>3</sub>	1.48	CH <sub>3</sub> OH	1.7
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.25	CH <sub>3</sub> CN	3.51
NO <sub>2</sub>	0.29	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	1.67

Покажемо тепер, що дипольний момент системи зарядів, яка має центр інверсії, дорівнює нулю. При класичному описі дипольного моменту наявність центра інверсії означає співпадання центрів ваги позитивного і негативного зарядів, що негайно призводить до нульового значення відповідного дипольного моменту. Квантовомеханічний опис системи зарядів з центром інверсії не настільки очевидний. Згідно з правилами квантової механіки, усім фізичним величинам типу енергії, дипольного моменту тощо ставляться у відповідність лінійні ермітові оператори. Операція інверсії,  $\mathbf{I}$ , одночасно змінює знаки всіх просторових координат системи зарядів:

$$\mathbf{I}|r\rangle = -|r\rangle.$$

Тому оператор дипольного моменту також змінює знак при дії операції інверсії. Якщо квантовомеханічна система має центр інверсії, то оператор інверсії повинен комутувати з повним гамільтоніаном системи  $\mathbf{H}$  ( $\mathbf{H}\mathbf{I} = \mathbf{I}\mathbf{H}$ ). Тому, відповідно до правил квантової механіки, будь-який невироджений стан,  $|\Psi\rangle$ , повинен підкорятися умові

$$\mathbf{I}|\Psi\rangle = \pm|\Psi\rangle.$$

Тому в будь-якому невиродженому стані системи зарядів, яка має центр інверсії, середнє значення оператора дипольного моменту,  $\mathbf{p}$ , підкоряється тотожності:

$$\langle\Psi|\mathbf{p}|\Psi\rangle = -\langle\Psi|\mathbf{p}|\Psi\rangle = 0.$$

Ізольовані атоми мають центр інверсії і, тому їхній дипольний момент звичайно дорівнює нулю. Винятком є атом водню, для якого спостерігається випадкове виродження.

### 4.3. Основні властивості квадрупольного моменту

Розглянемо тепер основні властивості квадрупольного моменту. Оскільки кожен радіус-вектор  $|r_i\rangle$  має три проекції (компоненти), то матриця  $\mathbf{Q}$  має розміри  $3 \times 3$ , а її матричні елементи визначаються за формулою:

$$Q^{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^N q_i (3r_i^\alpha r_i^\beta - \delta_{\alpha\beta} r_i^2), \quad (\alpha, \beta = x, y, z), \quad (4.4)$$

де  $\delta_{\alpha\beta}$  – символ Кронекера:

$$\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1, & \alpha = \beta \\ 0, & \alpha \neq \beta \end{cases}.$$

Наприклад,

$$Q^{xx} = \sum_{i=1}^N q_i (2x_i^2 - y_i^2 - z_i^2), \quad Q^{xy} = 3 \sum_{i=1}^N q_i x_i y_i.$$

Таким чином, при поворотах системи координат компоненти  $Q$  перетворюються як добутки компонент двох радіусів-векторів. Такі 9-компонентні величини називаються *тензорами*.

Легко показати, що сума діагональних елементів  $Q$  тотожно дорівнює нулю ( $Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz} = 0$ ). Тому квадрупольний момент має 5 незалежних компонент.

Аналогічно розгляду умови інваріантності дипольного моменту можна показати, що квадрупольний момент є внутрішньою характеристикою системи зарядів, якщо повний заряд і дипольний момент одночасно дорівнюють нулю.

За допомогою мультипольного розкладання можна легко віднайти енергію точкового диполя в електричному полі. Згідно (4.2),

$$\Phi = \frac{\langle p|n \rangle}{R^2}.$$

Тому енергія взаємодії диполя з точковим зарядом,  $q$ , має вигляд:

$$E = \frac{\langle p|n \rangle}{R^2} q = -\langle p|\varepsilon \rangle, \quad (4.5)$$

де  $|\varepsilon \rangle$  – вектор напруженості поля точкового заряду.

Унаслідок принципу суперпозиції для електричних полів формула (4.5) описує енергію диполя в електричному полі незалежно від того, яким чином це поле створене. Тому формула (4.5) має загальний характер.

#### 4.4. Ефект Штарка

Розщеплення енергетичних рівнів атома в електричному полі називається *ефектом Штарка*. Якщо поправки до енергій є лінійними по

полю, то відповідний ефект називають *лінійним ефектом Штарка*. Він виявляється в атомі водню і сильно збуджених станах атомів інших елементів у сильних полях. Завдяки тому, що дипольні моменти звичайних атомів дорівнюють нулю, для них спостерігається квадратичний ефект Штарка, для якого поправки до енергій є пропорційними другому ступеню напруженості електричного поля.

При віддзеркаленні в площині, яка проходить через вісь  $z$ , енергія атома зберігається, а  $z$ -проекція орбітального моменту,  $M$ , змінює знак. Тому енергетичні рівні атома з протилежними значеннями квантового числа,  $M$ , мають однакову енергію. Очевидно, що таке виродження енергетичних рівнів збережеться й в електричному полі, спрямованому по осі  $z$ . Тому *при ефекті Штарка спостерігається дворазове виродження енергетичних рівнів атома*.

#### 4.5. Взаємодія точкових диполів

Напруженість електричного поля  $|\varepsilon\rangle$ , створюваного точковим диполем у точці, заданої радіус-вектором  $|R\rangle$ , визначається за формулою:

$$|\varepsilon\rangle = -grad(\Phi), \quad (4.6)$$

де  $grad(\Phi) = \frac{\partial\Phi}{\partial x}|i\rangle + \frac{\partial\Phi}{\partial y}|j\rangle + \frac{\partial\Phi}{\partial z}|k\rangle$ ,  $|i\rangle, |j\rangle, |k\rangle$  – одиничні вектори, які задають напрямки координатних осей.

Тому для точкового диполя напруженість електричного поля має вигляд:

$$|\varepsilon\rangle = -grad\left(\frac{\langle p|n\rangle}{R^2}\right) = -grad\left(\frac{\langle p|R\rangle}{R^3}\right).$$

Використовуючи визначення градієнта, одержимо

$$|\varepsilon\rangle = -\text{grad}(\langle p|R\rangle)\frac{1}{R^3} - \langle p|R\rangle\frac{\partial}{\partial R}\left(\frac{1}{R^3}\right)|n\rangle.$$

Таким чином, напруженість електричного поля, створюваного точковим диполем у точці, яка задається радіус-вектором  $|R\rangle$ , визначається за формулою:

$$|\varepsilon\rangle = -\frac{|p\rangle}{R^3} + 3\langle p|n\rangle\left(\frac{1}{R^3}\right)|n\rangle. \quad (4.7)$$

За допомогою формули (4.7) можна одержати вираз для енергії взаємодії двох точкових диполів  $|p_1\rangle$  і  $|p_2\rangle$ . Очевидно, що ця енергія є еквівалентною енергії першого диполя в полі другого диполя  $\varepsilon_2$ . Тому  $E = -\langle p_1|\varepsilon_2\rangle$ . Виражаючи  $|\varepsilon_2\rangle$  за допомогою формули (4.7), одержимо для енергії взаємодії двох точкових диполів наступний результат:

$$E = \frac{\langle p_1|p_2\rangle - 3\langle p_1|n\rangle\langle p_2|n\rangle}{R^3}. \quad (4.8)$$

Тут  $R$  – відстань між диполями,  $|n\rangle$  – одиничний вектор, спрямований по лінії, яка з'єднує точкові диполі.

#### 4.6. Взаємодія атомів на великих відстанях

Як уже зазначалося, дипольні моменти звичайних атомів дорівнюють нулю. Нехай також дорівнюють нулю квадрупольні моменти цих атомів, що спостерігаються для станів з нульовим значенням орбітального моменту ( $S$ -термів). Пряме використання формули (4.8) дає нульове значення для енергії взаємодії таких атомів. Однак кожен атом складається з позитивно зарядженого ядра і негативно заряджених електронів. Тому при зближенні двох атомів кулонівські взаємодії деформують сферичну симетрію електронних оболонок та призводять до появи наведених

дипольних моментів і взаємному притяганню атомів. Послідовний опис цього ефекту вимагає застосування правил квантової механіки, згідно яким необхідно замінити вектори дипольних моментів у формулі (4.8) на відповідні оператори. У результаті з'являється операторний аналог формули (4.8), який називається *оператором диполь-дипольної взаємодії*. Нехай два однакових ізольованих атоми описуються однієї і тією ж хвильовою функцією  $|\Psi_0\rangle$ . При зближенні атомів диполь-дипольна взаємодія переводить  $|\Psi_0\rangle$  у лінійну комбінацію всіх можливих атомних станів:

$$|\Phi\rangle = \sum_{i=0}^n a_i |\Psi_i\rangle.$$

Якщо взаємодія слабка (відстань між атомами є великою), то для його опису можна застосувати теорію збурень. Завдяки тому, що ми розглядаємо атоми з нульовим значенням дипольного моменту,  $\langle\Psi_0|\mathbf{p}|\Psi_0\rangle=0$ , де  $\mathbf{p}$  – оператор дипольного моменту. Тому в першому порядку теорії збурень атоми не взаємодіють. Недіагональні матричні елементи оператора  $\mathbf{p}$  можуть бути відмінні від нуля. Вони з'являються тільки в другому порядку теорії збурень, для якого поправка до енергії квадратична за диполь-дипольною взаємодією. З формули (4.8) випливає, що енергія взаємодії двох точкових диполів обернено пропорційна третьому ступеню відстані між ними. Тому енергія взаємодії двох атомів, що перебувають у станах з нульовим дипольним моментом, пропорційна  $1/R^6$ .

Розглянемо тепер два однакові атоми, один з яких перебуває в основному стані  $|\Psi_0\rangle$ , а інший – у збудженому стані  $|\Psi_1\rangle$ . Відповідно до правил квантової механіки, повна хвильова функція двох таких невзаємодіючих атомів має вигляд:

$$|\Phi\rangle = |\Psi_0\rangle|\Psi_1\rangle \pm |\Psi_1\rangle|\Psi_0\rangle.$$

Якщо відмінним від нуля є матричний елемент  $\langle\Psi_0|\mathbf{p}|\Psi_1\rangle$ , то атоми взаємодіють уже в першому порядку теорії збурень. Отже, енергія такої взаємодії пропорційна  $1/R^3$ .

Розглянемо взаємодію квадрупольних атомів (атомів у станах з ненульовим орбітальним моментом). Енергію системи зарядів в електричному полі можна також знайти, розкладаючи потенціал електричного поля в ряд за ступенями відстаней між зарядами:

$$\Phi(\mathbf{R} + \mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{R}) + \sum_{\alpha} \frac{\partial\Phi}{\partial R_{\alpha}} r_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} r_{\alpha} r_{\beta} \frac{\partial^2\Phi}{\partial R_{\alpha} \partial R_{\beta}} + \dots \quad (4.9)$$

Оскільки за відсутності зарядів потенціал електричного поля підкоряється рівнянню Лапласа  $\Delta\Phi = 0$ , то енергія системи зарядів в електричному полі може бути записана у вигляді:

$$E = \sum_{i=1}^N q_i \Phi(\mathbf{R} + \mathbf{r}_i) = q_0 \Phi(\mathbf{R}) - \langle p|\varepsilon\rangle + \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} \frac{\partial^2\Phi}{\partial r_{\alpha} \partial r_{\beta}}. \quad (4.10)$$

Таким чином, у неоднорідному електричному полі лінійний по полю ефект може спостерігатися за рахунок квадрупольного моменту. Оскільки відповідно до формули (4.2) потенціал точкового квадруполя пропорційний  $R^{-3}$ , то енергія взаємодії двох квадрупольних атомів, що перебувають на великій відстані один від одного, пропорційна  $R^{-5}$ .

Якщо розглядати взаємодію атомів газу при ненульовій температурі, то її треба усереднити за всіма можливими орієнтаціями моментів атомів у просторі. У результаті такого усереднення обертаються на нуль усі лінійні за мультипольними моментами поправки теорії збурень для енергії

міжатомної взаємодії. Тому усереднені сили взаємодії між атомами на великих відстанях підкоряються закону:

$$E \sim 1/R^6. \quad (4.11)$$

Сили притягання між атомами на великих відстанях називають звичайно *ван-дер-ваальсовими силами*.

#### 4.7. Орієнтаційна і деформаційна поляризованість

Будь-який діелектрик, розташований в електричному полі, поляризується: у ньому під дією поля відбуваються процеси зсуву або переміщення електричних зарядів. Оскільки заряди різних знаків зміщуються в полі в протилежних напрямках, то відбувається просторовий поділ зарядів, що призводить до виникнення електричних диполів. У діелектрику знаходяться різні електричні заряди, які в електричному полі створюють різні типи диполів. Якщо підсумувати всі дипольні моменти, то отримана величина буде характеризувати ступінь поляризованості діелектрика. Щоб ця величина не залежала від розмірів зразка, беруть питому величину – сумарний дипольний момент одиниці об'єму матеріалу.

Напруженість електричного поля всередині атома водню  $\varepsilon \sim \frac{e}{r^2}$  що складає величину приблизно в  $10^{10}$  В/см. Це є значно більше критичної напруженості 30000 В/см, при якій виникає електричний пробій у сухому повітрі. Тому звичайні електричні поля, що використовуються в експерименті, значно менше внутрішньоатомних полів.

Енергію системи зарядів у слабкому електричному полі можна розкласти в ряд за ступенями напруженості поля:

$$E = E_0 + \left( \frac{dE}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon=0} \varepsilon + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2E}{(d\varepsilon)^2} \right)_{\varepsilon=0} \varepsilon^2 + \dots \quad (4.12)$$

Порівнюючи цей вираз з формулою (4.5), одержимо, що

$$\left(\frac{dE}{d\varepsilon}\right)_{\varepsilon=0} = -p.$$

Це дозволяє переписати вираз для енергії в більш простому вигляді:

$$E = E_0 - p\varepsilon - \frac{1}{2}\alpha\varepsilon^2, \quad (4.13)$$

де  $\alpha = -\left(\frac{d^2E}{(d\varepsilon)^2}\right)_{\varepsilon=0}$  називається *поляризованістю*.

Дипольний момент системи зарядів за присутності електричного поля напруженістю  $\bar{\varepsilon}$  визначається аналогічно (4.5):  $p_{\bar{\varepsilon}} = -\left(\frac{dE}{d\varepsilon}\right)_{\varepsilon=\bar{\varepsilon}}$ . Тоді, якщо  $p = 0$ , то  $p_{\bar{\varepsilon}} = \alpha\bar{\varepsilon}$ , і ця величина називається *індукованим дипольним моментом*.

Розглянемо набір точкових диполів в електричному полі напруженості  $\varepsilon$  за умови, що диполі можуть мати тільки дві орієнтації: по полю і проти поля, а взаємодія між диполями є малою. При ненульовій температурі середнє значення дипольного моменту,  $\langle p \rangle$ , має вигляд:

$$\langle P \rangle = \frac{pN_p - pN_{-p}}{N_p + N_{-p}}, \quad (4.14)$$

де  $N_p$  і  $N_{-p}$  – числа диполів на одиницю об'єму, орієнтованих по полю і проти поля відповідно. Використовуючи формулу Больцмана для чисел  $N_p$  і  $N_{-p}$ , одержимо наступний вираз для середнього значення дипольного моменту:

$$\langle p \rangle = \frac{\exp\left(\frac{p\varepsilon}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{p\varepsilon}{kT}\right)}{\exp\left(\frac{p\varepsilon}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{p\varepsilon}{kT}\right)} p,$$

де  $k$  – стала Больцмана.

У слабких полях  $p\varepsilon \ll kT$ . Тому:

$$\langle p \rangle = \frac{p^2}{kT} \varepsilon = \alpha_{or} \varepsilon. \quad (4.15)$$

Коефіцієнт пропорційності між середнім значенням дипольного моменту і зовнішнім електричним полем називається *орієнтаційною поляризованістю*  $\alpha_{or}$ . Легко побачити, що ця величина обернено пропорційна температурі.

Більш точний розрахунок, що враховує всі можливі орієнтації вектора дипольного моменту в тривимірному просторі, призводить тільки до появи у формулі для  $\langle p \rangle$  коефіцієнта  $1/3$ .

Крім орієнтаційної поляризованості існує також *деформаційна поляризованість*, пов'язана з деформацією розподілу зарядів (наприклад, електронної оболонки атома) під впливом застосованого електричного поля. Важливою властивістю цієї поляризованості є її слабка залежність від температури. Для атома водню деформаційна поляризованість дорівнює  $\approx 0,6 \times 10^{-24}$  см<sup>3</sup>. Тому навіть у полі напруженості 30000 В/см (100 СГСЕ) індукований дипольний момент водню дорівнює  $\approx 10^{-22}$  СГСЕ ( $10^{-4} D$ ).

#### 4.8. Ван-дер-ваальсови взаємодії між молекулами

Розглянемо взаємодію точкових диполів (малих молекул) за умови, що енергія теплового руху диполів ( $kT$ ) значно перевищує енергію їх взаємодії. Припустимо, що диполі розташовані на одній прямій і для них можливі тільки дві взаємні орієнтації: рівнобіжна та антипаралельна. Енергії диполь-дипольної взаємодії, що відповідають таким орієнтаціям легко можуть бути обчислені за формулою (8) і відрізняються тільки знаком ( $E_{1,2} = \pm \frac{2p_1 p_1}{R^3}$ ). При нульовій температурі найбільш вигідною буде

рівнобіжна орієнтація диполів. При будь-якій ненульовій температурі тепловий рух диполів буде конкурувати з дією диполь-дипольної взаємодії, призводячи до руйнування рівнобіжної орієнтації. При ненульовій температурі середнє значення енергії взаємодії двох диполів має вигляд:

$$\langle E \rangle = \frac{E_1 N_1 - E_2 N_2}{N_1 + N_2}, \quad (4.16)$$

де  $N_1$  і  $N_2$  – числа пар диполів на одиницю об'єму, що мають антипаралельні та рівнобіжні взаємні орієнтації відповідно. Використовуючи формулу Больцмана для чисел  $N_1$  і  $N_2$ , одержимо наступний вираз для середнього значення енергії диполь-дипольної взаємодії:

$$\langle E \rangle = -E_1 \frac{\exp(\frac{E_1}{kT}) - \exp(-\frac{E_1}{kT})}{\exp(\frac{E_1}{kT}) + \exp(-\frac{E_1}{kT})}.$$

При температурах, для яких  $E_1 \ll kT$ ,

$$\langle E \rangle = -\frac{4p_1^2 p_2^2}{kT} \times \frac{1}{R^6}. \quad (4.17)$$

Упровадження аналогічного усереднення за всіма можливими взаємними орієнтаціями диполів у тривимірному просторі призводить до громіздких викладок. Однак кінцева формула для енергії взаємодії відрізняється від (4.17) тільки множником 1/6. Міжмолекулярні взаємодії, які описуються формулою типу (4.17), називаються *орієнтаційними ван-дер-ваальсовими взаємодіями*.

Електричне поле диполя може індукувати дипольний момент у неполярній молекулі. У результаті між постійним і наведеним дипольними

моментами виникає притягання, енергія якого пропорційна поляризованості неполярної молекули і обернено пропорційна шостому ступеню міжмолекулярної відстані. Така взаємодія називається *індукційною взаємодією*. Енергія індукційної взаємодії звичайно значно менше енергії диполь-дипольної взаємодії.

У будь-якій молекулі виникають флуктуації електронної щільності, які приводять до появи так званих миттєвих дипольних моментів. У результаті взаємодії таких миттєвих диполів між молекулами виникають сили притягання. Така взаємодія називається *дисперсійною взаємодією*. Її енергія, аналогічно енергіям орієнтаційної та індукційної взаємодій, підкоряється закону  $E \sim 1/R^6$ . Для неполярних молекул ця взаємодія є єдиною складовою ван-дер-ваальсових сил.

При сильному зближенні молекул починають діяти сили відштовхування, обернено пропорційні дванадцятому ступеню відстані між молекулами  $R$ . Тому повна енергія міжмолекулярної взаємодії визначається формулою:

$$E = -\frac{A}{R^6} + \frac{B}{R^{12}}. \quad (4.18)$$

Максимальна енергія ван-дер-ваальсової взаємодії двох молекул відповідає відстані  $\approx 0.5$  нм, яка значно більше довжини хімічного зв'язку. Звичайно ця енергія в 10-100 разів менша, ніж енергія хімічного зв'язку.

#### 4.9. Атом у магнітному полі

Зовнішнє магнітне поле розщеплює атомні рівні, знімаючи виродження за напрямками повного моменту кількості руху. Це явище називається *ефектом Зеемана*.

Визначимо величину цього розщеплення для термів Рассела-Саундерса. У слабкому магнітному полі, спрямованому по осі  $\mathbf{z}$ , величина

розщеплення,  $\Delta E$ , визначається середнім значенням оператора  $\mathbf{z}$  - проекції повного магнітного моменту атома  $\mathbf{p}_m^z$  і величиною напруженості поля  $H$ .

$$\Delta E = -H \langle \Psi | \mathbf{p}_m^z | \Psi \rangle = -\beta_e H \langle \Psi | \mathbf{L}^z + 2\mathbf{S}^z | \Psi \rangle = -\beta_e H \langle \Psi | \mathbf{J}^z + \mathbf{S}^z | \Psi \rangle. \quad (4.19)$$

Оскільки зберігається тільки довжина вектора спінового моменту, а не його напрямок, то для визначення середнього значення  $\langle \Psi | \mathbf{S}^z | \Psi \rangle$ , яке входить у формулу (4.19), необхідно спочатку спроектувати вектор спіну на напрямок вектора повного кутового моменту. Ця проекція може бути записана у вигляді:

$$\vec{\mathbf{S}}_J = (\vec{\mathbf{S}} \cdot \vec{\mathbf{n}}) \vec{\mathbf{n}},$$

де  $\vec{\mathbf{n}} = \frac{\vec{\mathbf{J}}}{\sqrt{J(J+1)}}$  – одиничний вектор, що описує напрямок вектора  $\mathbf{J}$ .

Тому формула (4.19) може бути переписана так::

$$E = \beta_e H^z J^z \left( 1 + \frac{\langle \Psi | \vec{\mathbf{J}} \cdot \vec{\mathbf{S}} | \Psi \rangle}{J(J+1)} \right) = g\beta_e H^z J^z, \quad (4.20)$$

де безрозмірну величину  $g$  називають  $g$ -фактором або *фактором Ланде*.

Ця формула дає різні значення енергії для всіх  $2J+1$  значень  $J^z$ . Іншими словами магнітне поле цілком знімає виродження рівнів за напрямком моменту – на протиположності електричному полю, яке залишає нерозщепленими рівні з протилежними значеннями  $J^z$ .

Одержимо формулу, яка визначає цей фактор через квантові числа  $J, S$  і

$L$ . Для цього оцінимо величину скалярного добутку  $\langle \Psi | \vec{\mathbf{J}} \cdot \vec{\mathbf{S}} | \Psi \rangle$ :

$$\langle \Psi | \vec{\mathbf{J}} \cdot \vec{\mathbf{S}} | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \langle \Psi | \vec{\mathbf{J}}^2 + \vec{\mathbf{S}}^2 - \vec{\mathbf{L}}^2 | \Psi \rangle = \frac{1}{2} [J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)]. \quad (4.21)$$

Таким чином,

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (4.22)$$

Відзначимо, що розщеплення рівнів, обумовлене формулою (4.20), не відбувається, якщо  $g = 0$  (що можливо і при  $J \neq 0$ , наприклад, для терму  ${}^4D_{1/2}$ ).

#### 4.10. Надтонке розщеплення

Атомні ядра можуть мати власний магнітний момент, що призводить до додаткового розщеплення енергетичного спектра атома. Таке розщеплення називають *надтонким*, тому що його величина приблизно в  $10^3$  менше величини тонкого розщеплення. За аналогією з магнітним моментом електронної оболонки, ядерний магнітний момент може бути записаний у вигляді:

$$\vec{p}_m = g_N \beta_N \vec{I}, \quad (4.23)$$

де безрозмірну величину  $g_N$  називають *ядерним g-фактором*;  $\beta_N$  – *ядерний магнетон* ( $\beta_N = \frac{e\hbar}{2m_p} \sim 5.05 \cdot 10^{-27}$  Дж/Тл.);  $\vec{I}$  – спін ядра.

Ядерний g-фактор є емпіричним параметром, який може приймати як позитивні, так і негативні значення. Наприклад,  $g({}^1\text{H}) = 5,585$ ,  $g({}^{10}\text{B}) = 0,6002$ ,  $g({}^{17}\text{O}) = -0,7572$ .

Як приклад розглянемо основний стан атома водню. Його повний кутовий момент,  $\vec{F}$ , дорівнює векторній сумі електронного і ядерного моментів:

$$\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}. \quad (4.24)$$

Оскільки спін протона  $I=1/2$ , а  $J=1/2$ , то квантове число,  $F$ , може приймати тільки два значення – 0 і 1. Рівні з цими значеннями числа  $F$  розрізняються за енергією на  $5,9 \times 10^{-6}$  еВ. Перехід між такими рівнями відповідає довжині хвилі електромагнітного випромінювання, яка дорівнює 21 см. Це відома спектральна лінія атома водню в космічному просторі, з вивчення якої почалося становлення радіоастрономії.

#### 4.11. Ефект Пашена-Бака

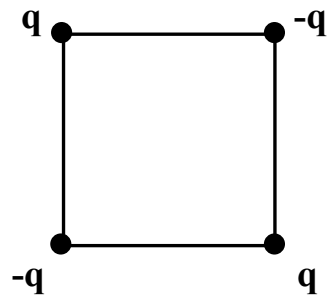
Якщо величина розщеплення, викликаного зовнішнім магнітним полем, є великим в порівнянні з енергією спін-орбітальної взаємодії, то магнітне поле називається *сильним*. У такому полі орбітальний і спіновий моменти атома взаємодіють з магнітним полем,  $H$ , незалежно один від одного. У результаті для магнітного поля, спрямованого по осі  $z$ , енергія взаємодії атома з полем описується формулою:

$$\Delta E = -\beta_e H \langle \Psi | \mathbf{L}^z + 2\mathbf{S}^z | \Psi \rangle = -\beta_e H (M_l + 2M_s). \quad (4.25)$$

Оскільки сума  $M_l + 2M_s$  має  $2L + 4S + 1$  різних значень, то кожен незбурений магнітним полем рівень з даними  $L$  і  $S$  розщеплюється на  $2L + 4S + 1$  підрівнів, рівновіддалених один від іншого на величину  $\beta_e H$ . Таке розщеплення атомних рівнів у сильних магнітних полях називається *ефектом Пашена-Бака*.

#### Питання і завдання для самоконтролю.

1. Що називається мультипольним розкладанням?
2. За яких умов квадрупольний момент не залежить від вибору початку системи координат?
3. Визначите компоненти квадрупольного моменту системи точкових зарядів, розташованих у вершинах квадрата зі стороною  $a$ , як показано нижче на рисунку:



4. Повну енергію міжмолекулярної взаємодії (4.18) часто записують у вигляді:

$$E = -\Delta E \left[ \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 - \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} \right].$$

Визначте фізичний зміст параметрів  $\Delta E$  і  $\sigma$ .

5. Визначте, на скільки підрівнів розщеплюється в магнітному полі атомні терми  ${}^3P_1$ , і  ${}^4D_{1/2}$ .

## 5. Двохатомні молекули

### 5.1. Адіабатичне наближення в теорії молекул

Геометрична структура молекули може бути однозначно задана набором радіус-векторів,  $\mathbf{R}_i$ , що визначають координати ядер атомів, які входять до складу молекули. З курсу фізики відомо, що для молекули з  $N$  атомів, розташованих не на одній прямій, кількість незалежних координат, які визначають її внутрішню енергію, дорівнює  $3N - 6$ . Для лінійних молекул це число дорівнює  $3N - 5$ . Зміна таких незалежних координат призводить до деформації геометрії молекули. Тому їх часто називають *коливальними координатами*. Нехай радіус-вектори,  $\mathbf{r}_i$ , задають положення електронів. Тоді енергетичні стани ізольованої молекули визначаються за рівнянням Шредінгера для молекулярного гамільтоніана  $\mathbf{H}$ :

$$\mathbf{H}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (5.1)$$

де  $\mathbf{R}$  і  $\mathbf{r}$  позначають ряди атомних і електронних радіус-векторів відповідно.

Рівняння (5.1) являє собою лінійне диференціальне рівняння в частинних похідних, яке у загальному випадку може бути вирішено тільки за допомогою комп'ютерів. При цьому збільшення числа частинок (атомів і ядер) призводить до швидкого збільшення труднощів при обчисленні. Тому в теорії молекул часто використовують різні наближені методи розв'язання рівняння (5.1). Одним з основних таких наближених підходів є *адіабатичне наближення*, у якому рух електронів вважається незалежним від коливань ядер атомів, які складають молекулу.

Повний молекулярний гамільтоніан може бути записаний так:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2, \quad (5.2)$$

$$\mathbf{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^L \frac{Ze^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^L \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|},$$

$$\mathbf{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^L \frac{\Delta_j}{m_n}.$$

Тут  $\mathbf{H}_1$  описує рух електронів у полі нерухомих ядер із зарядами  $Z_i$ , а  $\mathbf{H}_2$  відповідає кінетичній енергії ядер. Оскільки ядра атомів набагато більші за масою ніж електрони, то можна припустити, що швидкості руху останніх набагато вище швидкостей руху ядер. Іншими словами, просторовий розподіл електронів у молекулі встигає підладнатися під конфігурацію ядер таким чином, щоб забезпечити мінімум повної енергії молекули. У цьому випадку рухи ядер і електронів можна розглядати незалежно один від одного, а повна хвильова функція молекули може бути подана в наступному вигляді:

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \cdot \Omega(\mathbf{R}), \quad (5.3)$$

де  $\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  – одна з власних функцій гамільтоніана  $\mathbf{H}_1$ ,

$$\mathbf{H}_1 \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_e(\mathbf{R}) \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (5.4)$$

Рівняння (4) дає можливість розглядати електронний рух при нерухомих ядрах, тобто при заданій ядерній конфігурації. Власні значення гамільтоніана  $\mathbf{H}_1$  називаються *електронними термами молекули*. Оскільки в  $\mathbf{H}_1$  включена також електростатична енергія взаємодії ядер, то електронний терм молекули являє собою, власне кажучи, повну енергію молекули при заданому розташуванні атомних ядер. На відміну від атомів, де енергетичні рівні являли собою числа, *молекулярні терми є функціями геометричних параметрів молекули*.

Для того, щоб описати рух ядер атомів в адіабатичному наближенні, підставимо вираз (5.3) для повної молекулярної хвильової функції в рівняння (5.1):

$$[\mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2] \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \Omega(\mathbf{R}) = E \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \Omega(\mathbf{R}).$$

Оператор кінетичної енергії ядер  $\mathbf{H}_2$  діє тільки на ядерні координати. Зміни ядерних координат (коливання ядер) складають тільки невелику частину середньої відстані між ядрами. Тому похідні за ядерними координатами від електронної хвильової функції набагато менше аналогічних похідних від ядерної функції, і можна записати:

$$\mathbf{H}_2 \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \Omega(\mathbf{R}) \approx \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \mathbf{H}_2 \Omega(\mathbf{R}).$$

Використання цього співвідношення і формули (5.4) дозволяє переписати вихідне рівняння Шредінгера (5.1) як систему рівнянь:

$$\begin{cases} \mathbf{H}_1 \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_e(\mathbf{R}) \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \\ [\mathbf{H}_2 + E_e(\mathbf{R})] \Omega(\mathbf{R}) = E \Omega(\mathbf{R}) \end{cases} \quad (5.5)$$

Таким чином, в адіабатичному наближенні рішення повного молекулярного рівняння Шредінгера замінюється на рішення системи рівнянь, перше з яких описує рух електронів у полі нерухомих ядер, а друге описує рух ядер у полі, яке описується потенціалом  $E_e(\mathbf{R})$ . Тому величина  $E_e(\mathbf{R})$  називається *адіабатичним потенціалом*.

## 5.2. Терми двохатомних молекул

Електронний терм двохатомної молекули залежить тільки від однієї координати –  $R$  – відстані між атомами. Ця залежність може бути зображена графічно, як показано нижче для терму  $E_e$ , який відповідає основному стану електронного гамільтоніана  $\mathbf{H}_1$ .

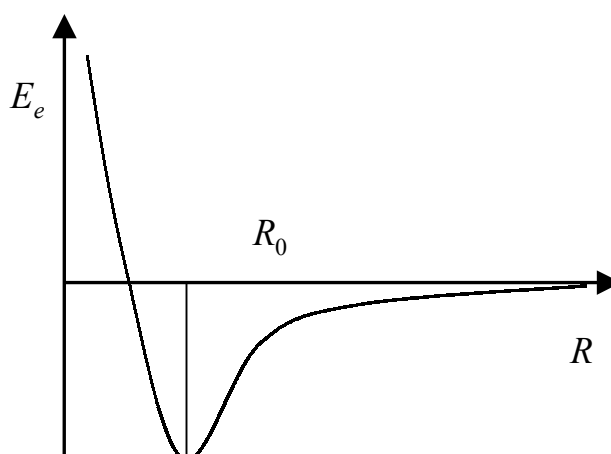


Рис. 5.1. Електронний терм двохатомної молекули.

Значення  $R = R_0$ , яке відповідає мінімуму енергії, описує рівноважну довжину хімічного зв'язку між атомами двохатомної молекули. Збільшення енергії на малих міжатомних відстанях,  $R < R_0$ , є наслідком відштовхування однойменно заряджених ядер атомів, а також перебудови їх електронних оболонок. Значення  $R > R_0$  відповідають подовженню хімічного зв'язку і підвищують молекулярну енергію. На великих відстанях ця енергія набуває нульового значення, яке відповідає дисоціації молекули на атоми або іони (іони з'являються при дисоціації двохатомних молекул, у яких спорідненість до електрона одного атома перевищує потенціал іонізації іншого атома).

На відміну від атомів, електричне поле системи двох атомних ядер має тільки аксіальну симетрію щодо осі молекули. Тому зберігається лише проекція повного орбітального електронного моменту на вісь молекули. Абсолютну величину цієї проекції в одиницях постійної  $\hbar$  прийнято позначати грецькою буквою  $\Lambda$ . Вона набуває цілі значення 0, 1, 2, ... Молекулярні терми, які відповідають  $\Lambda = 0, 1, 2$ , позначаються великими грецькими буквами  $\Sigma, \Pi$  і  $\Delta$  відповідно. Якщо не враховувати спін-

орбітальну взаємодію, то кожен електронний терм повинен також характеризуватися повним спіном  $S$  всіх електронів молекули. Число  $2S + 1$  позначає виродження терму у напрямку повного спіну  $i$ , за аналогією з атомними термами, називається *мультиплетністю терму*. Це число пишеться у вигляді індексу ліворуч вгорі в символу терму. Наприклад,  ${}^3\Sigma$  позначає молекулярний терм із  $\Lambda = 0$  та  $S = 1$ .

Енергія двохатомної молекули залишається незмінною при відображенні молекули в будь-якій площині, яка проходить через вісь молекули. Оскільки при такому відображенні змінюється знак проекції електронного орбітального моменту, то всі електронні терми з ненульовим  $\Lambda$  дворазово вироджені. При цьому кожному значенню енергії відповідають два стани, які відрізняються напрямком проекції орбітального моменту на вісь молекули. Насправді виродження термів з  $\Lambda > 0$  є наближеним. Облік взаємодії між електронним орбітальним моментом та обертальним моментом молекули призводить до розщеплення такого терму на два близькі рівні. Це явище називається  $\Lambda$ -*подвоєнням*.

Що стосується випадку  $\Lambda = 0$ , то відповідний терм не вироджений. Тому при відображенні в площині симетрії хвильова функція цього терму може тільки збільшитися на деяку постійну  $a$ . Оскільки дворазове відображення в площині симетрії зводиться до тотожної операції симетрії, то  $a = \pm 1$ . Таким чином,  $\Sigma$ -терми розрізняються за типом симетрії хвильових функцій стосовно операції відображення в площині, яка проходить через вісь молекули. Симетричні терми позначаються як  $\Sigma^+$ , а антисиметричні –  $\Sigma^-$ .

Якщо молекула складається з двох однакових атомів, то вона має додатковий елемент симетрії – центр інверсії, який одночасно змінює знаки всіх електронних координат при незмінних ядерних координатах. Оскільки такий оператор інверсії комутує з оператором електронного орбітального моменту, то молекулярні терми з заданим значенням  $\Lambda$

можна класифікувати за їхньою парністю: хвильова функція парних ( $g$ ) станів не змінюється при зміні знака електронних координат, а непарних ( $u$ ) – змінює знак. Індокси  $g$  і  $u$  прийнято писати внизу праворуч при символі терму, наприклад:  ${}^3\Pi_u$ .

Емпірично встановлено, що основний стан більшості стійких двохатомних молекул має повну симетрію – електронна хвильова функція не змінюється при всіх перетвореннях симетрії молекули. Для більшості молекул також дорівнює нулю спін основного стану. Тому основному стану більшості двохатомних молекул відповідає  ${}^1\Sigma^+$  чи терм  ${}^1\Sigma_g^+$ , якщо молекула гомоатомна. Відомими винятками з цього правила є молекула кисню ( ${}^3\Sigma_g^-$ ) і молекула окису азоту ( ${}^2\Pi$ ).

### 5.3. Теорема Вігнера-Неймана

Значний інтерес має питання про перетин двох різних термів  $E_1(R)$  і  $E_2(R)$  двохатомної молекули. Нехай значення  $R = R_0 + \delta R$  ( $|\delta R| \ll R_0$ ) відповідає точці перетину цих термів. Тоді, очевидно, що поблизу точки перетин (при  $R = R_0$ ) енергії термів мають близькі значення. Тому наближена хвильова функція молекули в точці перетину термів має вигляд лінійної комбінації хвильових функцій  $|\Phi_1\rangle$  і  $|\Phi_2\rangle$  двох термів, визначених у точці  $R = R_0$ .

$$|\Psi\rangle = a_1|\Phi_1\rangle + a_2|\Phi_2\rangle, \quad (5.6)$$

де  $a_1$  і  $a_2$  – чисельні коефіцієнти, які визначаються з умови мінімуму енергії молекули.

Вивчимо питання, коли можна зробити величини  $E_1$  і  $E_2$  співпадаючими, змінивши довжину хімічного зв'язку на малу величину

$\delta R$ . Поправка до гамільтоніану молекули, що відповідає такій деформації молекули, має вигляд:

$$\mathbf{V} = \left( \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial R} \right)_{R=R_0} \delta R.$$

Задача на власні значення для гамільтоніана деформованої молекули  $\mathbf{H} + \mathbf{V}$  у базисі функцій  $|\Phi_1\rangle$  і  $|\Phi_2\rangle$  може бути записана у вигляді:

$$\begin{vmatrix} E_1 + V_{11} - E & V_{12} \\ V_{12} & E_2 + V_{22} - E \end{vmatrix} = 0. \quad (5.7)$$

Розкриваючи визначник, одержуємо квадратне рівняння щодо енергії  $E$ , корені якого мають вигляд:

$$E = \frac{1}{2}(E_1 + E_2 + V_{11} + V_{22}) \pm \sqrt{\frac{1}{4}(E_1 - E_2 + V_{11} - V_{22})^2 + (V_{12})^2}.$$

Щоб значення енергій обох термів у точці  $R_0 + \delta R$  були однаковими, треба, щоб підкореневий вираз у цій формулі був тотожний нулю. Оскільки цей вираз має вигляд суми квадратів, умова співпаданя енергій термів записується так:

$$E_1 - E_2 + V_{11} - V_{22} = 0, \quad V_{12} = 0. \quad (5.8)$$

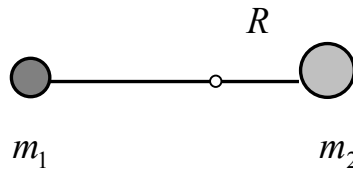
Оскільки в нашому розпорядженні тільки один довільний параметр – величина  $\delta R$ , то в загальному випадку два рівняння не можуть бути задоволені разом. Якщо матричний елемент  $V_{12}$  тотожно перетворюється на нуль, залишається одне рівняння, що може бути задоволено підбором  $\delta R$ . Це має місце у всіх випадках, коли два розглянуті терми мають різну симетрію (наприклад, мають різну спінову симетрію або перетворюються за різними зображеннями, що не приводяться групи просторової симетрії молекули). Таким чином, одержуємо наступний результат:

для двохатомної молекули можуть перетинатися лише електронні терми різної симетрії.

Відзначимо, що ця закономірність стосується не тільки двохатомної молекули, але є загальною квантовомеханічною теоремою, справедливою у випадку, коли гамільтоніан містить деякий параметр і збурення полягає в зміні значення цього параметра.

#### 5.4. Коливання двохатомних молекул

Розглянемо як приклад двохатомну молекулу, що складається з атомів масою  $m_1$  і  $m_2$  відповідно.



У цьому випадку адіабатичний потенціал  $E_e(\mathbf{R})$  залежить тільки від міжатомної відстані  $R$  (довжини хімічного зв'язку). Розкладаючи  $E_e(R)$  в ряд Тейлора за параметром  $a = R - R_0$ , що описує малі відхилення міжатомної відстані від рівноважного значення, одержимо

$$E_e(R) = E_e(R_0) + \left( \frac{dE_e(R)}{dR} \right)_{R=R_0} a + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2 E_e(R)}{(dR)^2} \right)_{R=R_0} a^2 + \dots \quad (5.9)$$

У точці мінімуму функції  $E_e(R)$  виконується умова  $\left( \frac{dE_e(R)}{dR} \right)_{R=R_0} = 0$ .

Тому при малих значеннях  $a$ :

$$E_e(R) \approx E_e(R_0) + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2 E_e(R)}{(dR)^2} \right)_{R=R_0} a^2 = E_e(R_0) + \frac{Ka^2}{2}, \quad (5.10)$$

де величина  $K$  називається силовою сталою хімічного зв'язку.

Отримана наближена формула для адіабатичного потенціалу  $E_e(R)$  називається *гармонічним наближенням*.

Задля простоти будемо розглядати тільки рух ядер уздовж осі двохатомної молекули. Нехай  $x_1$  і  $x_2$  – координати першого і другого атомів:  $R = x_2 - x_1$ . Тоді друге рівняння системи (5.5), що описує рух ядер у полі адіабатичного потенціалу, має вигляд:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_1} \frac{\partial^2}{(\partial x_1)^2} - \frac{\hbar^2}{2m_2} \frac{\partial^2}{(\partial x_2)^2} + \frac{Ka^2}{2} \right] \Omega(x_1, x_2) = [E - E(R_0)] \Omega(x_1, x_2). \quad (5.11)$$

У результаті руху ядер у загальному випадку змінюється положення центра ваги молекули і міжатомна відстань. Положення центра ваги задається координатою:  $y = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2}$ . Перепишемо рівняння руху в

координатах  $y$  і  $a$ . Для цього розглянемо частинну похідну  $\frac{\partial \Omega}{\partial x_1}$ . Оскільки  $y$  і  $a$  є функціями змінних  $x_1$  і  $x_2$ , то

$$\frac{\partial \Omega}{\partial x_1} = \frac{\partial \Omega}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial x_1} + \frac{\partial \Omega}{\partial a} \frac{\partial a}{\partial x_1} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{\partial \Omega}{\partial y} - \frac{\partial \Omega}{\partial a}.$$

Тому друга частинна похідна по координаті  $x_1$  має вигляд:

$$\frac{\partial^2 \Omega}{(\partial x_1)^2} = \left( \frac{m_1}{m_1 + m_2} \right)^2 \frac{\partial^2 \Omega}{(\partial y)^2} - 2 \left( \frac{m_1}{m_1 + m_2} \right) \frac{\partial^2 \Omega}{\partial a \partial y} + \frac{\partial^2 \Omega}{(\partial a)^2}. \quad (5.12)$$

Аналогічно можна одержати вираз для частинної похідної по координаті другого атома:

$$\frac{\partial^2 \Omega}{(\partial x_2)^2} = \left( \frac{m_2}{m_1 + m_2} \right)^2 \frac{\partial^2 \Omega}{(\partial y)^2} + 2 \left( \frac{m_2}{m_1 + m_2} \right) \frac{\partial^2 \Omega}{\partial a \partial y} + \frac{\partial^2 \Omega}{(\partial a)^2}. \quad (5.13)$$

Підставляючи цей вираз для других частинних похідних у рівняння Шредінгера, що описує рух ядер (5.11), одержимо:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2(m_1 + m_2)} \frac{\partial^2}{(\partial y)^2} - \frac{\hbar^2(m_1 + m_2)}{2m_1 m_2} \frac{\partial^2}{(\partial a)^2} + \frac{Ka^2}{2} \right] \Omega(y, a) = [E - E(R_0)] \Omega(y, a).$$

Вибираючи рішення цього рівняння у вигляді  $\Omega(y, a) = \Omega_1(y) \Omega_2(a)$ ,  $E = E_1 + E_2$ , отримаємо два незалежні рівняння:

$$-\frac{\hbar^2}{2(m_1 + m_2)} \frac{d^2}{(dy)^2} \Omega_1(y) = E_1 \Omega_1(y), \quad (5.14)$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2(m_1 + m_2)}{2m_1 m_2} \frac{d^2}{(da)^2} + \frac{Ka^2}{2} \right] \Omega_2(a) = [E_2 - E(R_0)] \Omega_2(a). \quad (5.15)$$

Перше рівняння описує поступальний рух молекули масою  $(m_1 + m_2)$  у напрямку, що співпадає з віссю молекули. Друге рівняння описує зміну міжатомної відстані, тобто молекулярні коливання. Можна легко показати, що це рівняння еквівалентне рівнянню для квантового гармонічного осцилятора. Відомо, що енергія такого осцилятора набуває дискретних значень, що задаються квантовим числом,  $n$ :

$$E_v = E_2 - E(R_0) = \hbar \omega \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 1, 2, \dots, \quad \omega = \sqrt{\frac{K}{M}}, \quad (5.16)$$

де  $M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  називається *приведеною масою*, а  $E_v$  – *вібронною енергією*.

Відстань між сусідніми енергетичними станами такого осцилятора постійна:

$$E_v(n+1) - E_v(n) = \hbar \omega. \quad (5.17)$$

Іншими словами, квантовий гармонічний осцилятор має *еквідистантний* спектр.

Мінімальна енергія квантового гармонічного осцилятора відмінна від нуля ( $E_v(0) = \frac{1}{2} \hbar \omega$ ) і називається *енергією нульових коливань*. У цьому складається важлива відмінність квантового гармонічного осцилятора від класичного гармонічного осцилятора. Поява нульових коливань є проявом принципу невизначеності Гейзенберга, що відбиває неминучі відхилення квантової системи від стану повного спокою.

У реальних молекулах еквідистантність коливального спектра порушується, і коливальні рівні згущуються зі збільшенням квантового числа  $n$ . Ця розбіжність пов'язана з наближеним характером формули (5.10), відповідно до якої функція  $E_e(R)$  має вигляд параболи замість асиметричного виду, зображеного на рисунку (5.1). Тому при розрахунках коливального спектра двохатомних молекул часто використовується більш реалістичний *потенціал Морзе*, який може бути записаний у наступному вигляді:

$$E_e(R) = E_e(R_0) + \Delta(1 - \exp(-\alpha a))^2, \quad (5.18)$$

де  $\Delta$  – енергія дисоціації молекули,  $\alpha$  – параметр, пов'язаний з молекулярною силовою сталою ( $\alpha^2 = K/2\Delta$ ).

Морзе визначив, що рівняння Шредінгера з такою потенційною функцією має наближене рішення

$$E_v(n) = \hbar \omega \left( n + \frac{1}{2} \right) - x \hbar \omega \left( n + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (5.19)$$

Тут безрозмірна, позитивна величина  $x$  називається *сталою ангармонізму* ( $x \sim 0.01$ ).

Вихід за межі гармонічного наближення призводить до того, що можливими стають спектральні переходи не тільки між основним і першим збудженою коливальними рівнями, але також при переході молекули на другий і третій збуджені рівні. Відповідні смуги коливального спектра набагато менш інтенсивні і називаються *обертонами*.

### 5.5. Обертальні рівні двохатомних молекул

Якщо розглядати рух ядер двохатомної молекули в трьох вимірах, то, крім коливань міжатомної відстані та поступального руху молекули вздовж трьох координатних осей, з'являються також два обертальні ступені свободи, що відповідають руху молекули як єдиного цілого. Оскільки при обертанні молекули за рахунок відцентрових сил змінюється міжатомна відстань, то поділ коливальних і обертальних координат може бути виконаний тільки приблизно. Проте для нижніх енергетичних станів таке наближення є цілком адекватним. При цьому двохатомна молекула розглядається як твердий лінійний ротатор. З курсу фізики відомо, що енергія такого ротатора визначається за формулою:

$$E = \frac{\mathbf{J}^2}{2I},$$

де –  $\mathbf{J}$  повний кутовий момент молекули,  $I$  – момент інерції для обертання навколо осі, що проходить через центр ваги перпендикулярно осі молекули.

Для переходу до квантовомеханічного опису потрібно замінити кутовий момент відповідним оператором. Оскільки молекулярний гамільтоніан комутує з оператором квадрата повного кутового моменту, то обертальна енергія двохатомної молекули,  $E_r$ , визначається власними значеннями цього оператора (квантовим числом  $J$ ):

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = BJ(J+1), \quad (5.20)$$

де величина  $B$  називається *ротаційною сталою*.

Частота коливань двохатомної молекули обернено пропорційна  $\sqrt{M}$ . Тому й інтервали між коливальними рівнями,  $\Delta E_v$ , пропорційні  $1/\sqrt{M}$ . Обертальна енергія молекули обернено пропорційна її моменту інерції. Тому інтервали між обертальними рівнями,  $\Delta E_r$ , пропорційні  $1/M$ . Інтервали між електронними рівнями,  $\Delta E_{el}$ , зовсім не містять  $M$ . Тому для двохатомних молекул  $\Delta E_{el} \gg \Delta E_v \gg \Delta E_r$ . Наприклад, для нижнього електронного терму молекули водню  $H_2 - E_{el} = 4,7$  еВ,  $\hbar\omega = 0,54$  еВ,  $B = 0,0076$  еВ.

Таким чином, коливальний рух ядер розщеплює електронні терми на порівняно близько розташовані один від одного рівні. Ці рівні у свою чергу зазначають ще більш тонкого розщеплення під впливом обертального руху молекули.

### Питання і завдання для самоконтролю.

1. У чому полягає відмінність молекулярних термів від атомних?
2. Який вигляд має адіабатичний потенціал двохатомної молекули?
3. Що таке гармонічне наближення в теорії коливань молекул?
4. Наскільки адекватно енергетичний спектр квантового гармонічного осцилятора описує коливальний спектр двохатомної молекули?
5. У коливальному спектрі деякої двохатомної молекули спостерігається інтенсивна смуга поглинання на частоті  $3100 \text{ см}^{-1}$  і слабка смуга на частоті  $6000 \text{ см}^{-1}$ . Визначите сталу ангармонізму молекули.

## 6. Багатоатомні молекули

### 6.1. Нормальні коливання

Щоб перейти до опису коливань багатоатомних молекул, розглянемо інший висновок рівняння, що описує коливання двохатомної молекули в гармонійному наближенні. Молекулярні коливання не змінюють положення центра ваги молекул, що зручно вибрати за початок координат. Тоді при класичному розгляді сумарна кінетична енергія руху двох ядер має вигляд:

$$E_{kin} = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2}, \quad p_{1,2} = m_{1,2} \left( \frac{dx_{1,2}}{dt} \right),$$

де  $t$  – час.

Легко показати, що  $x_1 = -\frac{m_2}{m_1 + m_2} R$ , а  $x_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} R$ .

Тому  $E_{kin} = \frac{P^2}{2M}$ , де  $P = M \left( \frac{dR}{dt} \right)$ ,  $M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ .

Заміняючи у виразі для кінетичної енергії імпульс  $P$  відповідним оператором  $\mathbf{P} = -i\hbar \frac{d}{da}$ , одержимо наступне рівняння, що описує зміну міжатомної відстані  $R$ :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{(da)^2} + \frac{Ka^2}{2} \right] \Omega(a) = [E - E(R_0)] \Omega(a).$$

Очевидно, що це рівняння еквівалентне рівнянню (5.15), отриманому прямою заміною змінних у рівнянні Шредінгера, що описує рух атомних ядер.

Позитивною якістю наведеного висновку є можливість його безпосереднього узагальнення на випадок гармонічних коливань

багатоатомних молекул. Повна кінетична енергія  $N$ -атомної молекули має вигляд:

$$E_{kin} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \left( \frac{d\mathbf{R}_i}{dt} \right)^2. \quad (6.1)$$

Ця величина більша за нуль, якщо змінюється хоча б одна ядерна координата.

Розглянемо, як перетвориться вираз для кінетичної енергії, якщо при русі ядер не змінюється положення центра ваги молекули. Як приклад виберемо лінійну трьохатомну молекулу, атоми якої коливаються вздовж осі молекули, залишаючи нерухомим центр ваги. У цьому випадку положення ядер атомів на осі молекули однозначно задається тільки трьома координатами  $x_1, x_2$  і  $x_3$ . Нехай початок координат перебуває в центрі ваги молекули. Тоді ядерні координати задовольняють рівнянню:

$$m_1 x_1 + m_2 x_2 + m_3 x_3 = 0.$$

Вибираючи в якості незалежних змінні координати  $x_1$  і  $x_2$ , можна показати, що кінетична енергія молекули має вигляд:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \left[ m_{11} \left( \frac{dx_1}{dt} \right)^2 + 2m_{12} \left( \frac{dx_1}{dt} \right) \left( \frac{dx_2}{dt} \right) + m_{22} \left( \frac{dx_2}{dt} \right)^2 \right]. \quad (6.2)$$

де

$$m_{11} = m_1 \left( 1 + \frac{m_1}{m_3} \right), \quad m_{12} = \frac{m_1 m_2}{m_3}, \quad m_{22} = m_2 \left( 1 + \frac{m_2}{m_3} \right).$$

У загальному випадку, умови нерухомості центра ваги молекули і відсутність її обертання як єдиного цілого призводять до того, що повна кінетична енергія коливань молекули має вигляд:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^L m_{ij} \left( \frac{dX_i}{dt} \right) \left( \frac{dX_j}{dt} \right), \quad (6.3)$$

де величини  $m_{ij}$  мають розмірність маси і виражаються через маси ядер;  $X_i$  – незалежні декартові координати, що описують внутрішні рухи атомних ядер;  $L = 3N - 5$  для лінійних молекул і  $L = 3N - 6$  для нелінійних молекул.

Формула (6.3) може бути переписана як середнє значення симетричної матриці  $\mathbf{M}$ , що складається з величин  $m_{ij}$ :

$$E_{kin} = \langle \dot{X} | \mathbf{M} | \dot{X} \rangle,$$

де компонентами вектора  $|\dot{X}\rangle$  є похідні за часом від координат  $X_i$ . Оскільки матриця  $\mathbf{M}$  симетрична, вона може бути призведена до діагонального вигляду унітарним перетворенням координат  $X_i$ . При цьому в нових координатах  $Y_i$  кінетична енергія буде мати вигляд суми квадратів:

$$E_{kin} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \lambda_i \left( \frac{dY_i}{dt} \right)^2, \quad (6.4)$$

Ця величина повинна бути більша за нуль, якщо змінюється хоча б одна з нових координат  $Y_i$ . Тому всі числа  $\lambda_i$  позитивні. Використовуючи перетворення  $y_i = \sqrt{\lambda_i} Y_i$ , одержимо для кінетичної енергії молекули, що коливається, наступний вираз:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^L \left( \frac{dy_i}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} \langle \dot{y} | \mathbf{I} | \dot{y} \rangle, \quad (6.5)$$

де компонентами вектора  $|\dot{y}\rangle$  є похідні за часом від координат  $y_i$ ;  $\mathbf{I}$  – одинична матриця.

Розглянемо тепер повну вібронну енергію  $N$ -атомної молекули. Розкладемо адіабатичний потенціал молекули в ряд Тейлора за малими змінами координат  $y_i$  в околі локального мінімуму енергії ( $q_i = y_i - y_i^0$ ), обмеживши його тільки першими трьома членами (гармонічне наближення). Оскільки в точках екстремуму перші похідні за координатами дорівнюють нулю, то розкладання має вигляд.:

$$E_e = E_e^0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N-6} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j = E_e^0 + \frac{1}{2} \langle q | \mathbf{K} | q \rangle, \quad (6.6)$$

де симетрична матриця  $\mathbf{K}$ , що складається з других похідних від адіабатичного потенціалу в точці рівноваги, називається *матрицею силових сталей*.

У результаті повна вібронна енергія молекули має вигляд:

$$E_v = \frac{1}{2} \langle \dot{y} | \mathbf{I} | \dot{y} \rangle + \frac{1}{2} \langle q | \mathbf{K} | q \rangle = \frac{1}{2} [\langle \dot{q} | \mathbf{I} | \dot{q} \rangle + \langle q | \mathbf{K} | q \rangle]. \quad (6.7)$$

Матриця  $\mathbf{K}$  може бути призведена до діагонального вигляду унітарним перетворенням координат  $q_i \rightarrow Q_i$ . При цьому діагональний вигляд кінетичної енергії не зміниться, тому що одинична матриця комутує з будь-якою іншою матрицею тієї ж розмірності. У результаті одержимо:

$$E_v = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^L \left[ \left( \frac{dQ_i}{dt} \right)^2 + \omega_i^2 (Q_i)^2 \right] = \sum_{i=1}^L E(\omega_i), \quad (6.8)$$

де  $\omega_i^2$  –  $i$ -те власне значення матриці силових постійних  $\mathbf{K}$ , а  $E(\omega_i)$  – енергія класичного гармонічного осцилятора, що відповідає коливанням по координаті  $Q_i$ .

Квантовий аналог формули (6.8) має вигляд:

$$E_v = \sum_{j=1}^L \hbar \omega_j \left( n_j + \frac{1}{2} \right). \quad (6.9)$$

Таким чином, за допомогою лінійної заміни незалежних декартових координат,  $X_i \rightarrow Q_i$ , можна записати повну вібронну енергію молекули у вигляді суми енергій гармонічних осциляторів. Координати  $Q_i$  називаються *нормальними координатами*, а відповідні коливання – *нормальними коливаннями*. Іншими словами, у гармонічному наближенні повна коливальна енергія дорівнює сумі енергій нормальних коливань.

Оскільки нормальні координати є лінійними комбінаціями координат ядер атомів, що складають молекулу, то часто подається наступне визначення для нормальних коливань:

“Нормальні коливання – це молекулярні коливання, для яких усі атоми коливаються в одній фазі і з однаковою частотою.”

Відхилення коливального руху реальних молекул від гармонічного вигляду призводить до появи в коливальному спектрі молекули складених частот типу  $\omega_i \pm \omega_j$ . Якщо одна з таких складених частот близька за енергією якій-небудь основній гармонічній частоті, то ангармонізм призводить до значного перемішування станів та аномального зрушення рівнів. Таке явище називається *резонансом Фермі*. Воно вперше спостерігалось в спектрі комбінаційного розсіювання світла молекулою  $\text{CO}_2$ .

## 6.2. Поверхня потенційної енергії багатоатомної молекули

Поверхню потенційної енергії (ППЕ) можна визначити як графік залежності повної енергії молекули, за винятком кінетичної енергії ядер, тобто адіабатичного потенціалу,  $E(\mathbf{q})$ , від усіх  $L$  незалежних внутрішніх координат молекули  $q_i$ :

$$E(\mathbf{q}) = E(q_1, q_2, \dots, q_L). \quad (6.10)$$

Цими координатами може бути будь-який повний набір геометричних параметрів молекули, не залежних від її положення в просторі. Часто найбільш зручними координатами є довжини зв'язків, валентні і торсіонні кути, але в принципі вибір координат визначається специфікою розв'язуваної задачі.

На понятті поверхні потенційної енергії ґрунтуються сучасні уявлення про властивості окремих молекул та їх сукупностей. Воно є центральним у структурній теорії, спектроскопії та кінетиці.

Як уже зазначалося, для нелінійної молекули загальна кількість незалежних внутрішніх координат дорівнює  $3N - 6$ , де  $N$  – кількість атомів. Тому вже для трьохатомної молекули вираз (6.10) відповідає функції трьох змінних. Тому таку функцію більш точно називати не поверхнею, а *гіперповерхнею*. Однак задля простоти звичайно зберігають термін ППЕ. Розрахунки ППЕ багатоатомних молекул дуже трудомісткі і вимагають застосування могутніх комп'ютерів. Графічне зображення ППЕ звичайно проводиться за методом перетинів. Для цього фіксуються всі внутрішні координати, за винятком двох, і проводяться обчислення адіабатичного потенціалу у вузлах сітки, що утворюється при зміні цих двох координат із заданим кроком.

Для більшості практичних цілей немає необхідності знати всю ППЕ. Як правило, достатньо мати відомості про ділянки ППЕ, розташовані поблизу стаціонарних точок – *мінімумів* і *сідлових точок* ППЕ. У стаціонарних

точках функції кількох змінних усі перші частинні похідні дорівнюють нулю. Тому

$$\frac{\partial E}{\partial q_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, L.$$

Для того щоб визначити, чи є стаціонарна точка мінімумом або сідловою точкою, необхідно дослідити симетричну матрицю других частинних похідних адіабатичного потенціалу  $E$  за незалежними координатами  $q_i$ . Якщо всі власні значення цієї матриці позитивні, то дана стаціонарна точка є *мінімумом*. Якщо одне з власних значень негативне, то стаціонарна точка називається *точкою перевалу*, або *сідловою точкою*. Тільки області мінімумів ППЕ відповідають стійким молекулярним структурам. Найглибший мінімум характеризує найбільш стійку структуру. Іншим локальним мінімумам ППЕ відповідають енергетично більш багаті ізомери. Усі інші точки ППЕ, що не належать до мінімумів, відповідають нестабільним геометричним конфігураціям. За відсутності зовнішніх впливів молекулярна система залишає таку точку, тобто мимовільно підладжується до геометричної конфігурації найближчого мінімуму ППЕ. Усі точки ППЕ, з яких досліджувана молекулярна система релаксує в даний мінімум, утворюють область притягання (басейн) даного мінімуму.

На практиці тільки досить глибокі мінімуми ППЕ відповідають стійким геометричним конфігураціям молекулярної системи. Величина  $\Delta E$ , що відокремлює даний мінімум від найближчої сідлової точки, яка пов'язує його із сусіднім мінімумом ППЕ, повинна перевищувати 90 Кдж/моль (Рис.6.1). Крім того, найближчий збуджений електронний стан повинен бути достатньо відокремленим від основного електронного стану. Якщо енергетичний бар'єр, що відокремлює два мінімуми ППЕ, невеликий, та існує принаймні одна з  $3N - 6$  внутрішніх координат, зсув по якій пов'язаний з подоланням цього бар'єра, то така координата називається

*нежорсткою координатою, Якщо ППЕ має декілька мінімумів з однаковою чи майже однаковою глибиною, розділених невисокими перевалами, то молекула виявляє здатність до швидких і оборотних внутрішньомолекулярних перебудов, які призводять до динамічної рівноваги ізомерних форм цієї молекули. Така молекула називається структурно нежорсткою.*

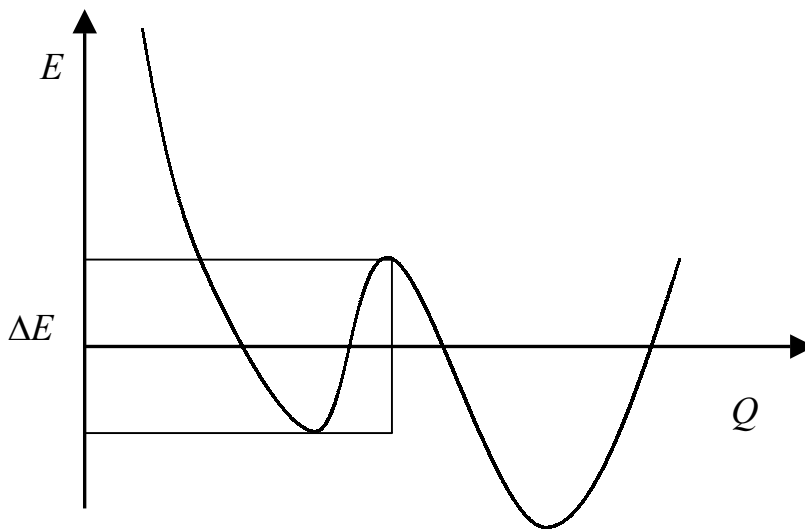


Рис. 6.1. Одновимірний перетин поверхні потенційної енергії.

Кількість коливальних рівнів у мінімумах адіабатичного потенціалу нежорстких молекул незначна. Якщо енергія нульових коливань ізомерних форм менша, ніж бар'єр взаємоперетворення цих форм, то зберігається принципова можливість роздільного спостереження і навіть фіксації цих форм при низьких температурах. У міру збільшення температури молекула переходить на збуджені коливальні рівні, і її ядерна конфігурація може виявитися цілком делокалізованою між ізомерними формами.

Величина потенційного бар'єра між двома ізомерними формами нежорсткої молекули прямо пов'язана з часом їх життя. Чим менше бар'єр, тим швидше відбувається взаємне перетворення ізомерів. Кожен експериментальний метод дослідження структури молекули (інфрачервона спектроскопія, ЯМР та ін.) має свій *характеристичний час*, необхідний

для проведення акта взаємодії з досліджуваним об'єктом. Тому залежно від часу життя окремої ізомерної форми вона може бути виявлена одними експериментальними методами і зовсім не фіксуватися іншими. Так, якщо час життя ізомерних форм менше характеристичного часу даного експериментального методу, ці ізомерні форми будуть експериментально нерозрізнені. Наприклад, за допомогою інфрачервоної спектроскопії можна при заданій температурі реєструвати поворотні ізомери, що не розрізняються за допомогою методу ЯМР.

Розглянемо на кінець молекулярну систему, у якій дві ППЕ, що відповідають основному і збудженому станам при деяких значеннях координат є близькими за енергією. Така картина часто спостерігається для структурно нежорстких молекул. Нехай  $\Delta E$  – відстань між двома ППЕ для даної геометричної конфігурації. Тоді, якщо енергія нульових коливань має приблизно таку ж величину, що і  $\Delta E$ , то можливим є перехід молекулярної системи з однієї поверхні на іншу. Це означає змішування молекулярних термів і призводить до порушення адекватності адіабатичного наближення.

### 6.3. Ефект Яна-Теллера

Адіабатичне наближення, розділивши рух електронів і ядер, дозволяє використовувати для аналізу будівлі молекулярних систем тільки електронне рівняння Шредінгера. Однак, якщо поверхні потенційної енергії, що відповідають різним електронним станам, близькі, або торкаються один одного, ці стани змішуються в результаті ядерного руху. При цьому виникають об'єднані електронно-ядерні стани, які називаються *вібронними*.

При симетричному розташуванні ядер електронні стани молекули можуть бути виродженими, якщо серед зображень групи симетрії молекули, що не приводяться, є зображення розмірності вище за одиницю.

Значний інтерес має питання про стабільність такого електронного стану молекули. У цьому випадку справедливою є наступна теорема:

*“Для нелінійних симетричних конфігурацій ядер виродження електронного стану молекули веде до відсутності мінімуму енергії в точці виродження.”*

Це значить, що існує деяка деформація геометрії молекули, яка зменшує електронну енергію і знімає виродження терму, знижуючи симетрію ядерної конфігурації. Зокрема, можна стверджувати, що стабільним рівноважним електронним термом нелінійної, симетричної молекули може бути тільки невироджений терм.

Під *ефектом Яна-Теллера* звичайно розуміють сукупність ефектів, пов'язаних з особливостями молекулярних систем, які мають вироджену електронну енергію. Зустрічається також ситуація, коли виродження електронних станів немає, але орбітальне виродження зберігається. Вона відповідає псевдоефекту Яна-Теллера.

Ефект Яна-Теллера характерний для високосиметричних молекулярних систем з частковим заповненням єднальних або неєднальних орбіталей. Типовими прикладами таких систем є ряд октаедричних і плоских комплексів перехідних металів (Cu, Mn та ін.). Наприклад, основний електронний стан комплексів  $\text{Cu}^{2+}$  в октаедричному оточенні є двічі виродженим. У цьому випадку ефект Яна-Теллера призведе або до подовження, або до стиску октаедра – так зване тетрагональне перекручування.

Структурні деформації високосиметричних кристалів деяких комплексних сполук через ефект Яна-Теллера можуть мати як статичний, так і динамічний характер. У першому випадку відбувається стабілізація структури за рахунок зниження симетрії. У другому перекручування порівняно мало і призводить до структур, що займають неглибокі мінімуми на ППЕ системи: ці структури роблять швидкі переходи між

декількома еквівалентними ядерними конфігураціями, тобто перебувають у стані виродженої динамічної рівноваги. Статичний чи динамічний характер деформації Яна-Теллера залежить від того, наскільки зменшення енергії системи залежить від деформації ядерної конфігурації. Якщо ця залежність значна і забезпечує достатню стабілізацію при відповідному зниженні симетрії комплексу структурна деформація має статичний характер.

Одним з важливих проявів ефекту Яна –Теллера є також так звана пайерлсівська нестійкість у синтетичних металах, яка буде розглянута в наступному розділі.

### **Питання і завдання для самоконтролю.**

1. Що таке нормальні коливання молекул? Скільки нормальних коливань у молекулі нітробензолу?
2. Визначите, яка кількість нормальних коливань лінійної чотирьох-атомної молекули порушує її лінійність.
3. Що таке поверхня потенційної енергії молекули?
4. Який зв'язок між ізомерією й особливими точками поверхні потенційної енергії молекули? Які молекули називаються структурно нежорсткими?
5. Як ефект Яна-Теллера впливає на рівноважну молекулярну геометрію?

## 7. Будова та властивості твердих тіл

Під *твердим тілом* звичайно розуміють агрегатний стан речовини, що характеризується стабільністю форми і тепловим рухом атомів, які роблять малі коливання біля рівноважних положень. Розрізняють кристалічні й аморфні стани твердого тіла. *Кристалічний стан* характеризується наявністю *далекого порядку* – жорсткою просторовою періодичністю в рівноважному розташуванні елементів структури (атомів, іонів або молекул). У той же час у речовини в *аморфному стані* існує погодженість у рівноважному розташуванні сусідніх частинок – *ближній порядок*, який зберігається в межах 1-ї координаційної сфери і поступово губиться при переході до 2-ї і 3-ї сфер, тобто зберігається на відстанях, порівнянних з розмірами частинок.

У загальному випадку стан речовини, що характеризується наявністю далекого порядку, називають *упорядкованою фазою*, а стан, у якому далекий порядок відсутній, – *неупорядкованою фазою*.

Кристали, утворені за рівноважних умов, мають форму правильних багатогранників. Більшість властивостей кристала залежать від напрямку кристалографічних осей, за яким вони вимірюються. У цьому виявляється анізотропія більшості кристалів.

Аморфний стан характеризується ізотропією властивостей і відсутністю точки плавлення. При підвищенні температури аморфна речовина розм'якшується і переходить у рідкий стан поступово. Ближній порядок характерний не тільки для аморфних тіл, але і для рідин. Однак у рідині відбувається інтенсивний обмін місцями між сусідніми частинками, що утруднюється в міру збільшення в'язкості. Тому тверде тіло в аморфному стані можна розглядати як переохолоджену рідину з дуже високим коефіцієнтом в'язкості.

Термодинамічно стійким твердим станом речовини при низьких температурах є кристалічний стан. Однак залежно від властивостей

частинок кристалізація може потребувати більше або менше часу – молекули повинні встигнути при охолодженні речовини "вишикуватися". Іноді цей час буває настільки великим, що кристалічний стан практично не реалізується. Звичайно аморфний стан утворюється при швидкому охолодженні розплаву. Наприклад, розплавляючи кристалічний кварц і потім швидко охолоджуючи розплав, одержують аморфне кварцове скло. У природі аморфні стани (опал, обсидіан, янтар, смоли) менш поширені, ніж кристалічні. В аморфному стані можуть перебувати деякі метали і сплави, а також напівпровідники і полімери. Структура аморфних полімерів характеризується ближнім порядком у розташуванні ланок макромолекул, що швидко зникає в міру їх видалення одна від одної.

Іноді в закордонних навчальних посібниках виділяють як третій стан твердого тіла *полікристалічний стан*. Полікристал – це агрегат дрібних кристалічних зерен різної орієнтації. Якщо зерна досить малі й орієнтовані хаотично, то в полікристалі немає анізотропії властивостей, характерної для окремих кристалів (монокристалів). Однак багато полікристалічних речовин можуть здобувати анізотропію в результаті механічної обробки, наприклад, прокатки. Наявність границь між зернами призводить до того, що енергія полікристала вища за енергію монокристала, що складається з тих же частинок. Тому, аналогічно аморфному стану, полікристал являє собою метастабільний стан твердого тіла. Однак при затвердінні речовин, якщо не вжити спеціальних заходів, як правило, утворюються полікристали, а не монокристали. Більшість твердих матеріалів має полікристалічну структуру.

### **7.1. Електропровідність твердих тіл**

З курсу фізики відомо, що електропровідність характеризує перенос зарядів під дією зовнішнього електричного поля.

Нехай електричний струм щільністю  $j$  та прикладене електричне поле напруженістю  $E$  співпадають за напрямком (ізотропне тіло в однорідному електричному полі). Залежність  $j = f(E)$ , характерна для даної речовини, називається *вольт-амперною характеристикою* цієї речовини. Величина  $tg(\alpha) = \frac{dj}{dE} = \sigma$  називається *електропровідністю* речовини. Зворотна їй величина  $\rho = \sigma^{-1}$  називається *питомим диференціальним електричним опором*. У більшості випадків  $\frac{dj}{dE} > 0$ . Тіла, що мають лінійну вольт-амперну характеристику, підкоряються закону Ома:  $j = \sigma E$ . Відзначимо, що цей закон не дотримується в сильних полях, в іонізованих газах, у місцях контакту між напівпровідниками тощо.

Відповідно до природи носіїв струму звичайно розрізняють три види електропровідності: 1) електронну (метали і напівпровідники), 2) іонну (розчини електролітів і іонні кристали) та 3) змішану, коли в електропровідності беруть участь як електрони, так і іони (плазма). Іонна електропровідність, на відміну від електронної електропровідності, супроводжується переносом речовини (закони Фарадея).

За величиною електропровідності,  $\sigma$  (в одиницях  $\text{ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ ), усі речовини поділяються на три групи:

- 1) *провідники* ( $\sigma > 10^4$ ) (різні метали);
- 2) *напівпровідники* ( $10^{-10} < \sigma < 10^4$ ) (графіт, бор, германій, фосфор та ін.);
- 3) *діелектрики* ( $\sigma < 10^{-10}$ ) (алмаз).

Такий розподіл умовний, тому що зовнішні фактори можуть істотно змінювати  $\sigma$ . Наприклад, провідність напівпровідників значно змінюється при висвітленні, а металів ні. Універсальний фактор, що впливає на провідність, – це температура  $T$ . Для металів  $\sigma$  зменшується при збільшенні  $T$ , а для напівпровідників звичайно збільшується. Деякі хімічні елементи залежно від кристалічної структури можуть бути провідниками,

напівпровідниками і діелектриками. Наприклад, біле олово – провідник, а сіре – напівпровідник. Тому часто говорять про металевий стан речовини, що характеризується наявністю досить великої кількості колективізованих рухливих електронів (*електронів провідності*). У металевому стані можуть перебувати не тільки метали, але і кристали деяких окисів і солей ( $\text{MoO}_2$ ,  $\text{NbSe}_2$ ), кристали полісульфурнітрида  $(\text{SN})_n$ , сильно леговані напівпровідники, а також кристали, що містять органічні комплекси (синтетичні метали на основі тетрагіофульвалена, тетраселенотетрацена й ін.). При досить високих тисках міжатомні відстані зменшуються настільки, що атоми втрачають свою індивідуальність, і будь-яка речовина перетворюється на сильно стиснуту електронно-ядерну плазму, тобто на своєрідний метал. Так, наприклад, за сучасними уявленнями, у надрах планет-гігантів Юпітера і Сатурна водень перебуває в металевому стані.

Уведення домішок (домішки – пастки електронів) зменшує провідність,  $\sigma$ , для металів і збільшує для напівпровідників. Так, введення домішок до поліацетилену збільшує  $\sigma$  у  $10^{10}$  разів.

Оскільки рухливість іонів дуже мала порівняно з рухливістю електронів, електронна складова електропровідності звичайно переважає над іонним внеском. Надалі будемо розглядати тільки електронну електропровідність.

Важливим критерієм наявності електронної електропровідності є *ефект Хола*, що полягає в появі в провіднику зі струмом  $j$ , розміщеному в магнітному полі індукції  $B$ , електричного поля  $E$  у напрямку перпендикулярному струму  $j$ :

$$E = R[B, j], \quad (7.1)$$

де  $R$  – стала Хола.  $R$  негативна для  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Al}$  й ін. та позитивна для  $\text{Zn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Pb}$  й ін.

Якщо в діелектрику є електричні диполі, обумовлені зсувами електронних оболонок іонів відносно одна одної, і, крім того, ці диполі

орієнтовані в одному напрямку, то кристал буде *спонтанно поляризованим*. Розрізняють два типи спонтанно поляризованих діелектриків: *піроелектрики* і *сегнетоелектрики*. Піроелектрики – це кристалічні діелектрики, що мають спонтанну електричну поляризацію у всій температурній області існування кристала аж до температури плавлення. Типовим прикладом піроелектрика є турмалін. Електричні диполі всіх елементарних осередків кристала піроелектрика орієнтовані в одному напрямку. Змінити цей напрямок зовнішнім полем неможливо без руйнування кристалічної структури, оскільки асиметричне розташування іонів в елементарному осередку, відповідальне за спонтанну поляризацію, виникає в момент утворення кристала. У піроелектриках поляризація лінійно залежить від величини електричного поля, тобто піроелектрики є лінійними діелектриками.

Зовнішнє електричне поле, створюване піроелектриками, не може існувати довго, тому що зв'язані заряди спонтанної поляризації на поверхні кристалів швидко виявляються скомпенсованими вільними зарядами, які мають в атмосфері або в об'омі кристала. Тому піроелектричні властивості можна спостерігати тільки при досить швидкій зміні температури кристала.

На відміну від піроелектриків, у сегнетоелектриках спонтанно поляризований стан існує за обмеженої області температур, він зникає при деякій критичній температурі, яка називається *температурою Кюрі*. Типовими представниками сегнетоелектриків є сегнетова сіль ( $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \times 4\text{H}_2\text{O}$ ), тригліцинсульфат,  $\text{BaTiO}_3$  та ін. Напрямок спонтанної поляризації в полярній фазі сегнетоелектрика може бути змінений зовнішнім електричним полем. Оскільки поляризованість сегнетоелектриків залежить від напруженості електричного поля, то польова залежність поляризації нелінійна. Тому сегнетоелектрики називають нелінійними діелектриками.

У 1880 році брати П'єр і Жак Кюрі відкрили цікаве явище, властиве багатьом кристалам. Виявилось, що, наприклад, кристали кварцу і сегнетової солі можна поляризувати за допомогою механічного тиску. При здавлюванні або розтягуванні певним чином вирізаних пластинок таких кристалів на їхній поверхні з'являється електричний заряд. Це явище одержало назву *п'єзоелектричного ефекту*.

Висока діелектрична проникність сегнетоелектриків робить їх дуже привабливими для використання в конденсаторах. Найчастіше для цього використовують сегнетокераміку на основі титанату барію, титанату-цирконату свинцю й ін., тому що вона забезпечує надійно відтворювані властивості й економічна у виготовленні. Для вироблення конденсаторів дуже великої ємності виготовляють багатошарові структури, що складаються з паралельно з'єднаних тонких шарів.

Залежність поляризованості сегнетоелектриків від величини електричного поля дає можливість створювати конденсатори змінної ємності, керовані прикладеною напругою; діелектричні підсилювачі; частотні модулятори; фільтри, що перебудовуються; помножувачі частоти й ін.

Піроелектричні властивості сегнетоелектриків обумовлюють можливість їхнього застосування для реєстрації теплових потоків у широкому спектральному інтервалі: від області далекого інфрачервоного до короткохвильового рентгенівського випромінювання. Промислові зразки пірометрів на кристалах тригліцинсульфату характеризуються розрізнявальною здатністю  $\sim 0,1^\circ\text{C}$  у діапазоні температур від  $-20$  до  $2000^\circ\text{C}$  і дозволяють проводити виміри на відстані від об'єкта.

У промисловості виробляється багато різних пристроїв, дія яких засноване на прямому і зворотному п'єзоэффектах. Здатність діелектрика деформуватися під дією електричного поля (зворотний п'єзоэффект) використовується, наприклад, у різних звуковідтворюючих пристроях

(гучномовці, навушники, будильники й електронні годинники, звукові плати в ЕОМ); випромінювачах ультразвуку (гідроакустичні локатори, дефектоскопи, ванни для ультразвукового очищення деталей); моторах для лазерних програвачів; для автоматичного фокусування у фотоапаратах, для точкових матричних принтерів; в ультразвукових свердлах в хірургічних ножах та ін. Широко застосовуються також пристрої, принцип роботи яких заснований на використанні прямого п'єзоефекту: стереозвукознімачі, мікрофони, датчики швидкозмінного тиску та акселерометри.

## 7.2. Енергетичні зони кристалів

Розглянемо кристал, що складається з  $N$  атомів. При утворенні кристала з  $N$  ізольованих атомів кожен одноелектронний невироджений атомний рівень дає  $N$  кратний вироджений рівень набору. Взаємодія між атомами призводить до розщеплення виродженого рівня. Оскільки  $N \sim N_A$  (число Авогадро  $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ ), то звичайна відстань між сусідніми рівнями кристала, що утворюються, дуже мала і розщеплення призводить до утворення зон безперервного енергетичного спектра. Сукупність енергетичних рівнів, на які розщеплюється вироджений рівень набору ізольованих атомів при утворенні кристала, називається *енергетичною зоною кристала*. Зонний характер спектра і принцип Паулі дозволяють сформулювати принципову відмінність металів від діелектриків. Оскільки в кожній зоні може перебувати не більше  $2L$  електронів ( $L$  – кількість елементарних комірок кристала), то при нульовій температурі можливі тільки два типи розподілу електронів за зонами. Або є тільки цілком заповнені і порожні зони, або є зони, частково заповнені електронами. У першому випадку кристал має властивості діелектрика або напівпровідника. У другому випадку кристал є металом або *напівметалом* (для напівметалів  $\sigma = 100 - 10^4 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ). Напівметали характеризуються слабким перекриттям енергетичних зон. Для вісмуту приблизно тільки



Легко перевірити, що  $|a_n|^2 = A^2$ . Оскільки імовірність знайти електрон на зайнятій орбіталі повинна дорівнювати одиниці (умова нормування одноелектронної хвильової функції), то стала  $A$  дорівнює  $1/\sqrt{N}$ . Щоб визначити яких значень може набувати величина  $k$ , скористаємося циклічною симетрією ланцюжка, згідно з якою повинна виконуватися тотожність  $a_n = a_{N+n}$ . Підставляючи в цю тотожність формулу для  $a_n$ , одержимо:  $\exp(ikN) = 1$ . Це рівняння задовольняється тільки за:

$$k = \frac{2\pi}{N}l, \quad l = 0, 1, 2 \dots N-1. \quad (7.4)$$

Якщо тепер підставити формулу (7.3) у систему (7.2), то можна легко одержати вираз для енергії молекулярної орбіталі  $\lambda$ :

$$\lambda = \alpha + \beta(\exp(ik) + \exp(-ik)) = \alpha + 2\beta \cos(k). \quad (7.5)$$

Розподіляючи  $N$  електронів по  $N$  молекулярним орбіталям таким чином, щоб повна енергія ланцюжка мала найменше значення, одержимо для цієї енергії такий вираз:

$$E_0 = N\alpha + 4\beta \sum_{|k| \leq \frac{\pi}{2}} \cos(k). \quad (7.6)$$

Будемо вважати, що повна кількість атомів ланцюжка  $N$  дуже велике. Тоді суму в (7.6) можна замінити інтегралом:

$$E_0 = N\alpha + \frac{2\beta N}{\pi} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \cos(k) dk = N \left( \alpha + \frac{4\beta}{\pi} \right). \quad (7.7)$$

Очевидно, що перший збуджений стан ланцюжка в межі великих  $N$  буде мати ту ж саму енергію. Отже, відповідно до теореми Яна-Теллера, можна

чекати нестійкості ланцюжка до деформацій його геометрії, що знімає виродження електронної енергії.

Розглянемо в рамках методу Хюккеля задачу про рух одного електрона в полі періодичного потенціалу, створюваного циклічним ланцюжком з іонів одного роду. Енергетичні рівні такого електрона визначаються за формулою (7.5). При великих  $N$  нижні енергетичні рівні електрона відповідають малим значенням параметра  $k$ . Використовуючи наближену формулу  $\cos(x) \approx 1 - \frac{x^2}{2}$ , справедливу для малих  $x$ , одержимо:

$$\lambda = \alpha + 2\beta - \beta k^2. \quad (7.8)$$

Нехай відстань між сусідніми атомами ланцюжка дорівнює  $a$ , а повна довжина ланцюжка дорівнює  $L$ . Тоді:

$$\lambda = \alpha + 2\beta - \beta \left( \frac{2\pi a}{L} l \right)^2, \quad l = 0, 1, 2 \dots N-1. \quad (7.9)$$

Повну енергію електрона, що рухається в полі ланцюжка іонів, можна записати як суму потенційної та кінетичної енергій. Оскільки величина  $\alpha + 2\beta$  не залежить від квантового числа  $l$ , то її можна ототожнити з потенційною енергією електрона. Тоді член, що залишився у формулі (7.9), відповідає кінетичній енергії.

Кінетичну енергію електрона, що рухається в потенціалі циклічного ланцюжка іонів, можна також знайти за допомогою більш простої квантовомеханічної моделі, яка розглядає одновимірний рух частинки масою  $m$  у циклічній потенційній ямі довжиною  $L$  з нескінченно високими стінками. Відповідне рівняння Шредінгера має вигляд:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{(dx)^2} = \lambda \Psi(x), \quad (7.10)$$

за періодичних граничних умов  $\Psi(x) = \Psi(L + x)$ .

Рішення цього рівняння добре відомо з курсу квантової механіки:

$$\Psi(x) = \exp\left(i \frac{\sqrt{2m\lambda}}{\hbar} x\right), \quad (7.11)$$

де

$$\lambda = \frac{\hbar^2 l^2}{2mL^2}, \quad l = 0, 1, 2, \dots, \infty.$$

Прирівнюючи цю кінетичну енергію до останнього доданка формули (7.9), одержимо:

$$m = \frac{\hbar^2}{2|\beta|a^2}. \quad (7.12)$$

Таким чином, електрон, що рухається в полі періодичного потенціалу ланцюжка іонів, можна розглядати як деяку частинку масою  $m$ , що рухається в одномірній потенційній ямі. Очевидно, що при збільшенні розмірів ями (величини  $L$ ) цей рух буде більш вільним і може бути описаний в термінах класичної механіки. Однак маса частинки буде залишатися відмінною від маси вільного електрона, тому що формула (7.12) ефективно враховує взаємодію електрона з іонами ланцюжка.

Окремі елементарні збудження, на які можна розкласти слабо збуджений стан системи багатьох частинок (електронів та іонів), називаються *квазічастинками*. Такі елементарні збудження існують у кристалі порівняно довгий час у незмінному вигляді і характеризуються визначеною енергією, імпульсом і спіном. Квазічастинки, що за відсутності взаємодій між частинками речовини переходять у частинки ідеального газу, прийнято називати *одночастинковими збудженнями*. До них належать, наприклад, електронні збудження в напівпровідниках. *Коллективними збудженнями* прийнято називати квазічастинки, що



У  $n$ -ну елементарну ланку димерізованого ланцюжка входять атоми з номерами  $2n-1$  і  $2n$ . Виберемо коефіцієнти  $a_j$  за аналогією з однорідним ланцюжком:

$$\begin{cases} a_{2n-1} = a \exp(ikn) \\ a_{2n} = b \exp(ikn) \end{cases}, \quad k = \frac{4\pi}{N}l, \quad l = 0, 1, 2 \dots N/2 - 1. \quad (7.15)$$

Використовуючи цю підстановку, легко показати, що система (7.14) переписеться як система двох однорідних рівнянь щодо невідомих  $a$  і  $b$  для кожного заданого значення числа  $l$ :

$$\begin{cases} \Lambda a + (1 + Rx)b + (1 - Rx)\exp(-ik)b = 0 \\ (1 + Rx)a + (1 - Rx)\exp(-ik)\dots a + \Lambda b = 0 \end{cases} \quad (7.16)$$

де введені позначення

$$\Lambda = \frac{\alpha - \lambda}{\beta_0}, \quad R = \frac{B}{\beta_0}.$$

Ця система має ненульовий розв'язок, тільки якщо детермінант, що складається з коефіцієнтів при невідомих, дорівнює нулю:

$$\begin{vmatrix} \Lambda & [1 + \exp(-ik)] + Rx[1 - \exp(-ik)] \\ [1 + \exp(ik)] + Rx[1 - \exp(ik)] & \Lambda \end{vmatrix} = 0. \quad (7.17)$$

Опускаючи прості перетворення, одержимо:

$$\Lambda = \pm 2\sqrt{\cos^2(k/2) + R^2 x^2 \sin^2(k/2)}. \quad (7.18)$$

Тому енергія молекулярної орбіталі має вигляд:

$$\lambda = \alpha \pm 2\beta_0 \sqrt{1 - p^2 \sin^2(k/2)}, \quad p = 1 - R^2 x^2. \quad (7.19)$$

Аналогічно однорідному випадку, розподіляючи  $N$  електронів по  $N$  молекулярним орбіталям, одержимо для повній електронній енергії димерізованого ланцюжка такий вираз:

$$E/N = \alpha + \frac{4\beta_0}{\pi} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1 - p^2 \sin^2(k/2)} dk = \alpha + \frac{4\beta_0}{\pi} E(p), \quad (7.20)$$

де  $E(p)$  – повний еліптичний інтеграл другого роду.

Максимальне значення одноелектронної енергії в основному стані (енергія вищої заповненої молекулярний орбіталі) має вигляд:

$$\lambda_1 = \alpha + 2\beta_0 \sqrt{1 - p^2} = \alpha + 2\beta_0 R|x|. \quad (7.21)$$

Мінімальне значення одноелектронної енергії незаповненої орбіталі дорівнює:

$$\lambda_2 = \alpha - 2\beta_0 R|x|.$$

Таким чином, при ненульових значеннях  $x$  заповнені молекулярні орбіталі (валентна зона) відділені від незаповнених орбіталей (зони провідності) енергетичною щілиною  $\Delta E = 4R|x\beta_0|$  та залежно від величини деформації  $x$ , ланцюжок буде мати властивості напівпровідника або діелектрика.

Розглянемо тепер збуджені стани ланцюжка, що утворюються з основного стану переносом одного електрона на орбіталь з позитивним значенням енергії. Енергія такого збудження буде залежати від величини квантового числа  $l$ :

$$\Delta E(l) = 2|\beta_0| \left( \sqrt{1 - p^2} + \sqrt{1 - p^2 \sin^2\left(\frac{2\pi}{N}l\right)} \right). \quad (7.22)$$

Повна енергія ланцюжка дорівнює сумі вібронної та електронної енергій:

$$E_0 / N = \alpha + \frac{4\beta_0}{\pi} E(p) + \frac{Kx^2}{2}, \quad (7.23)$$

де  $K$  – силова стала молекули, що описує пружність зв'язку між атомами. При малих значеннях  $x$  ця енергія має вигляд:

$$E_0 / N = \alpha + \frac{4\beta_0}{\pi} + \frac{2R^2 x^2}{\pi\beta_0} \ln\left(\left|\frac{4\beta_0}{Rx}\right|\right) + \frac{Kx^2}{2}. \quad (7.24)$$

Таким чином, при малих значеннях параметра  $x$ , що описує деформацію ланцюжка, різниця в повних енергіях димеризованого та однорідного ланцюжків набуває негативного значення. Це означає, що однорідний ланцюжок нестійкий до переходу в димеризований стан. Така нестійкість називається Пайерлсівською нестійкістю, а сам перехід – *переходом Пайерлса*. Можна показати, що цей перехід призводить до появи щілини в спектрі збуджень  $i$ , в результаті, до пригнічення провідності і парамагнетизму ланцюжка. Завдяки цьому при досить низьких температурах ланцюжок є діелектриком.

*Таким чином, перехід Пайерлса – це структурний фазовий перехід “метал–діелектрик” у квазіодновимірних сполуках, при якому формується періодична просторова деформація вихідної металевої фази. Він має велике значення для інтерпретації і прогнозування властивостей квазіодновимірних електронних систем типу синтетичних металів.*

У межах зонної картини будь-який перехід “метал–діелектрик”, що здійснюється при нульовій температурі в кристалічній речовині, повинен бути переходом від стану, коли енергетичні зони перекриваються, до станів, коли перекриття немає, і навпаки. Напівпровідники алмаз, кремній, германій під тиском переходять у метал, оскільки зникає енергетичний зазор між заповненою валентною і порожньою зонами. При цьому змінюються міжатомний зв'язок і будова кристалічної решітки. Структура

алмаза з тетраедричною координацією міжатомних зв'язків переходить у структуру металевого олова з великим координаційним числом. Ковалентний зв'язок, який можна уявити як електронний місток, що з'єднує атоми в структурі алмаза, стає металевим, ненаправленим. Однак можна навести приклади, що не відповідають зонній теорії. Так, окис нікелю, що є неметалом, відповідно до зонних розрахунків повинен мати металеву провідність. Щоб пояснити це протиріччя, потрібно врахувати взаємодію між електронами, тобто вийти за межі уявлень звичайної зонної теорії, у якій розглядається рух електрона в полі іонів кристала.

#### 7.4. Органічні провідники

Органічні сполуки, що мають низький питомий опір, який зменшується при охолодженні, називають *органічними провідниками*, або *синтетичними металами* (природні органічні сполуки є діелектриками). Питома електропровідність таких матеріалів може досягати значних величин ( $\sigma = 10^5 - 10^6 \text{ ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ ). Тому важливою задачею є створення органічних провідників, здатних конкурувати зі звичайними металами, які використовуються в електроніці.

Органічні провідники можна поділити на два типи – 1) кристали з переносом заряду і 2) полімери. Перші містять плоскі органічні молекули зі спряженими зв'язками, що відіграють роль донорів і (або) акцепторів електронів. Наприклад, у комплексі  $(\text{TSe})_2\text{Cl}$ , що має металеву провідність у широкому інтервалі температур, тетраселенотетрацен (TSe) є донором електронів, а в комплексі тетратіофульвалена (TTF) з тетраціанхінодиметаном (TCNQ) останній виступає в ролі акцептора. До другого типу відносяться головним чином провідні полімери на основі органічних молекул (поліацетилен, поліпірол та ін.), що мають спряжені зв'язки вздовж усієї довжини полімерного ланцюжка.

У кристалах комплексів з переносом заряду плоскі молекулярні іони одного знака упаковані в стопки. Таким чином, кристал складається зі стопок, що чергуються, або ланцюжків іонів протилежних знаків. Орбіталі  $\pi$ -електронів плоских зв'язаних іонів орієнтовані перпендикулярно площинам іонів, що забезпечує їхнє перекривання вздовж стопки. Тому  $\pi$ -електрони делокалізовані не тільки всередині іонів, але й уздовж усієї стопки іонів. У результаті утворюються частково заповнені зони  $\pi$ -електронів, що щонайменше делокалізовані вздовж стопки. Завдяки цьому подібні кристали повинні виявляти сильну анізотропію провідності. Дійсно, у кристалах TTF-TCNQ при температурі  $\approx 300^\circ\text{K}$  провідність уздовж стопок приблизно в 350 разів вища, ніж у перпендикулярних напрямках. При охолодженні аж до температури  $\approx 60^\circ\text{K}$  спостерігається збільшення провідності TTF-TCNQ. Однак на відміну від звичайних металів подальше охолодження призводить до різкого зменшення провідності через перехід Пайерлса (змінюється період кристалічної решітки і з'являється енергетична щілина в спектрі елементарних збуджень). Виявляється, що практично всі провідникові упорядковані системи із сильною одновимірною анізотропією при низьких температурах переходять у діелектричний стан унаслідок ефекту Пайерлса, впливу немінучих порушень періодичності кристалічних решіток і кулонівського відштовхування електронів. Пайерлсівська нестійкість може бути подавлена в системах із двовимірним або тривимірним рухом електронів, тобто в кристалах з досить сильним перекриванням хвильових функцій сусідніх стопок або ланцюжків. Саме до таких систем належить комплекс  $(\text{TSe})_2\text{Cl}$ , а також солі тетраметилтетраселенофульвалена з різними неорганічними аніонами (солі Бекгарда).

Типовим прикладом спряжених полімерів є поліацетилен  $(\text{CH})_x$ , полімерні молекули якого зібрані у волокна, що мають діаметр  $\approx 200\text{\AA}$ . Взаємодія молекул у волокні слабка і рух електронів має яскраво

виражений одновимірний характер. Тому металевий стан з однаковими хімічними зв'язками між сусідніми вуглецевими атомами є нестійким до пайерлсівського переходу до димерізованого стану. Завдяки такій димерізації, а також кулонівському відштовхуванню в енергетичному спектрі  $\pi$ -електронів з'являється щілина шириною 1,8 еВ. Тому чистий поліацетилен є діелектриком. Легування поліацетилену лужними металами або галогенами призводить до різкого збільшення електропровідності і появи характерної для металів парамагнітної сприйнятливості. Електрохімічне легування поліацетилену оборотне, поліацетиленова плівка використовується при виготовленні акумуляторів.

Багато перспективних напрямків в електроніці пов'язуються останнім часом з *фулеренами, нанотрубками* та іншими подібними структурами, які можна назвати загальним терміном "*вуглецеві каркасні структури*". Це великі (а іноді й гігантські) молекули, що складаються винятково з атомів вуглецю. Головна особливість цих молекул – це їх каркасна форма: вони виглядають як замкнуті, порожні всередині "оболонки". Сама знаменита з вуглецевих каркасних структур – це фулерен  $C_{60}$ , який має сферичну форму. Наприкінці 80-х – початку 90-х років, після того як була розроблена методика одержання фулеренів у макроскопічних кількостях, було виявлене безліч інших фулеренів:  $C_{20}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{82}$ ,  $C_{96}$  та ін. Однак розмаїтість вуглецевих каркасних структур на цьому не закінчується. У 1991 році серед побічних продуктів синтезу фулерена  $C_{60}$  були виявлені довгі циліндричні вуглецеві утворення типу смужки з листа графіту, згорнутого в довгу трубку. Ці утворення одержали назву нанотрубок. В даний час мінімальний діаметр нанотрубок складає половину нанометра, а максимальна довжина досягає кількох міліметрів. Нанотрубки демонструють цілий спектр самих несподіваних електричних, магнітних, оптичних властивостей. Наприклад, залежно від конкретної схеми згортання графітової площини нанотрубки можуть бути і провідниками, і

напівпровідниками. Також виявлена значна зміна електричної провідності нанотрубки навіть при невеликому вигині, що може бути використано, наприклад, при створенні мініатюрних мікрофонів. Уже зараз на основі вуглецевих нанотрубок створюються електронні пристрої нанометрового (молекулярного) розміру, наприклад, польові транзистори, що використовуються в підсилювачах електричного сигналу, перемикачах тощо. Очікується, що в близькому майбутньому вони замінять елементи аналогічного призначення в електронних схемах різних приладів, у тому числі сучасних комп'ютерів.

### 7.5. Парамагнетиками. Закон Кюрі

З курсу фізики відомо, що за поведінкою в магнітному полі всі речовини можна поділити на дві великі групи: 1) *діамагнетиками* і 2) *парамагнетиками*. У діамагнетиках зовнішнє магнітне поле послаблюється, а в парамагнетиках підсилюється. Фізична природа діамагнетизму полягає у виникненні по всьому обсягу діамагнетика індукованих зовнішнім полем мікроскопічних вихрових струмів, які створюють зустрічне магнітне поле. Діамагнетизм притаманний усім без винятку речовинам, але він може перебиватися парамагнетизмом. Діамагнетиками є більшість речовин, молекули яких не містять неспарені електрони, наприклад, водень і бензол, метали Cu, Ag, Au і ін.

Парамагнетиками в широкому розумінні називаються речовини, що при розміщенні в магнітному полі намагнічуються в напрямку, який приблизно співпадає з напрямком прикладеного поля. У цьому розумінні парамагнетиками протиставляються діамагнетикам, які намагнічуються в напрямку, протилежному прикладеному полю. Звичайно використовується більш вузьке визначення, відповідно до якого, під парамагнетиками розуміють речовини, що намагнічуються в напрямку прикладеного магнітного поля і характеризуються відсутністю сильної взаємодії, що

орієнтує частинки речовини, які є носіями магнітних моментів. Тому за відсутності магнітного поля елементарні магнітні моменти орієнтовані хаотично, і макроскопічний магнітний момент парамагнетика дорівнює нулю.

Парамагнетиками є газоподібні  $O_2$ , NO, лужні метали, вільні радикали, комплексні сполуки перехідних елементів з незаповненими електронними оболонками й ін. Парамагнетизм усіх цих речовин обумовлений спіновими і (або) орбітальними моментами електронів. Існують також парамагнетиками, у яких парамагнетизм обумовлений ядерним магнітним моментом ( $^3\text{He}$ ).

У слабких магнітних полях, коли енергія магнітної взаємодії значно менша за енергію теплового руху, магнітний момент одиниці об'єму парамагнетика  $M$  пропорційний напруженості зовнішнього магнітного поля  $H$ :

$$M = \chi H, \quad (7.25)$$

де  $\chi$  – безрозмірна величина, яка називається *парамагнітною сприйнятливістю* ( $\chi \sim 10^{-4} - 10^{-6}$ ).

Розглянемо поведінку сукупності не взаємодіючих частинок одного типу (молекул або атомів), що мають ненульовий магнітний момент,  $P_m$ , в магнітному полі напруженості  $H$ . Коли поле відсутнє, проекція магнітного моменту однієї частинки на вісь  $z$  набуває з однаковою імовірністю таких дискретних значень:

$$P_m = -g\beta m, \quad -J \leq m \leq J. \quad (7.26)$$

Тут  $J$  – квантове число, що відповідає повному кутовому моменту частинки, а число  $m$  описує квантування  $z$  проекції цього моменту.

За присутності магнітного поля, спрямованого по осі  $z$ , енергії частинок з різними значеннями квантового числа  $m$  відрізняються одна від одної і визначаються за формулою:

$$E = -P_m H = g\beta mH. \quad (7.27)$$

Використовуючи розподіл Больцмана аналогічно тому, як це було зроблено при визначенні середнього значення дипольного моменту полярних молекул, одержимо:

$$\bar{P} = \frac{\sum_{m=-J}^J P_m N_m}{\sum_{m=-J}^J N_m} = \frac{\sum_{m=-J}^J -g\beta m \exp(-\frac{g\beta mH}{kT})}{\sum_{m=-J}^J \exp(-\frac{g\beta mH}{kT})}. \quad (7.28)$$

У слабких магнітних полях

$$\exp(-\frac{g\beta mH}{kT}) \approx 1 - \frac{g\beta mH}{kT}.$$

У результаті середнє значення магнітного моменту частинки може бути переписане так:

$$\bar{P} = \frac{\sum_{m=-J}^J g^2 \beta^2 m^2 \frac{H}{kT}}{2J+1} = \frac{Hg^2 \beta^2}{(2J+1)kT} \sum_{m=-J}^J m^2. \quad (7.29)$$

Використовуючи тотожність

$$\sum_{m=-J}^J m^2 = \frac{1}{3} J(J+1)(2J+1),$$

одержимо:

$$\bar{P} = \chi H, \quad \chi = \frac{A}{T}, \quad A = \frac{g^2 \beta^2 J(J+1)}{3k}. \quad (7.30)$$

Тут величина  $\chi$  – магнітна сприйнятливість у розрахунку на одну частинку.

Таким чином, *магнітна сприйнятливість парамагнетика обернено пропорційна температурі* (закон Кюрі).

На практиці звичайно цікавляться магнітним моментом одиниці об'єму речовини. У цьому випадку величина  $\chi$  пропорційна концентрації магнітних частинок і називається *питомою магнітною сприйнятливістю*.

Магнітні моменти ядер приблизно в 1000 разів менші за магнітний момент електрона. Тому *ядерний парамагнетизм* приблизно в  $10^6$  разів слабкіше електронного і його дослідження звичайно проводиться на системах із замкнутими електронними оболонками в умовах наднизьких температур.

Наявність у металах електронів провідності, які мають власний магнітний момент, обумовлює парамагнітні властивості металів або *парамагнетизм Паулі*. У металах, у яких кількість електронів провідності порівняна з кількістю атомів і не залежить від температури, магнітна сприйнятливість електронів провідності також не залежить від температури. Це обумовлено тим, що в нижніх енергетичних станах металу значна частина електронів провідності має скомпенсовані спіни, а парамагнетизм викликаний тепловим збудженням частини електронів, що призводить до появи в них некомпенсованих спінів. При цьому число таких носіїв магнітних моментів пропорційне температурі металу. У той же час, відповідно до закону Кюрі, магнітна сприйнятливість сукупності цих носіїв обернено пропорційна температурі. Тому питома магнітна сприйнятливість металу, обумовлена електронами провідності, не залежить (або слабо залежить) від температури.

Окремий інтерес має парамагнетизм, обумовлений деформацією електронної оболонки атома чи іона зовнішнім магнітним полем  $H$ . Така деформація призводить до індукування магнітного моменту атома (іона), якщо його електронна оболонка не має сферичної симетрії або осьової симетрії відносно  $H$ . Таким чином, цей парамагнетизм є поляризаційним,

на відміну від орієнтаційного парамагнетизму, при якому магнітне поле тільки орієнтує вже наявні в атомів магнітні моменти. Доки не відбувається теплового збудження більш високих рівнів енергії, поляризаційна парамагнітна сприйнятливості не залежить від температури, що відрізняє її від орієнтаційної парамагнітної сприйнятливості, яка зменшується зі підвищенням температури. Теорію поляризаційного парамагнетизму розробив Дж. ван Флек у 1927 році. Тому цей парамагнетизм називається *ванфлексівським парамагнетизмом*.

Найбільше яскраво ванфлексівський парамагнетизм виявляється в сполуках іонів  $\text{Eu}^{3+}$  і  $\text{Sm}^{3+}$ . Сполуки  $\text{Eu}^{3+}$  не мають при низьких температурах орієнтаційного парамагнетизму, тому що основний стан цього іона є синглетним. Ванфлексівський парамагнетизм у сполуках, що містять  $\text{Eu}^{3+}$ , особливо великий, тому що відстань між нижніми рівнями мультиплету мала. Речовини, що містять парамагнітні іони із синглетним основним станом, називаються *поляризаційними* або *ванфлексівськими парамагнетиками*. Ванфлексівськими парамагнетиками, крім сполук  $\text{Eu}^{3+}$ , можуть бути і сполуки інших рідкісноземельних іонів з парним числом електронів у незаповненій оболонці, основний рівень яких розщеплюється кристалічним полем так, що нижній рівень є синглетним, а відстань до найближчого рівня невелика і складає десятки  $\text{см}^{-1}$ . До таких іонів із сильним ванфлексівським парамагнетизмом у першу чергу належать  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  і  $\text{Ho}^{3+}$ .

## 7.6. Феромагнетики, антиферомагнетики і феримагнетики

При сильній взаємодії елементарних магнітних моментів речовини упорядкування цих моментів може спостерігатися й за відсутності зовнішнього магнітного поля. Якщо така взаємодія призводить до рівнобіжної орієнтації моментів носіїв магнетизму, то речовина називається *феромагнетиком* (Fe, Co, Ni, Tb, та ін.).

Експерименти показують, що феромагнітна структура рівнобіжних магнітних моментів за відсутності магнітного поля встановлюється в речовині при температурах, нижчих за так звану температури Кюрі  $T_c$ . При підвищенні температури вище  $T_c$  відбувається руйнування феромагнітної структури, що призводить до зменшення намагніченості.

Розглянемо температурну залежність магнітної сприйнятливості такого феромагнетика. На відміну від сприйнятливості парамагнетиків, ця сприйнятливість дуже сильно і складним чином залежить від зовнішнього магнітного поля. Через це для феромагнетиків вводять диференціальну магнітну сприйнятливості  $\chi = \partial M / \partial H$ . При  $H = 0$  ця сприйнятливості має ненульове значення, яке називається *початковою магнітною сприйнятливості*. Природно припустити, що магнітний момент кожної окремої частинки феромагнетика за відсутності зовнішнього магнітного поля перебуває в ефективному полі напруженості  $H_{\text{int}}$ , створюваному сукупністю інших частинок. Тому

$$\bar{P} = \chi(H + H_{\text{int}}). \quad (7.31)$$

Припустимо, що внутрішнє поле  $H_{\text{int}}$  пропорційне середньому магнітному моменту:

$$H_{\text{int}} = b\bar{P},$$

де  $b$  – коефіцієнт пропорційності.

Тоді рівняння (7.31) може бути переписане так:

$$\bar{P} = \frac{A}{T}(H + b\bar{P}). \quad (7.32)$$

Вирішуючи це рівняння відносно  $\bar{P}$ , одержимо:

$$\bar{P} = \frac{A}{T - T_c} H, \quad T_c = Ab. \quad (7.33)$$

У результаті температурна залежність магнітної сприйнятливості феромагнетика має вигляд:

$$\chi = \frac{A}{T - T_c}. \quad (7.34)$$

Така залежність називається *законом Кюрі-Вейсса*, а величина  $T_c$  – *температурою Кюрі*.

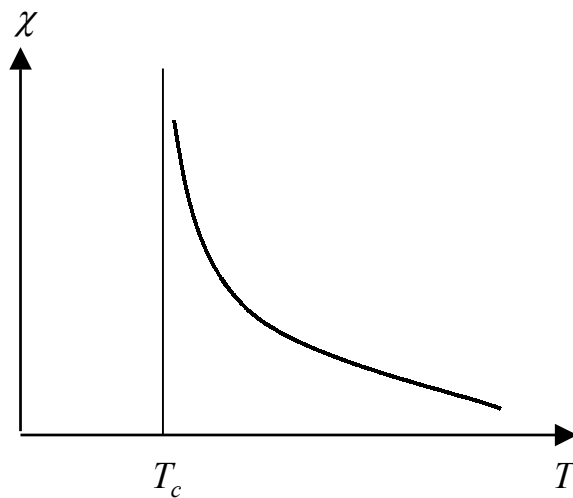


Рис. 7.1. Температурна залежність магнітної сприйнятливості феромагнетика.

Феромагнетизм металевих феромагнетиків обумовлений колективізованими електронами. Він виникає внаслідок неоднакової заповненості цими електронами двох енергетичних зон: перша зона зі спінами електронів, орієнтованими в один бік, і друга зона зі спінами, орієнтованими в протилежний бік. У феромагнетиках, де магнітні моменти електронів локалізовані на іонах (наприклад, феромагнітні напівпровідники, рідкісноземельні метали ітрієвої підгрупи Gd, Tb, Dy), спонтанна намагніченість зразка складається з магнітних моментів ізольованих іонів.

Сильна взаємодія носіїв магнетизму може призвести не тільки до рівнобіжної орієнтації магнітних моментів, але і до антипаралельної орієнтації моментів. При цьому кристалічні решітки речовини поділяються

на дві (чи більше) магнітні підрешітки з протилежними мимовільними намагніченостями. Якщо сумарний магнітний момент речовини дорівнює нулю, вона називається *антиферомагнетиком* (Cr, Mn, Fe,  $\text{CoCl}_2$  та ін.). У випадку, коли сумарний магнітний момент речовини з антипаралельною орієнтацією сусідніх спінів відмінний від нуля, ця речовина називається *феримагнетиком*.

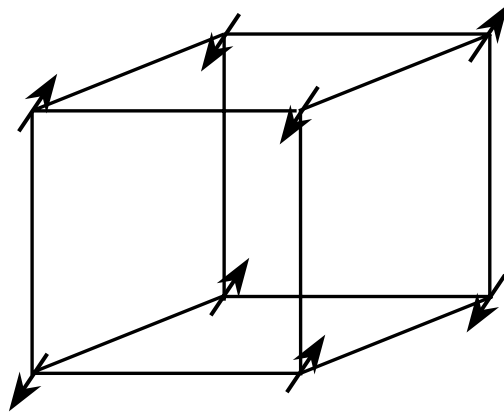


Рис. 7.2 Антиферомагнітне упорядкування магнітних моментів на фрагменті кубічної решітки.

Антиферомагнетизм – це кооперативне явище, що характеризується далеким порядком у системі магнітних моментів. Кожен іон оточений іонами з магнітними моментами, орієнтованими протилежно його магнітному моменту.

Магнітна сприйнятливість антиферомагнетика має максимум при температурі Нееля  $T_N$ . При  $T > T_N$  тепловий рух порушує далекий антиферомагнітний порядок і речовина стає парамагнетиком. Магнітна сприйнятливість при  $T > T_N$  задовольняє закону Кюрі-Вейсса (7.34) з негативним значенням парамагнітної температури Кюрі.

Найбільш просте магнітне упорядкування в антиферомагнітних окисах ( $\text{MnO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{FeO}$ ) і хлоридах Fe, Co і Ni. Деякі 3d-елементи (Cr,  $\alpha$ -Mn) і 4f-елементи (Pr, Nd та ін.) мають більш складні антиферомагнітні структури, для опису яких недостатньо моделі двох підрешіток.

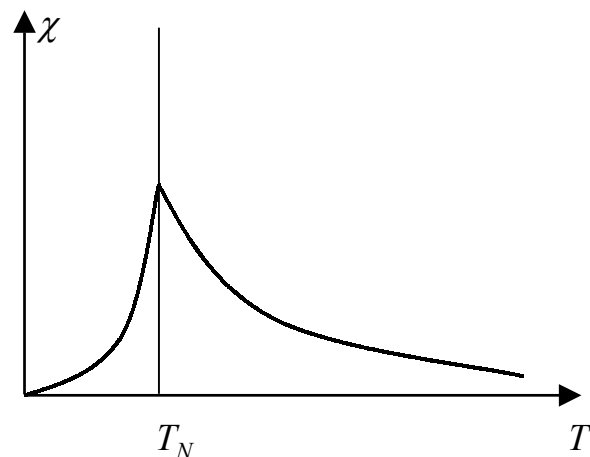


Рис. 7.3. Температурна залежність магнітної сприйнятливості антиферомагнетика, що має дві магнітні підрешітки.

Недавно виявлено антиферомагнетизм у напівпровідниках (халькогеніди Mn, Cr, Eu і Gd). Останнім часом викликають значний інтерес антиферомагнітні рідкісноземельні ферити-гранати, у яких іони заліза заміщені алюмінієм і галієм ( $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  і  $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ). У них спостерігаються трансформації антиферомагнітної структури при дії магнітного поля. Ці сполуки становлять інтерес як магнітні хладоагенти для одержання низьких температур методом магнітного охолодження в магнітних холодильних машинах.

До феримагнетиків належать, головним чином, іонні сполуки перехідних хімічних елементів з незаповненими  $d$ - й  $f$ - електронними оболонками (ферити, манганіти, хроміти й ін.).

Феримагнетик, так само як і багато антиферомагнетиків, має дві феромагнітні підрешітки, магнітні моменти яких орієнтовані назустріч один одному. Однак на відміну від антиферомагнетиків ці магнітні моменти не дорівнюють один одному, у результаті чого утворюється результуюча спонтанна намагніченість, що зникає вище температури Кюрі  $T_c$ . При  $T > T_c$  феримагнетик перетворюється на парамагнетик, однак

магнітна сприйнятливість змінюється з температурою за більш складним, ніж у феромагнетиках, законом Неєля.

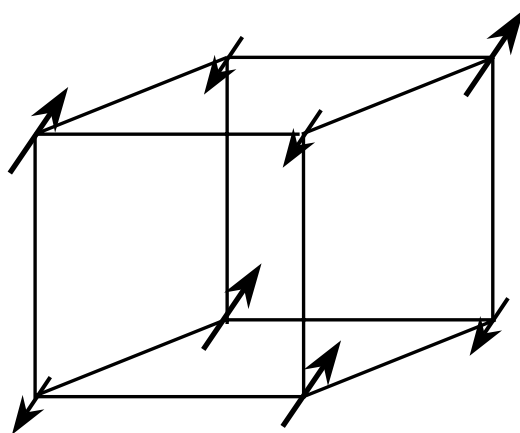


Рис. 7.4 Феримагнітне упорядкування магнітних моментів на фрагменті кубічної решітки.

Розходження магнітних моментів підрешіток обумовлене тим, що підрешітки утворюються з іонів різних елементів або з іонів того самого елемента, але з різною валентністю. Цікаво відзначити, що магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , перша сильно магнітна речовина, відома з далекої давнини, є феримагнетиком. Однак через те, що крива температурної залежності намагніченості магнетиту нагадує аналогічну криву для феромагнетика, його іноді зараховують до феромагнетиків. Одна підрешітка магнетиту утворена вузлами кристалічної решітки з тетраедричним кристалічним оточенням, у яких розташовуються іони  $\text{Fe}^{3+}$ , друга підрешітка – вузлами з октаедричним оточенням, зайнятими однаковою мірою іонами  $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$ .

В останні роки були винайдені нові рідкісноземельні феримагнітні металеві матеріали - могутні постійні магніти. Широко використовуються в сучасній техніці феримагнітні напівпровідники – ферити-шпінелі  $\text{MeOFe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Me}^{2+} = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ). Завдяки низьким витратам на високих частотах ферити застосовуються як сердечники магнітопроводів у дроселях, трансформаторах, магнітних антенах, а також для

керування електромагнітними коливаннями в пристроях надвисоких частот.

Наприкінці минулого століття з'явився новий тип магнітовпорядкованих речовин – *молекулярні феромагнетики*. "Будівельним" матеріалом для них служать органічні парамагнітні молекули (стабільні радикали і полірадикали, високоспінові молекули – карбени) або парамагнітні комплекси, у яких іони металів, носії магнетизму, укладені в лігандну оболонку з органічних молекул. Найбільш відомим представником останнього типу молекулярних феромагнетиків є комплекс декаметилфероцена і тетраціанетилена.

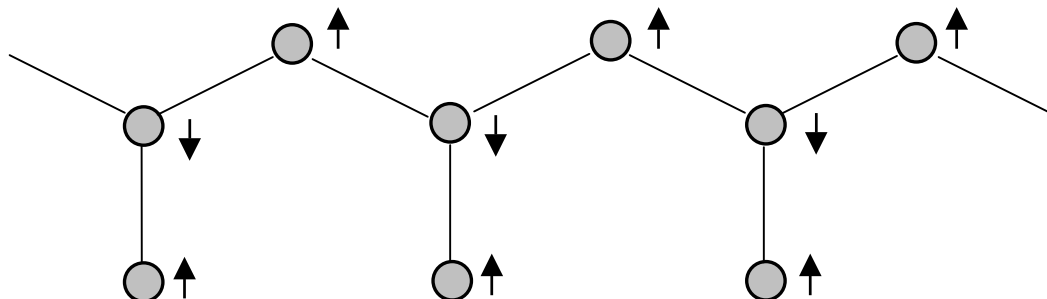
Молекулярні феромагнетики, як правило, характеризуються низькими значеннями температур магнітних фазових переходів "феромагнетик – парамагнетик". Звичайно ці температури переходів лежать у діапазоні 3-30 К. Проте інтерес до молекулярних феромагнетиків як до перспективних матеріалів високих технологій величезний. Роботи із синтезу високоспінових молекул і пошуку молекулярних феромагнетиків активно проводяться в Японії, Росії, Франції і США.

Великий інтерес викликають пошуки органічних феромагнетиків, які не містять атомів перехідних металів. Однією з теоретичних передумов для таких пошуків є теорема Ліба - Овчиннікова про спін основного стану альтернантних вуглеводнів зі спряженими зв'язками. За визначенням усі атоми альтернантного вуглеводню можна поділити на дві групи таким чином, щоб хімічними зв'язками з'єднувалися тільки атоми різних груп. Позначимо ці групи символами  $A$  і  $B$ . Тоді спін основного стану вуглеводню дорівнює:

$$S_0 = \frac{1}{2} |N_A - N_B|, \quad (7.35)$$

де  $N_A$  і  $N_B$  – кількості атомів груп  $A$  і  $B$  відповідно.

Одним з найпростіших прикладів вуглеводню зі спряженими зв'язками, який має макроскопічний спін в основному стані, є *поліалільний ланцюжок*, який має такий порядок зв'язування вуглецевих атомів.



Використовуючи формулу (7.35), можна показати, що спін основного стану такого полімеру дорівнює половині числа трьохцентрових елементарних комірок (алільних ланок). Легко побачити, що отриманий результат узгоджується з уявленням про гомеоплярний хімічний зв'язок між атомами, який утворюється парою електронів з протилежними спінами.

Ще один тип магнітного упорядкування – спіральний магнетизм – характеризується спіральним розташуванням магнітних моментів щодо деяких кристалічних осей. Він є особистим випадком більш загального явища – магнітного упорядкування з періодичною зміною компонентів атомних магнітних моментів уздовж кристалографічних напрямків.

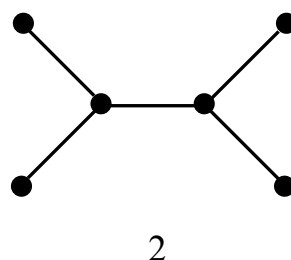
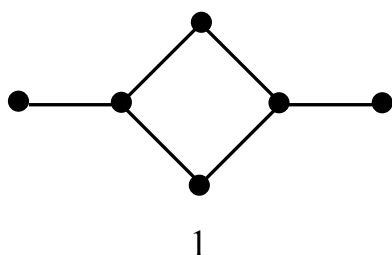
Найбільш простий випадок таких структур - антиферомагнітна спіраль, або *гелікоїд*. Вона зустрічається в рідкісноземельних металах Eu, Tb, Dy, Ho, у сполуці  $MnAu_2$  і деяких окисних сполуках. Цю структуру можна подати як послідовність атомних площин, перпендикулярних осі гелікоїда. Усі атоми однієї і тієї ж площини мають однаково спрямовані магнітні моменти й утворюють магнітний шар. Результируючий магнітний момент гелікоїда - антиферомагнітної спіралі дорівнює нулю.

Фізичні механізми, що призводять до утворення періодичних магнітних структур, дуже різноманітні. У найбільш простому випадку утворення

спіральних структур пояснюють конкуренцією феромагнітних обмінних взаємодій між найближчими магнітними шарами й антиферомагнітними обмінними взаємодіями між шарами, що слідують за найближчими. У результаті такої конкуренції і відбувається поворот магнітних моментів на деякий кут, величина якого визначається відношенням інтенсивностей конкуруючих взаємодій.

### Питання і завдання для самоконтролю.

1. Як утворюються енергетичні зони кристала?
2. Чи є одноелектронний спектр нескінченного ланцюжка атомів, описуваний за допомогою простого методу Хюккеля, еквідістантним?
3. Що таке ефект Пайерлса і як він впливає на провідність квазіодновимірних молекул зі спряженими зв'язками і стосових комплексів з переносом заряду типу TTF-TCNQ?
4. Чи є електрони провідності квазічастинками? Визначте швидкість руху квазічастинки, що відповідає нижнім енергетичним станам окремого електрона, в полі циклічного ланцюжка іонів.
5. Визначте спін основного стану спряжених молекул наступної топології:



Порівняйте результати, одержані за допомогою формули Ліба-Овчиннікова, із результатами відповідних розрахунків простим методом Хюккеля.

## Додаток

## 1. Фундаментальні фізичні сталі

Заряд електрона	$1,60 \times 10^{-19}$ К
Маса електрона	$0,911 \times 10^{-30}$ кг
Маса протона	$1,67 \times 10^{-27}$ кг
Стала Планка	$6,63 \times 10^{-34}$ Дж×с
Швидкість світла у вакуумі	$3,00 \times 10^8$ м×с <sup>-1</sup>
Магнетон Бора	$9,27 \times 10^{-24}$ Дж×Тл <sup>-1</sup>
Стала Больцмана	$1,38 \times 10^{-23}$ Дж×град <sup>-1</sup>

## 2. Таблиця перекладу енергетичних одиниць

Одиниця	еВ	ерг	Дж	ккал/моль	см <sup>-1</sup>
<b>1 еВ</b>	1	$1,60 \times 10^{-12}$	$1,60 \times 10^{-19}$	23,1	$8,07 \times 10^3$
<b>1 ерг</b>	$6,24 \times 10^{11}$	1	$10^{-7}$	$1,44 \times 10^{13}$	$5,03 \times 10^{15}$
<b>1 Дж</b>	$6,24 \times 10^{18}$	$10^7$	1	$1,44 \times 10^{20}$	$5,03 \times 10^{22}$
<b>1 ккал/моль</b>	$4,34 \times 10^{-2}$	$6,95 \times 10^{-14}$	$6,95 \times 10^{-21}$	1	$3,50 \times 10^2$
<b>1 см<sup>-1</sup></b>	$1,24 \times 10^{-4}$	$1,99 \times 10^{-16}$	$1,99 \times 10^{-23}$	$2,86 \times 10^{-3}$	1

**Авторський покажчик**

Авогадро число 90

Бекгарда солі 100

Бора магнетон 35

Ван-дер-ваальсові сили 51, 53

Ван Флека парамагнетизм 106

Вігнера-Неймана теорема 65

Зеємана ефект 55

Кюрі закон 102, 105

Кюрі температура 88, 107, 108

Кюрі-Вейсса закон 108

Ланде фактор 56

Лемба зсув 39

Ліба-Овчиннікова теорема 112

Мессбауера ефект 23,24

Морзе потенціал 70

Неєля температура 109

Оже ефект 32

Пайерлса перехід 98

Паулі парамагнетизм 105

Пашена-Бака ефект 58

Рассела-Саундерса терми 29

Фермі резонанс 77

Хола ефект 87

Хунда правило 31

Шредінгера рівняння 27,28

Штарка ефект 46

Яна-Теллера ефект 81,82

## Предметний покажчик

- Адіабатичне наближення 60, 81
- Адіабатичний потенціал 62, 67, 77
- Адрони 11, 13
- Альфа-частинка 21
- Аморфний стан 84, 85
- Ангармонізма стала 71
- Антинейтрино електронне 11
- Антинейтрон 10
- Антипротон 10
- Антиферромагнетики 106, 109
- Античастинка 10
  
- Баріони 12
- Баріонний заряд 12
- Бета-розпаду реакція 11
- Ближній порядок 84
  
- Векторні бозони 11
- Вольт-амперна характеристика 86
  
- Гармонічне наближення 68, 77
- Гелікоид 113
- Гіперони 12
- Глюони 11
- Гравітаційна взаємодія 11
- Гравітони 13
  
- Далекий порядок 84
- Дефект маси 18
- Деформаційна поляризованість 53
- Декаметилфероцен 112
- Діамагнетики 102
- Дипольний момент 42, 44, 52
- Дисперсійні взаємодії 55
- Діелектрики 51, 86, 87, 88
  
- Електромагнітна взаємодія 11
- Електрон 10
- Електрони провідності 87
- Електрони еквівалентні 30
- Електропровідність 86
- Енергетичні зони кристалів 90

Енергія іонізації атома 31

Ізотопи 16

Індукційна взаємодія 55

Квадрупольний момент 42, 45, 50

Квазічастинки 94

Квантова хромодинаміка 14

Кварки 13

Колективні збудження 94

Конфігурація електронна 29, 30, 33

Кристалічний стан 84

Λ - подвоєння 64

Лептони 12

Лептонний заряд 12

Магічні числа 19

Магнетон ядерний 57

Масове число ядра 16

Мезонна хімія 25

Мезони 11

Молекулярні феромагнетики 112

Мультиплетність терму 64

Мультиплети нормальні 38

Мультиплети обернені 38

Мультипольне розкладання 41, 42, 46

Мюон 10

Мюоній 25

Мюонні атоми 25

Надтонке розщеплення 57

Нанотрубки 101,102

Напівметал 90

Напівпровідники 86

Нежорстка координата 80

Нейтрино 10

Нейтрон 10

Нейтронографія 24

Нормальні коливання 73, 77

Нормальні координати 77

Нуклеосинтез 20

Нуклони 10

Оболонка електронна 30  
Одночастинкові збудження 94  
Органічні провідники 99  
Орієнтаційна поляризованість 51, 53  
Орієнтаційні ван-дер-ваальсові взаємодії 54

Парамагнетизм ядерний 105  
Парамагнетики 102,103  
Парамагнітна сприйнятливність 103  
Питома енергія зв'язку ядра 18  
Піони 10  
Піроелектрики 88  
Поверхня потенційної енергії (ППЕ) 78,79,80  
Позитрон 10  
Поліалільний ланцюжок 113  
Поліацетилен 87, 95,99, 100,101  
Полікристалічний стан 85  
Поліпірол 99  
Полісульфурнітрид 87.  
Провідники 86  
Проміжні векторні бозони 13  
Протон 10  
П'єзоелектричний ефект 89

Резонанси 10  
Ротаційна стала 72

Сегнетова сіль 88  
Сегнетоелектрики 88  
Сильна взаємодія 11  
Слабка взаємодія 11  
Спін-орбітальна взаємодія 34  
Стандартна модель 14  
Структурно нежорстка молекула 80

Тверде тіло 84  
Термоядерні реакції 18  
Тетраселенотетрацен 87,99  
Тетратіофульвален 87,99  
Тетраціанхінодиметан 99  
Турмалін 88

Феримагнетики 109,110  
Феромагнетики 106,108

Фонони 95  
Фотони 10, 13  
Фулерени 101

Характеристичний час приладу 80,81  
Характеристичне рентгенівське випромінювання 32

Ядерний магнітний резонанс 17  
Ядерні сили 17  
Ядра дзеркальні 18  
Ядра - ізобари 16  
Ядра -ізомери 16

## Бібліографія

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Э.М. Квантовая механика. – М.: Наука, 1975.
2. Кузьмичев В.Э. Законы и формулы физики. – Киев: Наукова думка, 1989.
3. Козман У. Введение в квантовую химию. – М.: ИЛ, 1960.
4. Доменикано А., Харгитаи И. Молекулярные структуры. – М.: Мир, 1997.
5. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. – Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.
6. Берсукер И.Б. Эффект Яна-Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии. – М.: Наука, 1987.
7. Физическая энциклопедия. Под ред. А.М. Прохорова. – М.: Большая русская энциклопедия, 1992 – Т.3.