

Степан Пирога

УДК 539.1
ББК 22.38
ПЗЗ

Друкується в авторській редакції, без рецензій і рекомендацій

Пирога С.А.

ПЗЗ Самоорганізація квантових систем: монографія: у 5 т. Т. 2.
2-ге вид. Луцьк: Вежа, 2012. 192 с.

ISBN 966-7294-01-03

Самоорганізація квантових систем II

Видання друге, стереотипне

У п'яти томах. Том II

У другому томі монографії обґрунтовано фізичний зміст рівняння Шредінгера, дискретність фізичних величин, вибір хвильової функції для опису поведінки квантових систем, необхідність введення операторів фізичних величин, загальні розв'язки рівняння Шредінгера. Розроблено універсальний алгоритм обчислення спектральних термів будь-якого елемента періодичної таблиці Менделєєва, який використовує поняття класичної фізики. Доведено тотожність співвідношень невизначеності Гейзенберга і постулатів Бора. Виходячи з класичних уявлень, обґрунтовано поняття стану та тунельного ефекту. З'ясовано особливості механізму квантових переходів. Розроблено основні елементи класичної теорії валентності і доведено універсальність механізму зв'язування атомів без поділу зв'язків на іонні та ковалентні.

Для наукових працівників, інженерів, аспірантів, студентів усіх спеціальностей, навчальна програма підготовки яких включає курс загальної фізики і всіх, хто цікавиться фундаментальними проблемами сучасної фізики.

ISBN 966-7294-01-03

© Пирога С.А. 2001.

Луцьк – 2012



Зміст

I. Можлива інтерпретація основних постулатів квантової механіки	11
1.1.1. Механіка квантової механіки. Фізичний зміст рівняння Шредінгера	12
1.1.2. Середня енергія атома	15
1.1.3. Оператори фізичних величин	19
1.2.1. Корпускулярно-хвильовий дуалізм	23
1.2.2. Хвильова функція	26
1.2.3. Рівняння Шредінгера	33
1.2.4. Загальна характеристика розв'язків рівняння Шредінгера	38
1.3. Співвідношення невизначеності Гейзенберга	39
II. Електронна будова атома і періодичний закон	46
2.1. Мультипольні моделі атома	48
2.1.1. Електростатична енергія зарядів	49
2.1.2. Моменти розподілу зарядів	53
2.1.3. Стаціонарні стани атома водню	57
2.1.4. Атомні спектри водню	61
2.2. Борівська модель атома гелію	63
2.2.1. Основний стан атома гелію	65
2.2.2. Збуджені стани атома гелію	71
2.2.3. Орто- і паргелій	77
2.2.4. Збуджені стани <i>np</i>	79
2.3. Фундаментальні принципи квантової механіки	80
2.4. Ефекти екранування або метод самоузгодженого поля	89
2.4.1. Атом He	92
2.4.2. Атом Li	97
2.4.3. Атом Be	101
2.4.4. Від B до Ne	106
2.5. Зв'язок класичного і квантовомеханічного розрахунків багатоелектронних атомів	110
III. Хімічний зв'язок	115
3.1. Молекулярний іон водню	116
3.2. Основний стан молекули водню. Класичний розрахунок <i>ab initio</i>	126
3.3. Механізм ковалентного зв'язку і принцип Паулі	136
3.4. Потенціал диполь-дипольної взаємодії	140

3.5. Мультипольна взаємодія у кристалах і багатоатомних молекулах	144
IV. Ковалентний (гомеополярний) зв'язок	156
4.1. Гомеополярний зв'язок парою електронів	156
4.1.1. Двохатомні молекули лужних металів	159
4.1.2. Двохатомні молекули галогенів	163
4.1.3. Двохатомні галогеніди лужних металів	166
4.2. Подвійний гомеополярний зв'язок (дві пари електронів на зв'язку)	170
4.2.1. Двохатомні молекули лужноземельних металів	174
4.2.2. Двохатомні молекули халькогенів	176
4.2.3. Двохатомні халькогеніди лужноземельних металів	178
Література	182
Резюме	189
До уваги читачів!	1

Вступ

Я переконався, що не слід повідомляти нічого нового, бо доведеться витратити всі сили на захист свого відкриття.

Ньютон

Мудре застереження Ньютона стало відоме автору вже після опублікування монографії “Самоорганізація квантових систем” [1]. Її успіх і, явно авансом, приділена нам надто пильна увага з боку наукової еліти держави не залишили нам вибору. Керовані бажанням виправдати виявлену нам високу довіру, змушені продовжити розпочату роботу. Результати цієї праці виносимо на ваш авторитетний суд, шановні читачі, з надією, що і вони не залишаться поза вашою увагою. Доволі скромна за задумом назва першої монографії виявилася настільки вдалою, що ми вже просто не маємо права її змінювати, додаємо лише номер тома.

Бажання знайти більш прийнятний крок переосмислення експериментального матеріалу змусило нас звзити коло проблем, які розглядалися у першому томі книги. Цій же меті підпорядковано і використання більш традиційних методів теоретичного дослідження, які не дуже суттєво відрізняються від загальноприйнятих.

У наші плани не входила ревізія квантової механіки. Тож перший розділ книги не повинен аналізуватися з цих позицій. Це була лише спроба віднайти фізичну суть квантомеханічного підходу, щоб, з одного боку, спростити його сприйняття, особливо на початкових етапах знайомства, а з другого – спробувати перенести досягнення квантової механіки на ґрунт класичної фізики. І у багатьох випадках така мета, на думку автора, була досягнута.

Для більшості людей, які розпочинають вивчення квантової механіки, її математичний апарат сприймається як набір певних постулатів і правил, дотримуючись яких можна розв’язати ту чи ту проблему. Щоб надати цим правилам деякого фізичного обґрунтування і зробити більш прозорим математичний апарат квантової механіки, і введено перший розділ.

З іншого боку, не йдеться про схильність переоцінювати роль квантової механіки в процесі пізнання фізичних закономірностей

реального світу. І, звичайно, автор не вважає квантову механіку останнім словом у теорії, хоча би тому, що поява квантової механіки поставила перед фізиками такі проблеми, які до цього стосувалися священних володінь філософії [2]. У квантовій механіці тонка грань між фізикою і філософією уже доволі розмита. Одна справа, коли фізичні методи пізнання знайдуть своє застосування у філософії, однак зовсім інша – коли засобами філософії почнуть аналізуватися фізичні проблеми. Спосіб одержання правильних цифр деяких фізичних величин у квантовій механіці вже потребує ревізії здорового глузду, що не може вважатися прийнятною жертвою. З огляду на ці обставини, дуже корисно мати різні погляди на одне і те ж явище. Це, напевне, сприятиме виясненню суті справи. Істина, як відомо, завжди лежить десь посередині. Для знаходження цієї середини потрібні принаймні дві крайності. Вдаючись до однієї з них, ми віддаляємось від істини.

У 20-х роках ХХ століття, коли квантова механіка робила перші кроки, всі фізики дотримувалися класичних уявлень. Поступово Е. Шредінгер, В. Гейзенберг, П.А.М. Дірак і Н. Бор зуміли переконати більшість фізиків у тому, що правильною є лише квантова механіка. Цьому сприяли і незаперечні успіхи, досягнуті нею на шляху “пізнання” закономірностей мікросвіту. Ці успіхи можна пояснити надзвичайною гнучкістю математичного апарату квантової механіки. Його універсальність вражає уяву. Він з однаковою легкістю дає змогу описати геть-чисто все, “будь-яку забаганку” на ваш вибір: елементарні частинки, ядра і ядерні реактори; атоми, молекули і кристали; некристалічні й аморфні тіла; хробака і музиканта; Сонячну систему і Чумацький шлях ... аж до Всесвіту в цілому. Вся потужність цього апарату базується на квантовому аналозі добре відомого у класичній фізиці закону збереження енергії:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right\} \Psi = 0$$

Вводячи новий оператор пентагон¹ для виразу у фігурних дужках, запишемо рівняння Шредінгера у вигляді, який нагадує екстремальні принципи у фізиці:

$$\square \Psi = 0.$$

¹Тобто 5 – за числом доданків у виразі для оператора.

Подальші вдалі застосування цього рівняння для розв'язування практичних завдань переконали переважну більшість учених у його універсальності й фундаментальності. Либонь сам Творець водив рукою Е. Шредінгера, коли він писав своє рівняння.

Багато хто вважає, що на сьогодні залишилася тільки одна проблема, з розв'язанням якої буде завершена побудова всеохоплюючої фізичної картини Всесвіту, – необхідно розв'язати рівняння Шредінгера. А оскільки можливі лише числові його розв'язки, проблема відкладається до створення суперкомп'ютера. Схоже на те, що чекати залишилося вже не дуже довго. За прогнозами, комп'ютер, який спроможний розв'язати рівняння Шредінгера для кристала, може бути створено до 2020 року.

Щоправда, цю думку поділяють не всі. Песимісти завжди намагалися влити ложку дьогтю у величезну бочку меду. Одних не задовольняла практична цінність результатів розв'язання цього рівняння: “Якщо б існувала така обчислювальна машина, яка була б спроможна розв'язати рівняння Шредінгера для кожного металу і одержати таким чином фізичні величини, які нас цікавлять, такі як енергія зв'язку, стала ґратки й аналогічні параметри, то все ж не зрозуміло, чи багато ми цим досягли б. Імовірно, одержані результати збіглися б з експериментально визначеними величинами, і нічого особливо нового з таких розрахунків ми не почерпнули б. Було б доцільніше мати реальну картину поведінки хвильових функцій, а також простий опис суті факторів, що визначають зв'язок і різницю властивостей від металу до металу” [3]. Інших не задовольняла фізична картина, описувана рівнянням Шредінгера (з точки зору чистої математики, ця картина, напевно, бездоганна). А. Ейнштейн до кінця свого життя так і не зміг змиритися з тим фактом, що все доступне нашому сприйняттю має лише імовірнісний характер: “великі початкові успіхи теорії квантів не змогли заставити мене повірити у гру в кості, яка лежить в її основі ... Фізики вважають мене старим дурнем, але я переконаний, що в майбутньому розвиток фізики піде в іншому напрямку, ніж до цього часу.”[4]. “Квантова фізика терміново вимагає нових образів і ідей, які можуть виникнути лише при глибокому перегляді принципів, які лежать в її основі” [21].

“Існуюча нині квантова картина матеріальної дійсності така хитка і сумнівна, як ніколи раніше. Ми знаємо дуже багато цікавих деталей, довідуємося щоденно про нові. Але ми все ще не в змозі виокремити із основних уявлень такі, які можна вважати твердо

усталеними і на основі яких можна збудувати точну споруду. Широко укорінена думка вчених ґрунтується на тому, що взагалі не можна змалювати об'єктивну картину дійсності в тому розумінні, як раніше (тобто в термінах образів і рухів). Лише великі оптимісти серед нас (до них я відношу і себе) приймають це за філософську екзальтацію, за крок відчаю перед лицем великої кризи. Її подолання призведе до кращого стану, ніж існуючий невпорядкований набір формул, які є предметом квантової фізики” [22].

Аргументи Ейнштейна–Подольського–Розена викликали сумніви у справедливості квантової механіки. Хоча експерименти [5–8] не виявили відхилень від передбачень квантової механіки, доречно навести слова Маха: “Історія науки вчить нас, що експериментам з негативним результатом ніколи не слід приписувати кінцевого вирішального значення. Р. Гуку з його терезами не вдалося довести вплив віддалення від Землі на вагу тіл, але це досягається без особливих труднощів із сучасними терезами [9].

Та хоч би яких успіхів було досягнуто на шляху квантомеханічного опису фізичних закономірностей реального світу, питання її застосовності до нових явищ не може бути вирішено без додаткової перевірки. Адже будь-яку теорію неможливо абсолютно точно перевірити обмеженим числом експериментів [5].

Незважаючи на успішне застосування квантової механіки до розв'язання практичних завдань, бентежать сумніви (і не лише в царині філософії) щодо кінцевого значення і самоузгодженості квантомеханічного формалізму. Вони настільки серйозні, що деякі фізики вважають: урешті-решт нова, інтуїтивно більш прийнятна картина світу витіснить квантову теорію, яка буде розглядатися як простий набір рецептів, спроможних дати правильну відповідь при експериментальних умовах ХХ століття [10].

А. Ейнштейн вважав квантову механіку неповною, тимчасовою теорією, оскільки її основні закони включають випадковість “... Мій науковий інстинкт повстає проти подібної відмови од строгої причинності” [11, с. 108]. “... Я все-таки схильний думати, що фізики недовго будуть обмежуватися таким непрямим описуванням природи” [11, с.243]. Будь-яка теорія завжди містить постулати, які є її феноменологічними елементами. Так, у квантову механіку стала Планка вводиться феноменологічно, тобто без будь-якого пояснення. Однак головний її недолік у тому, що основа основ квантової теорії – імовірнісний характер її законів – постулюється, тобто в рамках

квантової механіки випадковий характер її законів не має ніякої причини. Постулати квантової механіки повинні мати свою причину: “Неможливо повірити, що рівність зарядів електронів є чистою випадковістю, це має бути основоположним у схемі природи, і цьому має бути причина” [12, с.278]. “Наші уявлення про фізичну реальність, – писав Ейнштейн, – ніколи не можуть бути кінцевими. Ми завжди повинні бути готові змінити ці уявлення, тобто змінити аксіоматичну базу фізики” [11, с.136]. Це стосується усіх фізичних теорій, у тому числі теорії відносності та квантової механіки, які часто трактуються як абсолютні істини: “... ми, наприклад, говоримо, що закон відносності правильний для будь-яких енергій, але в один прекрасний день з’явиться хто-небудь і пояснить, які ми невігласи. Ми не здогадуємося, у чому полягає наше невігластво, поки не виростемо над собою” [13, с.234].

Постійні й найбільш тривожні наші сумніви пов’язані з квантовою теорією вимірювань. Ця проблема виникає через те, що, поширивши квантовомеханічний опис природи на макроскопічний рівень (що і слід робити), за певних умов ми одержимо такий опис макроскопічного світу, який у кращому разі виявиться сумнівним і суперечним нашій інтуїції, а в гіршому – можливо, і просто суперечливим. Найбільш відомим із уявних експериментів, що ілюструє цю трудність, є експеримент, сформульований Шредінгером у 1935 році, відомий під назвою парадоксу шредінгерівської кицьки [10].

Внутрішня суперечливість квантовомеханічної теорії, парадоксальність і несподіваність її висновків залишають підґрунтя для пошуку нових теорій прихованих параметрів. Прихильники гіпотези прихованих параметрів вважають, що недетермінована квантова механіка – це лише видима нам частина будови. Ця видима частина спирається на прихований від нас фундамент – якусь більш глибоку детерміновану теорію в дусі класичної фізики. Було запропоновано чимало моделей прихованих параметрів. Найбільш характерні серед них три – модель субквантових частинок [15], модель субквантової рідини [16], модель субквантової хвильової функції [17]. Уперше строге математичне доведення про неможливість введення прихованих параметрів без докорінного зламу квантової механіки було дано Я. фон Нейманом [18, с.234-244]. Один із постулатів, на який спиралося його доведення, полягав у тому, що рівняння субквантової (тобто більш фундаментальної) теорії повинні

бути лінійними, як і рівняння Шредінгера. Відомі й інші доведення неможливості теорії прихованих параметрів (див., напр., [7, 19, 20]). Зауважимо, що на початку теорія електромагнітного поля Максвелла здавалася хибною, оскільки вона описувала не рух речовини, а зміну абстрактних векторів \mathbf{E} і \mathbf{H} .

Найбільшим недоліком усіх субквантових теорій, з нашого погляду, було намагання ввести приховані параметри у квантову механіку, що і визначило їх долю. Однак, неможливість введення прихованих параметрів у квантову механіку ще не означає неможливості створення нової теорії, яка не спирається на квантову механіку. Це може бути і цілком нова, більш фундаментальна теорія, яка взагалі не має нічого спільного з квантовомеханічною. Але це може бути і класична фізика, яка в змозі пояснити деякі закономірності мікросвіту. Саме цій меті присвячено чотири наступних розділи монографії. У другому розділі буде показано, що в рамках класичної фізики можна провести законні (фактично із перших принципів) обчислення спектральних термів усіх елементів періодичної таблиці Менделєєва. Навіть більше. Можна також довести, що співвідношення невизначеності Гейзенберга тотожні постулатам Бора, і з’ясувати основні особливості механізму випромінювання (або квантових переходів). Можна створити класичну теорію валентності (розділи 3, 4) і довести універсальність механізму зв’язування атомів без поділу зв’язків на іонний і ковалентний...

Монографія друкується в авторському викладі без будь-яких рецензій і рекомендацій. Тому вся відповідальність за книгу цілком лягає на автора. Зрозуміло, що нові (або добре забуті старі) ідеї тяжко знаходять активних прихильників, тому сподіваємося, що рецензію дасть саме життя. А все таки автор з вдячністю прийме будь-які конструктивні зауваження щодо висловлених ідей, структури книги, чіткості формулювань та інші поради фахівців, які дадуть змогу покращити наступні видання монографії.

Листопад 2001 р. Степан Пирога

м. Луцьк

I. Можлива інтерпретація основних постулатів квантової механіки

“Якщо квантова теорія не викликає попервах обурення, то не може бути, що її зрозуміли правильно”, - стверджував Н. Бор [1]. І не лише попервах – додаємо від себе. Основні положення квантової теорії, успадковані від XIX сторіччя, змінили наші уявлення про навколишній світ. Вони викликали переверот у мисленні і тому стосуються багатьох людей. У літературі, присвяченій осмисленню квантової механіки, ґрунтовно доводиться парадоксальність квантової теорії, несподіваність її висновків і протиріччя між нею і здоровим глуздом. Для усунення цього протиріччя деякі автори закликають “...повернутися до аналізу здорового глузду, оскільки квантова теорія надійно підтверджена експериментальними фактами і у своїй інтелектуальній частині має бути асимільована у загальнофілософські і ґносеологічні категорії з відповідною зміною здорового глузду” [2, с.432]. Нас не дуже приваблюють спроби ревізії здорового глузду, тому не залишається нічого іншого як узгодити останній з універсальною квантовою теорією.

У цьому розділі ми намагатимемося простежити зв'язок квантової механіки з інтуїцією і здоровим глуздом. Ми докладемо усіх зусиль до того, щоб віднайти такий зв'язок і по можливості описати його настільки доступно, щоб ні у кого не залишалось сумнівів у тому, що унікальний і надуніверсальний апарат квантової механіки не тільки не суперечить розумові, але може бути до кінця зрозумілий лише на ґрунті здорового глузду класичних уявлень. Наскільки ми можемо судити тепер, у своїй основі квантова механіка не містить абсолютно ніяких нових фізичних ідей, які не можуть бути інтегровані у класичну фізику і зрозумілі на рівні здорового глузду. Однак форма їх викладення справді досить екзотична. Синтез протилежних сутностей – хвилі і частинки – став можливим завдяки тому, що квантова механіка описує не реальний стан об'єкта дослідження, а потенційно можливий. Такий підхід засвідчує перерозподіл акцентів. Замість аналізу фізичної картини описуваного явища квантова механіка зосереджується на теорії обробки результатів уявного експерименту. Ми не сильно погіршимо перед істиною, якщо

скажемо, що квантова механіка уже явно не фізика. Це не означає, що з квантовою механікою щось сталося. Біологія, наприклад, також не фізика. А Р. Фейнман узагалі вважає, що математика навіть не наука: “просто не наука вона і все” [3]. Так і квантова механіка – не фізика вона і все. У кращому випадку – це квантовий аналог теорії похибок вимірювань стосовно до імовірних результатів уявних експериментів. Змушені констатувати, що аналог цей навіть не повний, оскільки дає змогу обчислити лише середні значення, а похибка “вимірювань” (зрозуміло, уявних експериментів) раз і назавжди встановлена співвідношеннями невизначеності Гейзенберга.

1.1.1. Механіка квантової механіки. Фізичний зміст рівняння Шредінґера

Коли проводяться вимірювання деякої фізичної величини E , кожне вимірювання може дати різний результат. Інколи ви одержуєте $E_1, E_2, E_3 \dots$. Нехай у серії із N вимірювань одержано такі значення: $E_1, E_7, E_{11}, E_9, E_1, E_{12}, E_8, E_6, E_{10}, E_{13}$ і т. д. Додаючи всі одержані значення і ділячи на N , знайдемо середню величину результату вимірювання. Додавання можна спростити: полічити ті досліди, в котрих одержано значення E_1 (скажімо, всього N_1 вимірювань); скільки разів одержано E_2 (скажімо всього N_2) і т. д. Сума всіх результатів, отриманих при N вимірюваннях, обчислюється так:

$$N_1 E_1 + N_2 E_2 + N_3 E_3 + \dots = \sum_i N_i E_i$$

Середнє значення вимірюваної величини дорівнює цій сумі, поділеній на повне число вимірювань:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{N} \sum_i N_i E_i$$

Під імовірністю деякої події розуміють відношення числа дослідів N_i , коли очікується настання бажаної події, до загального числа вимірювань N . Відношення N_i/N повинно (при багаточисельних вимірюваннях) мало відрізнятися від P_i – імовірності одержання результату E_i , хоча, може, і не буде точно збігатися з P_i через статистичні флуктуації. Тоді вираз для обчислення середнього значення:

$$\langle E \rangle = \sum_i P_i E_i$$

Ці ж міркування підходять і до вимірювань будь-яких величин: довжини стола, маси тягарця, температури води, проміжків часу тощо.

Розглянемо три фізичні величини: T , U і E , вимірювання яких дали значення з певним розкидом. Якщо зроблено N вимірювань і отримано N значень кожної величини, то можна обчислити середнє значення $\langle T \rangle$, $\langle U \rangle$ і $\langle E \rangle$ за співвідношеннями:

$$\langle T \rangle = \sum_i P_i T_i$$

$$\langle U \rangle = \sum_i P_i U_i$$

$$\langle E \rangle = \sum_i P_i E_i$$

де P_i – імовірність того, що в результаті вимірювання буде одержано величини T_i , U_i і E_i відповідно. Взагалі кажучи, імовірність P_i може і не бути однаковою для будь-яких величин. Але якщо величини пов'язані між собою, то таке припущення справді допустиме. Наприклад, якщо введені величини визначають кінетичну, потенціальну і повну енергію системи, то сталість P_i є наслідком закону збереження енергії:

$$E = T + U.$$

Якщо вимірювані величини розподілені неперервно, сумування замінюється інтегруванням, а середні значення величин обчислюються за формулами:

$$\langle T \rangle = \int_V P(r) T(r) dv$$

$$\langle U \rangle = \int_V P(r) U(r) dv$$

$$\langle E \rangle = \int_V P(r) E(r) dv$$

Розглянемо деяку функцію $\Psi(r)$, яка визначає амплітуду ймовірності результату $U(r)$, $T(r)$ і $E(r)$. Дотримуючись традиції, збережемо за функцією Ψ назву хвильова функція і виберемо її так, щоб імовірність деякого результату вимірювання визначалася рівнянням:

$$P(r) = |\Psi(r)|^2 = \Psi^*(r) \Psi(r).$$

У загальному випадку функція Ψ може виявитися комплексною, тому справа записано квадрат модуля. Для практичних обчислень

часто використовується нормована функція Ψ . Ймовірність того, що в результаті вимірювання буде отримано один із можливих результатів, є достовірною подією, тобто сумарна ймовірність повинна дорівнювати одиниці:

$$\int_V \Psi^*(r) \Psi(r) dv = 1$$

Хвильова функція, яка задовольняє наведену умову, має назву нормованої хвильової функції, а сама умова є умовою нормування. Для певного класу хвильових функцій умова нормування задовольняється автоматично. Наприклад, якщо хвильова функція є комплексною експонентою.

Використовуючи функцію Ψ , можемо визначити середні значення T , U , E :

$$\langle T \rangle = \int_V T(r) \Psi^*(r) \Psi(r) dv = \int_V T(r) |\Psi|^2(r) dv$$

$$\langle U \rangle = \int_V U(r) \Psi^*(r) \Psi(r) dv = \int_V U(r) |\Psi|^2(r) dv$$

$$\langle E \rangle = \int_V E(r) \Psi^*(r) \Psi(r) dv = \int_V E(r) |\Psi|^2(r) dv$$

Одержані рівняння для визначення середнього значення розкривають сутність надзвичайно потужного і надуніверсального обчислювального апарату квантової механіки. У цих рівняннях доступною для вимірювання величиною є лише $\langle E \rangle$. Функція $U(r)$ майже завжди визначається однозначно. Однак є і винятки: не відомий закон взаємодії або таку взаємодію складно обчислити (без обґрунтування причин). Корисність імовірнісної інтерпретації можливих значень $U(r)$ та $T(r)$ зумовлена насамперед тим, що, маючи лише дуже наближене уявлення про можливі значення $T(r)$ (або навіть не маючи ніякого уявлення), користуючись законом збереження енергії, можемо проводити обчислення середнього значення повної енергії системи, які з абсолютною точністю узгоджуються з результатами експерименту:

$$\langle E \rangle = \langle T \rangle + \langle U \rangle$$

Ця універсальність має цілком законне пояснення. Дійсно, оскільки сама хвильова функція не підлягає вимірюванням і не може бути обчислена, виходячи з експериментальних даних, її можна використати як підгінний параметр, який вибирається майже довільно

(про додаткові умови, яким повинна задовольняти хвильова функція, поговоримо у наступному параграфі). Більш того, часто у нас немає ніяких законних можливостей визначення (чи перевірки) $T(r)$, тому можна довільно вибирати і цю величину. Отже, можливість узгодження теоретичних передбачень з експериментальними даними визначається обчислювальним алгоритмом.

1.1.2. Середня енергія атома

З експериментальних даних відомо, що енергетичний спектр атома дискретний: можливі лише деякі значення енергії E_n . Користуючись нашим визначенням середнього значення, можемо записати закон збереження енергії:

$$E_n \int_V \Psi_n^*(r) \Psi_n(r) dv = \int_V T(r) \Psi_n^*(r) \Psi_n(r) dv + \int_V U(r) \Psi_n^*(r) \Psi_n(r) dv$$

З урахуванням умови нормування, вираз для енергії n -го квантового стану спрощується:

$$E_n = \int_V T(r) \Psi_n^*(r) \Psi_n(r) dv + \int_V U(r) \Psi_n^*(r) \Psi_n(r) dv$$

Останнє рівняння використаємо для обчислення енергії квантового стану n . Амплітуда ймовірності $\Psi_n(r)$ того, що при вимірюванні буде одержано значення $T(r)$ і $U(r)$, вибирається так, щоб обчислене значення енергії E_n не відрізнялося від експериментального.

Для початку процедури обчислення нам треба задати деяку функцію $\Psi_n(r)$ і описати залежність $T(r)$ і $U(r)$. Потенціальна енергія системи є енергією кулонівської взаємодії і тому легко може бути розрахована для будь-якого значення r . При обчисленні кінетичної енергії виникають проблеми. Тому ми змушені бути готовими висловити обґрунтоване припущення щодо можливої залежності кінетичної енергії електрона як функції відстані до ядра атома. Логічно було б вважати, що кінетична енергія визначається з такої умови: на будь-якій відстані r сила притягання електрона до ядра зрівноважена відцентровою силою, яка діє на електрон при його русі навколо ядра вздовж кривої, радіус кривизни якої у цій точці дорівнює r :

$$Zq^2/r^2 = mv^2/r.$$

Ця рівність фактично виражає теорему віріала. Зауважимо, що наше визначення кінетичної енергії не передбачає, що електрон рухається по колу, як у моделі Бора. Ми лише стверджуємо, що рух електрона відбувається по замкнутій кривій, радіус кривизни якої у точці r дорівнює r . Для окремого випадку руху по колу такий баланс сил якраз і забезпечує умова квантування Бора:

$$p = n \cdot \hbar / r; \quad T = p^2 / 2m = n^2 \hbar^2 / 2mr^2.$$

Цілком імовірно, що таке припущення і не дає правильних значень кінетичної енергії. Однак у цьому і немає великої потреби. З іншого боку, і потенціальна енергія не завжди задається точно. Це може бути наслідком різних причин, зокрема: невідома природа сил; не взяті до уваги якісь взаємодії; для рухомих зарядів розрахунки сил і полів ускладнені, а в рівняннях покладаються спрощені залежності і т. д. Похибки в обчисленні $T(r)$ і $U(r)$ (навіть досить значні) можуть бути компенсовані відповідним вибором амплітуди ймовірності і на кінцевих результатах не відобразатимуться. Можна одержати правильні значення E_n навіть тоді, коли функції $T(r)$ і $U(r)$ задано лише наближено. Єдине, що в цій задачі абсолютно необхідно знати – значення E_n , яке необхідно отримати, або умову, яку має задовольняти знайдена величина E_n . Такою умовою може бути умова мінімуму енергії, якщо обчислюється енергія основного стану. У цьому випадку треба вибрати таку функцію $\Psi(r)$, яка забезпечить мінімальне значення енергії. Мінімальне значення енергії поняття дуже суб'єктивне. При $r \rightarrow 0$, $U \rightarrow \infty$ і ніякий мінімум не може бути одержаний. Для проведення обчислень треба задати мінімальне значення r (параметр обрізання). Вибір цієї величини не має жодного фізичного обґрунтування, тобто використовується як додатковий підгінний параметр. Саме так і проводяться квантовомеханічні розрахунки енергетичного спектру атомів – ніяких диференціальних рівнянь ніхто не розв'язує, а добирають особливі функції з великим числом підгінних параметрів, які вибирають так, щоб надати середній енергії мінімального значення для деякого радіусу обрізання. Зауважте, що квантовомеханічні розрахунки спектральних термів атомів маємо можливість проводити і без рівняння Шредінгера.

Якщо спробувати узагальнити цей висновок, то можемо отримати дуже цікавий результат. А чи не можлива квантова механіка без рівняння Шредінгера? Цілком можлива, якщо, звичайно, рівняння

Шредінгера не тотожне вищенаведеному виразу для обчислення E_n (закону збереження енергії).

Зауважимо, що використана при цьому функція $\Psi(r)$ узагалі не має відношення до будь-якої хвилі, тому назва “хвильова функція” нічого конкретного, звичайно, не відображає і не має ніякого фізичного змісту. Хоча ми і виходили з того, що квадрат модуля хвильової функції $\Psi(r)$ визначає імовірність виявлення електрона у точці r , з цього факту ще не випливає, що її значення якимось стосується результатів вимірювання. У кращому випадку хвильова функція виражає амплітуду ймовірності умовно можливого результату уявного експерименту. Тому правильніше буде називати $\Psi(r)$ амплітудою імовірності. Амплітуда імовірності не підлягає експериментальній перевірці, тому перша-ліпша функція, яка дає правильне (потрібне нам) значення енергії, цілком може вважатися рішенням. Однак це зовсім не означає, що знайдений розв’язок єдино можливий або підлягає якому-небудь якісному аналізу. Аналізу підлягає лише числове значення E_n . Інші, використані при цьому розрахунку величини, можуть не мати жодного стосунку до фізичної картини. У тому числі потенціальна і кінетична енергія!

Якщо на конкретний вигляд амплітуди ймовірності не накладено ніяких фізично обґрунтованих обмежень, нема підстав вважати знайдений розв’язок фізичним. У ході обчислення наше завдання полягало у знаходженні вагових множників (параметрів амплітуди ймовірності), які забезпечують найкращу збіжність суми деякого числового ряду до експериментального значення енергії основного стану. Кожен доданок цього числового ряду являє собою добуток уявного результату вимірювання (для задання цих чисел можна використати навіть генератор випадкових чисел) на дібрану ймовірність його здійснення (тобто квадрат модуля хвильової функції).

Для проведення обчислень ми прикидаємо можливі результати уявних експериментів і шукаємо вагові множники, які дадуть потрібні нам середні значення. Для пошуку вагових множників у нас є деякий досвід: випадкові відхилення від середнього значення у багатьох випадках можна описати нормальним розподілом, тобто експоненціальною функцією. Тут ми вперше маємо справу з експонентою, як аналітичним виразом хвильової функції.

До будь-якого набору можливих результатів уявних дослідів можна дібрати свої імовірності так, щоб одержати одне і те ж середнє

значення. Іншими словами, будь-яке значення E_n можна отримати не єдиним способом, тобто для хвильової функції можна знайти інший набір параметрів, які з такою ж точністю забезпечать відповідність результатів обчислення середнього значення енергії з експериментальним значенням. Отже, при квантовомеханічних розрахунках число параметрів амплітуди ймовірності завжди набагато більше, ніж число обмежень, які вдається сформулювати. Цей висновок безпосередньо випливає із закону збереження повної енергії замкнутої системи: повна енергія зберігається, хоча енергія окремих складових системи може змінюватися в широких межах.

Амплітуда ймовірності не має нічого спільного з хвилею (за винятком не дуже вдалої назви), а співвідношення невизначеності Гейзенберга не є необхідною умовою для введення цього поняття. Застосований метод обчислення енергії квантового стану не передбачає жодних експериментів, окрім комп’ютерних – моделювання результатів вимірювання шляхом добору амплітуди ймовірності. Тому і не виникає практичної потреби аналізувати взаємодію досліджуваного об’єкта з вимірювальним приладом. Звичайно, ніякої взаємодії і бути не може, бо амплітуда ймовірності не є величиною, яку можна експериментально поміряти і порівняти з тією, яка одержується при моделюванні результатів вимірювання. Небезпідставний і такий аргумент: наприклад, атом водню існує незалежно від того, чи ми проводимо вимірювання, чи ні. Якщо нас цікавить реальна поведінка електронів у атомі, то реальною вона є тільки тоді, коли наш зовнішній вплив відсутній (коли немає взаємодії досліджуваного об’єкта з вимірювальними приладами). Адже для того щоб електрону “прикинути”, в яку точку йому направитись у наступний момент часу, він сам для себе повинен “знати” не лише стан, у якому він перебуває у цей момент, але і сили, які діють на нього з боку інших тіл. Тобто електрон повинен “знати” точне розташування інших тіл, а отже потенціали, створені іншими тілами в точці, де він розміщений у цей момент. Тому поняття невизначеності характеризує лише наше вміння проводити вимірювання.

Можливий і інший спосіб визначення кінетичної енергії, який уже можна пов’язати з поняттям “довжина хвилі”. Зокрема: якщо відстань електрона до ядра r вважати радіусом деякого диска (або кулі) і вивчати дифракцію підхожого виду випромінювання на цьому диску. Гранична роздільна здатність, обмежена шириною першого дифракційного максимуму, може бути пов’язана з довжиною хвилі

використаного випромінювання критерієм Релея: неможливо розрізнити деталі об'єкта, розміри якого менші за половину довжини хвилі використаного випромінювання. Це дозволяє встановити певний зв'язок між енергією зондуючого випромінювання і кінетичною (повною) енергією електрона, розташованого на певній відстані r від ядра. Тоді співвідношення невизначеності Гейзенберга для частинок стає тотожним критерію Релея для хвиль. Завдяки цьому “зв'язку” рівняння хвилі можна використати для опису поведінки частинок. Оскільки рівняння хвилі можна подати у вигляді комплексної експоненти, то це дозволяє вважати, що хвильова функція є комплексною експонентою. Навіть більше, можна також говорити про аналітичний вигляд рівняння, якому може задовольняти ця хвильова функція – хвильове рівняння (або рівняння Шредінгера).

Для завершеності картини додаємо трохи філософії про корпускулярно-хвильовий дуалізм частинок. Таким чином вдається довести симетричну картину матеріального світу. Корпускулярно-хвильовий дуалізм електромагнітних хвиль (потік фотонів) доповнює корпускулярно-хвильовий дуалізм частинок (хвиль імовірності).

Зауважимо, що співвідношення невизначеності Гейзенберга з фізичної точки зору тотожні постулатам Бора (перший постулат включає умову квантування). Саме цим збігом і пояснюється їх універсальність. Більш детально про це ми поговоримо у другому розділі.

1.1.3. Оператори фізичних величин

Повернімось до наших основних рівнянь для визначення середнього значення. Оскільки результат множення під знаком інтеграла не залежить від порядку співмножників, рівняння для визначення середніх значень можна переписати так:

$$\langle T \rangle = \int_V \Psi^*(r) T(r) \Psi(r) dv$$

$$\langle U \rangle = \int_V \Psi^*(r) U(r) \Psi(r) dv$$

$$\langle E \rangle = \int_V \Psi^*(r) E(r) \Psi(r) dv$$

Введемо поняття оператора. Для цього у вищевказаних рівняннях здійснимо формальну заміну фізичних величин $T(r)$, $U(r)$ і $E(r)$ на відповідний оператор \hat{T} , \hat{U} , \hat{E} :

$$\langle T \rangle = \int_V \Psi^*(r) \hat{T} \Psi(r) dv$$

$$\langle U \rangle = \int_V \Psi^*(r) \hat{U} \Psi(r) dv$$

$$\langle E \rangle = \int_V \Psi^*(r) \hat{E} \Psi(r) dv$$

Будь-якій фізичній величині може бути поставлений у відповідність оператор. Одержані рівняння для обчислення середніх значень фізичних величин будемо вважати визначенням відповідного оператора. Інколи ці рівняння називають основним постулатом квантової механіки.

Оскільки ніяке інше значення, окрім середнього, для величин T , U і E наше визначення операторів фізичних величин не передбачає, немає нагальної потреби додавати термін середнє для характеристики величин T , U і E . Знайдемо суму фізичних величин T і U (знак середнього пропускаємо):

$$T + U = \int_V \Psi^*(r) T(r) \Psi(r) dv + \int_V \Psi^*(r) U(r) \Psi(r) dv$$

яка в еквівалентній операторній формі записується так:

$$T + U = \int_V \Psi^*(r) \hat{T} \Psi(r) dv + \int_V \Psi^*(r) \hat{U} \Psi(r) dv$$

Користуючись властивостями інтегралів, перепишемо $T + U$:

$$T + U = \int_V \Psi^*(r) \{ \hat{T} + \hat{U} \} \Psi(r) dv$$

Введемо новий оператор $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}$, тоді:

$$T + U = \int_V \Psi^*(r) \hat{H} \Psi(r) dv$$

яке дає змогу записати закон збереження енергії:

$$\int_V \Psi^*(r) E(r) \Psi(r) dv = \int_V \Psi^*(r) \{ U(r) + T(r) \} \Psi(r) dv$$

або еквівалентний йому запис в операторній формі:

$$\int_V \Psi^*(r) \hat{E} \Psi(r) dv = \int_V \Psi^*(r) \hat{H} \Psi(r) dv$$

Це і є рівняння Шредінгера в інтегральній формі. У всіх випадках квантовомеханічного аналізу систем саме цей запис знаходить практичне застосування. Е. Шредінгер постулював:

$$\int_V \Psi^*(r) \hat{E} \Psi(r) dv = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

$$\int_V \Psi^*(r) \hat{H} \Psi(r) dv = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + U \Psi =$$

Звідки це випливає? Р. Фейнман роз'яснює: "...це не можливо одержати з чогось нам уже відомого. Це народжено в голові Е. Шредінгера, це видумано ним у битві за розуміння експериментальних спостережень реального світу" [4, с.360].

Прирівнявши праві частини вищенаведених рівнянь, одержимо основний закон квантової механіки у диференціальній формі:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right\} \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

Лише для атома водню отримано розв'язок рівняння Шредінгера, записаного у диференціальній формі. У всіх інших випадках ця форма запису використовується лише для зручності. Для проведення обчислень звертаються до інтегрального виразу.

Два останніх рівняння дають змогу з'ясувати механіку квантової механіки. Після проведення дослідів ми одержуємо набір експериментальних значень деякої фізичної величини і можемо визначити ймовірність появи кожного значення. Якщо вимірив проведено достатньо багато (в ідеалі нескінченне число), обчислене середнє значення прямує до дійсної величини. Зауважимо, похибка вимірювання буде тим меншою, чим більше число вимірів зроблено. Однак ніяке число вимірів не може звести величину похибки до нуля.

Апарат квантової механіки побудований так, що вам пропонується проводити обчислення середнього значення (похибка раз і назавжди задана співвідношеннями Гейзенберга) для тих дослідів, які ще не проводилися (і їх проведення навіть не передбачається). Іншими словами, квантова механіка моделює процес вимірювання: передбачається, що можливе будь-яке значення вимірюваної величини (звичайно, за умови виконання закону збереження енергії). Для знаходження середнього значення (яке відповідає дійсному або експериментальному значенню шуканої

величини) треба дібрати ймовірність (хвильову функцію) появи кожного із можливих значень. Випадкові похибки результатів вимірювання добре описуються нормальним розподілом (розподілом Гауса). З теорії похибок відомо, що великі відхилення від середнього значення малоймовірні, а малі – навпаки, більш. Перебором хвильових функцій шукають таку, яка дає середнє значення як завгодно близьке до бажаного, тобто до якогось відомого нам значення. Це може бути експериментальне значення, мінімальне значення енергії або задане деякою іншою умовою. Для практичних розрахунків як правило використовуються такі функції, які включають деяке число вільних параметрів. Тоді результат обчислення виявиться функцією цих параметрів. Варіюючи їх, добиваються найкращого збігу результатів обчислення з дійсним значенням шуканої величини. Наприклад, нам треба знайти енергію деякої системи в основному стані. Отже, завдання зводиться до добору такої хвильової функції, котра дасть мінімальне можливе значення інтеграла:

$$T + U = \int_V \Psi^*(r) \{ \hat{T} + \hat{U} \} \Psi(r) dv$$

Саме так і було знайдено розв'язок для атома гелію. Ніяких диференціальних рівнянь не розв'язували, а склали особливі функції з численними підгінними параметрами, котрі були дібрані так, щоб одержати найменше із можливих значень енергії, які вдасться знайти (тобто підглянути з експерименту).

А оскільки можливих варіантів нескінченно багато, завжди можна знайти такий, котрий дасть точний збіг з експериментальними значеннями. Однак, одержавши навіть ідеальний збіг обчислених величин з результатами експерименту, у нас немає жодних законних підстав вважати, що знайдена хвильова функція хоч якоюсь мірою відображає реальність – з одного боку і є єдино можливою – з другого (насправді – одна із дуже багатьох). Залежно від того, які обмеження накладаються на хвильову функцію, можна вибрати її так, що вона буде задовольняти не лише закон збереження енергії, але ще й кілька додаткових умов.

Зокрема, можна накласти таке обмеження: інтеграл перекриття хвильових функцій у різних станах повинен відображати ймовірність переходу з одного стану в інший і т.д. Якщо переходи між квантовими станами експериментально не фіксуються, на хвильову

функцію накладається таке обмеження, щоб інтеграл перекриття дорівнював нулю. Тоді можна буде говорити, що переходи між квантовими станами заборонені і т. д. Чим більше таких обмежень накладено, тим краще хвильова функція відображає реальну картину. Однак, оскільки обмежень як правило не більше десяти, а варіантів безліч, є вагомим підстави стверджувати: математичний апарат квантової механіки з імовірністю $10/\infty$ (або близькою до цього значення) забезпечує відповідність моделі до реальної поведінки квантових систем, не зважаючи на те, що дає змогу отримати абсолютний збіг з результатами експерименту для енергії квантових станів та ймовірності переходів між ними, правил відбору і т. д.

1.2.1. Корпускулярно-хвильовий дуалізм

Щоб знайти золоту середину, потрібні, як мінімум, дві крайності.

Ібн Сабей

Дві системи: “електромагнітна хвиля – фотон” і “хвиля де Бройля електрона – електрон” є прикладами фізичних систем, які називаються елементарними частинками. Історично склалося так, що всі явища про світло можна було пояснити як на ґрунті корпускулярної теорії (Ньютон, 1663 р.), так і на ґрунті хвильової теорії (К. Гюйгенс, 1678 р.). Пізніше була відкрита дифракція світла (Юнг, 1801 р.), яку пояснювали тільки в рамках хвильової теорії. З іншого боку, фотоелектричний ефект вдалося пояснити лише на основі корпускулярної теорії.

Оскільки світло вважається хвилею, то справедливий закон дисперсії $\omega = c \cdot k$. Для пояснення фотоелектричного ефекту Ейнштейн показав (1905 р.), що для фотона, крім формули для енергії $E = \hbar\omega$ (одержаної Планком у 1900 р.), правильне рівняння для імпульсу $p = E/c$ (табл. 1.1). Відповідні величини для електрона (частинки) подано у правій колонці.

У 1924 р. Л. де Бройль постулював хвильову природу електрона (а тому його можна описати величинами із лівої колонки табл. 1.1) і встановив зв'язок між корпускулярним та хвильовим його зображеннями:

$$\lambda = h/p,$$

де λ – довжина хвилі електрона-хвилі; p – імпульс електрона-частинки. Пізніші досліді з дифракції електронів (Девіссон і Джермер, 1927 р.) прийнято вважати експериментальним підтвердженням хвильової природи електрона.

Таблиця 1.1. Корпускулярне і хвильове зображення матеріяльної сутності

Хвильове зображення	Зв'язок між корпускулярним зображеннями	Корпускулярне зображення
$p = E/c$	$\lambda = h/p$	$p = mv$
$E = \hbar\omega$		$E = p^2/2m$

Отже, як корпускулярна, так і хвильова природа світла та частинок знаходять експериментальне підтвердження. Саме цю двоїсту природу матерії мають на увазі, коли говорять про корпускулярно-хвильовий дуалізм. Слід розуміти, що ми наділяємо електрон властивостями частинки лише тому, що у нас є деякий досвід опису поведінки частинок за певних умов. Наприклад, вплив електричного і магнітного полів можна (ми це вміємо) описати, лише вважаючи електрон частинкою. З іншого боку, ми вважаємо електрон хвилею, тому що нам дещо відомо про поведінку хвиль. Наприклад, дифракцію чи інтерференцію простіше за все описати, вважаючи електрон хвилею. Але що ж таке електрон? Відповідь на це запитання настільки складна, наскільки ж і безкорисна. Питання не в тому, що таке електрон, а в тому, як описати його поведінку.

Хоча з експериментальної точки зору обидва підходи рівноправні, в теорії між ними існує величезна прірва. Якщо поведінка електрона описується з хвильової точки зору – наука називається квантовою механікою, якщо з корпускулярної – класичною фізикою. Цікаво, як електрон вирішує для себе цю дилему: коли він має проявити себе як квант хвилі де Бройля, а коли як частинка? Тобто, коли він відноситься до лівої, а коли до правої колонки табл. 1.1. У жодному разі відповідь на це запитання не повинна визначатися нашим умінням чи невмінням описати поведінку хвиль і частинок за певних умов. А може, перед електроном таких проблем і не виникає?

Спробуймо і ми їх відкинути. Вважатимемо опис за допомогою параметрів з лівої і правої колонок табл. 1.1. еквівалентним.

Підставимо у рівняння для енергії частинки її імпульс із рівняння де Бройля:

$$p = h/\lambda.$$

Маємо:

$$E = p^2/2m = h^2/2m\lambda^2.$$

Вводячи довжину хвилі $\lambda = 2\pi v_\phi/\omega$ (де v_ϕ – фазова швидкість хвилі) і проводячи нескладні перетворення, одержимо вираз для енергії:

$$E = h^2/2m\lambda^2 = (h^2/4\pi^2)\omega^2/2mv_\phi^2 = \hbar\omega(\hbar\omega/2mv_\phi^2).$$

Для того щоб можна було записати енергію кванта хвилі $E = \hbar\omega$, фазова швидкість хвилі повинна задовольняти рівняння:

$$(\hbar\omega/2mv_\phi^2) = 1 \Rightarrow \hbar\omega = 2mv_\phi^2.$$

Виходячи з рівнянь для імпульсів частинки і хвилі:

$$p = E/v_\phi \{ = \hbar\omega/v_\phi = \hbar 2\pi v_\phi/\lambda \cdot v_\phi = h/\lambda \} = mv,$$

а після підстановки значення:

$$E = \hbar\omega = 2mv_\phi^2,$$

знайдемо співвідношення між фазовою швидкістю хвилі та швидкістю частинки:

$$2mv_\phi = mv \Rightarrow v_\phi = v/2.$$

Отже, фазова швидкість електронної хвилі де Бройля у два рази менша за швидкість електрона-частинки. Розглядаючи нашу хвилю з точки зору спеціальної теорії відносності, фазова швидкість дорівнювала б $v_\phi = c^2/v$, тобто перевищувала б швидкість світла. Отож, залежно від того, який використовується підхід (релятивістський чи нерелятивістський), фазова швидкість хвиль матерії змінюється від $v/2$ до c^2/v . Усі наші подальші міркування пов'язані з нерелятивістським підходом, тому фазова швидкість хвиль матерії дорівнює $v/2$.

1.2.2. Хвильова функція

Опис руху. Розглянемо рівняння плоскої хвилі:

$$\Psi = a f(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r}),$$

де a – стала величина; f – деяка функція. Функція f має бути періодичною: в часі – з періодом $T = 2\pi/\omega$ й у просторі – з періодом $k = 2\pi/\lambda$. Аналітичний вираз цієї функції буде обґрунтовано пізніше. Дослідимо поведінку функції Ψ у часі. Взагалі кажучи, поведінка в часі конче включає і поведінку в просторі. Відповідно до загальноприйнятої термінології, надалі називатимемо функцію Ψ хвильовою функцією або амплітудою ймовірності.

Для частинки, яка рухається зі сталою швидкістю \mathbf{v} (тобто у просторі, де відсутні інші частинки, а отже і поля), її розташування у просторі змінюється з часом $\mathbf{r} = \mathbf{v}\cdot t$. Частинці, яка вільно рухається, може бути поставлена у відповідність плоска хвиля. Фаза плоскої хвилі змінюється з часом:

$$\Phi(t) = \omega t - \mathbf{k}\cdot\mathbf{r} = \omega t - \mathbf{k}\cdot\mathbf{v}\cdot t = \mathbf{k}\cdot t (\omega/\mathbf{k} - \mathbf{v}) = \mathbf{k}\cdot t (c - v) = -(\mathbf{k}v/2)t = -(\mathbf{k}\hbar v/2\hbar)t = -(E/\hbar)t,$$

де $E = mv^2/2$ – кінетична енергія частинки. Отже, для частинки, яка переміщується зі сталою швидкістю, фаза хвилі де Бройля лінійно змінюється з часом. Про таку частинку говорять, що вона перебуває у стані з визначеною енергією E . Для частинки у стані з визначеною енергією E , амплітуда виявлення частинки у точці \mathbf{r} у момент часу t дорівнює:

$$\Psi = a f(-[E/\hbar]t).$$

Амплітуда розташування частинки у всіх точках простору однакова, але залежить від часу. Ось чому ми часто кажемо, що атом на певному енергетичному рівні перебуває у стаціонарному стані.

Аналогічно можна описати зміну фази хвилі у просторі:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \omega t - \mathbf{k}\mathbf{r} = (\omega/v)\mathbf{r} - \mathbf{k}\mathbf{r} = \mathbf{r}(\omega/2c - \mathbf{k}) = \mathbf{r}(k/2 - \mathbf{k}) = -\mathbf{k}\mathbf{r}/2 = -(\mathbf{p}/\hbar)\mathbf{r}/2.$$

Для частинки, яка переміщується зі сталою швидкістю, фаза хвилі де Бройля лінійно залежить від її розташування, але не залежить

від часу. Для частинки у стані з визначеним імпульсом p амплітуда її виявлення у точці r у будь-який момент часу t дорівнює:

$$\Psi = a f(-(\frac{p}{\hbar})r/2).$$

Амплітуда розміщення частинки у точці r у будь-який момент часу однакова, але залежить від точки простору.

Отже, описуючи частинку, яка вільно рухається зі сталою швидкістю, з допомогою хвильової функції Ψ , ми фактично всі можливі зміни її розташування зводимо до зміни фази у часі $\Phi(t)$ – якщо фіксована точка простору або у просторі $\Phi(r)$ – якщо фіксований момент часу. Але оскільки фаза функції Ψ періодична з періодом 2π

$$\Psi = f(\Phi(t) + 2\pi n) = f(\Phi(t)),$$

$$\Psi = f(\Phi(r) + 2\pi n) = f(\Phi(r)),$$

її можна визначити лише з точністю до сталої величини $2\pi n$ (n – ціле число). Усі можливі (або які розрізняються фізично) значення фази знаходяться в інтервалі від нуля до 2π :

$$\Phi(t) \leq 2\pi \rightarrow E t \leq h,$$

$$\Phi(r) \leq 2\pi \rightarrow p r \leq h^2.$$

Оскільки значення інтервалу зміни фази лежить у межах від нуля до 2π , то для однозначного визначення розміщення частинки, окрім фази, треба задати і значення n . Далі у тексті число n будемо називати головним квантовим числом (для того щоб зберегти прийняту у квантовій механіці термінологію). Таким чином, сам по собі опис поведінки мікрооб'єкта як частинки або як хвилі не пов'язаний з якоюсь невизначеністю і може вважатися простою зміною системи координат: розташування частинки однозначно

²У квантовій механіці швидкість хвилі прийнято характеризувати не фазовою швидкістю, як це зробили ми, а груповою. Це призводить до того, що у всіх виразах, де у нас зустрічається $p/2$, у квантовій механіці має бути p . Тому вираз для амплітуди $\Psi = a f(-(\frac{p}{\hbar})r/2)$ записується без двійки $\Psi = a f(-(\frac{p}{\hbar})r)$. Щоб не змінювати традиційно використовуваних виразів для всіх операторів, ми використаємо загальноприйнятий вираз для амплітуди $\Psi = a f(-(\frac{p}{\hbar})r)$. Разом з цим зауважимо, що застосування поняття групової швидкості до плоскої монохроматичної хвилі неприпустиме.

визначається її швидкістю і моментом часу (або фазою і квантовим станом n).

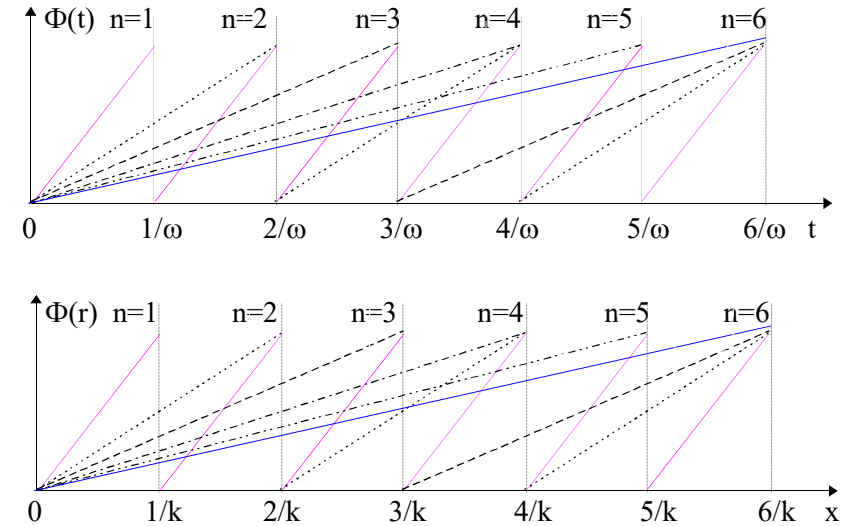


Рис. 1.1. Залежність квантовомеханічної фази частинки, яка вільно рухається зі сталою швидкістю.

Графіки залежності $\Phi(t)$ і $\Phi(r)$ зображено на рис. 1.1 а, б відповідно. Для опису поведінки частинки як хвилі увесь простір, у якому може переміщуватися частинка, розбивається на ділянки, розмір яких визначається часовим ω (енергією) або просторовим k (імпульсом частинки) періодами хвилі де Бройля. Фаза хвилі має унікальне (неповторюване) значення лише в межах одного періоду. Якщо досліджений інтервал часу або лінійні розміри простору, у якому частинка може переміщуватися, не перевищують відповідного періоду хвилі де Бройля, фаза хвилі однозначна. Але якщо розміри простору або часові інтервали, в межах яких досліджується переміщення частинки, перевищують період хвилі де Бройля, така однозначність зникає, оскільки її розміщення (у просторі або часі) може відповідати будь-якому значенню квантового числа n від 0 до ∞ .

Для однозначного опису можливі два підходи: по-перше, можна явно вказати значення n (квантове число), до якого стосується значення фази; по-друге, можна збільшити періоди (часовий або

просторовий), і таким чином розширити інтервал, у межах якого значення фази буде визначене. На рис. 1.1 ці інтервали зміни фази взято кратними до початкового. У границі, коли $\lambda \rightarrow \infty$, увесь простір, доступний для руху частинки, включає лише один інтервал, а фаза хвилі однозначно встановлює розміщення частинки. У цьому випадку допустиме лише одне значення $n \equiv 1$ і його можна пропустити. Саме у цьому граничному випадку найбільш наочно простежується тотожність обох підходів: частинка і хвиля – два цілком еквівалентні способи опису руху, які фактично відрізняються лише вибором системи координат (або, точніше, масштабу). І нічого більше!

Звернімо увагу, що еквівалентність обох підходів ніяк не пов'язана з числовим значенням сталої Планка, оскільки повна її аналогія визначається умовою $\lambda \rightarrow \infty$, але не $\lambda \rightarrow 0$. Виходячи з рівняння де Бройля, лише цей останній випадок можна вважати наслідком $\hbar \rightarrow 0$. З іншого боку, варто наголосити, що кожний із двох вищезгаданих підходів передбачає однозначність фази хвилі ймовірності.

Багато часу було витрачено на те, щоб збагнути, де у хвилі ймовірності локалізована частинка. Сама постановка такого питання означала нерозуміння того, що амплітуда ймовірності – це не щось матеріальне, а лише математична процедура, яка дає змогу описати переміщення. Фаза хвилі і квантовий стан n однозначно встановлюють розташування частинки. Але конкретний вигляд самої функції f до цього не має жодного стосунку. Тому і не дивно, що нікому ще не вдалося вкласти ніякого фізичного змісту в поняття хвильової функції (амплітуда ймовірності). Але є вагомий підстави вважати, що насправді ніякого фізичного змісту амплітуда ймовірності і не має, оскільки вона ні з чим матеріальним не пов'язана.

“Фізичний зміст” хвильової функції або початкові принципи квантової механіки. Для “з'ясування фізичного змісту” хвильової функції найвагомішу роль відіграли **уявні дослід**и з дифракції електронів на двох щілинах. На підставі уявлень про можливі результати цих дослідів (зроблених за аналогією зі світловими хвилями) було сформульовані такі висновки:

1. Ймовірність події в ідеальному досліді визначається квадратом абсолютної величини комплексного числа Ψ , яке має назву амплітуди ймовірності:

$$P = |\Psi|^2.$$

2. Якщо подія може бути здійснена кількома способами, які взаємно виключають один одного, тоді амплітуда її ймовірності – це сума амплітуд ймовірності кожного окремого способу. Виникає інтерференція:

$$\Psi = \Psi_1 + \Psi_2$$

$$P = |\Psi_1 + \Psi_2|^2.$$

3. Якщо ставиться дослід, який дає змогу з'ясувати, котрий із взаємовиключних способів насправді реалізувався, то ймовірність події – це сума ймовірностей кожного окремого способу. Інтерференція відсутня:

$$P = P_1 + P_2.$$

Який механізм приховується за цим законом? Прочитуємо Фейнмана: “Нікому ніякого механізму знайти не вдалося... Ніхто не дасть вам більш глибокого уявлення про стан речей. У нас їх нема, нема уявлень про більш фундаментальну механіку, з якої можна вивести ці результати” [4, с. 217].

Однак спробувати варто і ми ризикнемо³. Ці закони, можливо, є наслідком “фундаментальної” алгебричної рівності:

$$(a + b)^2 = a^2 + b^2 + 2a \cdot b.$$

Її фундаментальність полягає у тому, що при піднесенні до квадрату (тобто обчисленні ймовірності) можна отримати три доданки із двох початкових. Про один можна буде сказати як про інтерференційний член. Наведений аргумент, у принципі, може пояснити, чому фізичний зміст має не сама амплітуда, а лише квадрат її модулю: для дуже наочного пояснення результатів інтерференції на двох щілинах треба мати можливість трансформувати два доданки у три! Для повноти картини зауважимо, що це не єдина причина. Існує й інша. Вона пов'язана з аналітичним виразом хвильової функції. До її обґрунтування ми і переходимо.

Хвильова функція – комплексна експонента. Досі ми не говорили про конкретний вигляд функції f . І у цьому справді не

³Фізичне пояснення інтерференції, звичайно, можливе. Однак для цього треба розглянути реальну структуру отвору. Це не дірка, через яку може пройти електрон, а складна система періодичних електричних і магнітних полів, які виникають на місці відсутніх атомів екрана.

було потреби. Єдина дійсно важлива умова, яка визначає цю функцію, – умова періодичності. Ніяких інших фізично обґрунтованих умов немає. Ця умова накладає несуттєві обмеження на аналітичний вигляд функції f , оскільки відомо дуже багато періодичних функцій. Однак конкретний вигляд функції f відіграв головну роль у структурі квантової теорії – фактично визначив усю структуру квантової механіки. Варто лише взяти будь-яку іншу періодичну функцію – і вся квантова механіка розсиплеться. Прочитуємо Фейнмана: “Важливо зазначити, що амплітуда – це комплексна хвиля. Якби ми користувалися дійсною синусоїдою, то її квадрат від точки до точки змінювався б, що було б неправильно” [4, с. 114]. А цікаво, чому? Хіба синусоїда не періодична функція?

Звичайно, періодична. Але, вважаючи електрон хвилею (тобто вважаючи, що координата електрона набуває усіх значень, які відповідають точкам на синусоїді), ми повинні простежити всі точки синусоїди, перш ніж зможемо визначити довжину хвилі, а потім і її імпульс із рівняння де Бройля. А це фактично означає, що фаза хвильової функції відкидається, і для визначення розташування електрона у нас залишається лише одна величина – квантовий стан n . Поділивши увесь простір на дискретні ділянки, завбільшки з довжину хвилі, ми повинні вказати розміщення електрона з точністю до конкретної ділянки, або, як прийнято висловлюватися у квантовій теорії, з точністю до квантового стану. Це, зокрема, вимагає, щоб у межах такої ділянки ймовірність знайти електрон була однаковою в усіх точках. Якщо б хвильова функція була синусоїдою, її квадрат змінювався би від точки до точки. Щоб квадрат модуля хвильової функції залишався сталим для усіх точок простору, ми повинні постулювати конкретний вигляд функції f : хвильова функція може бути лише комплексною експонентою:

$$\Psi = a \cdot \exp\{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\}.$$

Для комплексної експоненціальної функції квадрат модуля

$$|\Psi|^2 = \Psi \Psi^* = a \exp\{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\} a \exp\{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\} = a^2$$

всюди однаковий, тобто ймовірність знайти електрон не залежить ні від розташування частинки, ні від моменту часу. Стала a можна визначити так, щоб $|\Psi|^2$ безпосередньо задавав абсолютну ймовірність. Повна ймовірність виявити електрон (де б це не було) дорівнює 1:

$$\int_V \Psi^* \Psi dV = 1$$

Це умова нормування. Вона визначає амплітуду a з точністю до знаку. Зміна знаку Ψ , звичайно, не має ніякого фізичного змісту.

Нема нічого особливого у тому, що хвильова функція – це комплексна хвиля. Комплексна експонента використовується й у класичній фізиці. Правда, там її застосування пов'язано з певними спрощеннями математичних операцій: комплексну експоненту легко диференціювати, інтегрувати, перемножувати. Диференціальні рівняння з комплексними експонентами зводяться до алгебричних і т. д. Зовсім інша справа у квантовій теорії: комплексна експонента тут визначає структуру теорії. Це базовий принцип квантової механіки, а всі інші, у тому числі саме рівняння Шредінгера, можна вважати його наслідками.

Оскільки квадрат модуля хвильової функції від фази не залежить, для характеристики розташування частинки залишається лише квантове число n . Тому про фазу хвильової функції можна говорити лише тоді, коли частинка з квантового стану n переходить у квантовий стан $n+1$ або навпаки, тобто у точках розриву фази (рис. 1.1). Однак у цих точках фаза вже не потрібна, бо тут уже можна простежити зміну квантового числа n . Тому, постулювавши незалежність квадрату модулю хвильової функції від фази (або постулювавши конкретний вигляд хвильової функції – комплексна експонента), ми ледь помітно вводимо дискретність. Отже, ми закладаємо дискретність ще на етапі формулювання постулатів нової теорії. Ще не відомо, якою буде сама теорія, найважливішу її властивість введено завчасно. Тому дискретні енергетичні рівні квантових систем – це не властивість рівняння Шредінгера, а наслідок постулатів квантової механіки! “Увесь свій вільний час я розмірковую про квантову проблему з релятивістських позицій... Але мені ніяк не вдається надати зримих форм моїй нав'язливій ідеї зрозуміти квантову структуру з допомогою диференціальних рівнянь” - писав у 1920 році А. Ейнштейн [9].

Точки розриву фази можна задати такими нерівностями:

$$\Phi(t) \geq 2\pi n \rightarrow E t \geq \hbar n,$$

$$\Phi(r) \geq 2\pi n \rightarrow p \cdot r \geq h \cdot n.$$

Одержані нерівності фактично і є співвідношеннями невизначеності Гейзенберга (при $n=1$). Цим співвідношенням надали такої широкої інтерпретації (фізичної і філософської), що їх прийнято вважати фундаментом квантової теорії. Однак, як випливає із вищенаведеного, співвідношення невизначеності Гейзенберга є лише наслідком того, що хвильова функція – це комплексна експонента. А комплексна хвиля, у свою чергу, – наслідок буквального розуміння хвильової функції: частинка при своєму русі має побувати у кожній точці хвилі, яка визначається аналітичним виразом хвильової функції. Таке буквальне розуміння змісту хвильової функції породило чимало проблем, які детально обговорює Л. де Бройлем [5].

Якщо у межах одного періоду квадрат модулю хвильової функції однаковий для усіх точок, а всі періоди в свою чергу еквівалентні, то для вільної частинки квадрат модулю хвильової функції також однаковий у всьому просторі і від розташування частинки не залежить. Дивно уявляти собі частинку, імовірність виявити яку в довільній точці простору однакова. Цей факт дає одну з інтерпретацій співвідношень Гейзенберга. Якщо імпульс частинки точно визначений, то його невизначеність дорівнює нулю, і за співвідношенням Гейзенберга $\Delta p \cdot \Delta x \geq h$ знаходимо невизначеність у розташуванні частинки, яка дорівнює нескінченності.

1.2.3. Рівняння Шредінгера

Із введенням хвильової функції частинки усі зміни її розміщення у просторі або часі зводяться до зміни фази хвильової функції і квантового стану (тобто числа n). Один із постулатів квантової теорії стверджує, що фізичний зміст має лише квадрат модулю хвильової функції. При знаходженні:

$$|\Psi|^2 = \Psi \cdot \Psi^* = a \exp\{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\} \cdot a \exp\{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\} = a^2$$

фаза хвильової функції фактично зникає. А враховуючи ще один постулат квантової механіки – умову нормування хвильової функції:

$$\int_V \Psi^* \Psi dV = 1$$

ми втрачаємо й амплітуду. Коло замкнулося. Бажання описати поведінку частинки як хвилю і подальші спроби наповнити фізичним змістом поняття хвильової функції призвели до заперечення можливості опису самої частинки як хвилі, оскільки ні фаза, ні амплітуда хвильової функції уже не мають ніякого значення. Говорячи про “фізичний” зміст хвильової функції, не слід цьому факту надавати великого значення. Тому хвильову функцію необхідно віднести до тих математичних абстракцій, які не відображають ніякої фізичної реальності. Ситуація явно нагадує глухий кут.

Вихід із нього напрошується сам собою: треба знайти спосіб збереження фази хвильової функції, не порушуючи уже згаданих постулатів. Будь-яка характеристика частинки (хвилі), наприклад, імпульс, енергія, момент імпульсу тощо, міститься у фазі хвилі. І тому треба відділити фазу від хвильової функції.

Є лише один спосіб, який дозволяє одержати енергію чи імпульс (на прикладі частинки, яка вільно рухається) як множник до хвильової функції, – здійснити диференціювання. Погляньмо на фазу хвильової функції та її залежність від координати і часу. Для частинки, яка рухається зі сталою швидкістю вздовж осі x , залежність фази хвильової функції від часу і координати має вигляд:

$$\Psi = a \exp[-i(E/\hbar)t],$$

$$\Psi = a \exp[-i(p/\hbar)x],$$

де E має зміст повної енергії частинки; p – її імпульс. Щоб одержати повну енергію частинки (як множник до хвильової функції), обчислимо похідну:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = E\Psi.$$

Зауважимо, що цю рівність не слід розглядати як диференціальне рівняння на власні значення. Для знаходження імпульсу треба знайти іншу похідну:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x} = p_x \Psi.$$

Аналогічно для двох інших напрямків:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial y} = p_y \Psi.$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial z} = p_z \Psi.$$

Чотири останні рівності правильні для будь-якої функції. Отже, якщо ми домовилися описувати поведінку частинки як хвилю, яка задовольняє умову нормування, і квадрат модулю має фізичний зміст, тоді всі величини, які характеризують частинку, ми зобов'язані вважати операторами:

$E \leftrightarrow i \cdot \hbar \partial/\partial t$ – оператор повної енергії;

$p_x \leftrightarrow -i \cdot \hbar \partial/\partial x$ – оператор x складової імпульсу;

$p_y \leftrightarrow -i \cdot \hbar \partial/\partial y$ – оператор y складової імпульсу;

$p_z \leftrightarrow -i \cdot \hbar \partial/\partial z$ – оператор z складової імпульсу.

Закон збереження енергії:

$$(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m = E$$

можна подати в операторній формі:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right\} \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}.$$

Оператор у дужках має спеціальне позначення:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

отже

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}.$$

де $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$ – оператор кінетичної енергії.

Цілком очевидно, що частинка, яка рухається у деякому силовому полі, не може бути описана хвильовою функцією у вигляді плоскої хвилі. Складність математичного опису її поведінки полягає у тому, що при русі в деякому силовому полі кожній точці якого відповідає деяка потенціальна енергія, змінюється кінетична енергія (імпульс частинки), а отже і частота й довжина хвилі (або повна енергія). Зміна кінетичної енергії однозначно пов'язана зі зміною потенціальної енергії:

$$\Delta T = -\Delta U.$$

Якщо частинка переміщується у деякому потенціальному полі, тобто кожній точці простору відповідає певна потенціальна енергія, то переміщення частинки супроводжується зміною її кінетичної енергії відповідно до цього рівняння. Оскільки дія поля завжди пов'язана з частинкою (тобто потенціальну енергію завжди подають як енергію взаємодії частинок), а не з хвилею, то і потенціальна енергія тотожна своєму оператору. Закон збереження енергії:

$$T + U = E$$

можна записати в операторній формі:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + U\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

або

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{U} \right\} \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

де $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{U} = \hat{H}$ має назву оператора Гамільтона. Остання рівність і є рівнянням Шредінгера, яке становить серцевину квантової теорії.

Із наведених міркувань стає очевидним, що вся фундаментальність рівняння Шредінгера зводиться до того, що воно виражає закон збереження енергії. Операторна форма цього основного закону була закладена ще на тій стадії, коли рух частинки почали описувати експоненціальною хвильовою функцією, тобто на стадії формулювання постулатів.

Можна впевнено говорити, що, постулювавши вигляд хвильової функції (комплексна експонента) і її фізичний зміст (квадрат модулю виражає імовірність знаходження частинки у певному місці простору в певний момент часу), ми цим самим звели нанівець значення хвильової функції. Тепер уже однозначним є і перехід до операторної форми запису закону збереження енергії. Застосовуючи до будь-якої хвильової функції оператор кінетичної енергії $-\hbar^2 \nabla^2 / 2m$, одержимо добуток кінетичної енергії на цю функцію, а застосовуючи до цієї ж функції оператор повної енергії $i \cdot \hbar \partial/\partial t$, отримаємо повну енергію частинки, помножену на хвильову функцію. Якщо взяти добуток потенціальної енергії на цю ж хвильову функцію, то у рівнянні Шредінгера хвильова функція (формально) може бути скорочена:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{U} \right\} | \dots \rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \dots \rangle$$

де $|\dots\rangle$ – пропущена функція у позначеннях, запропонованих Діраком. Тепер шукають хвильову функцію лише задля того, щоб після її диференціювання перевірити закон збереження енергії. Універсальність рівняння Шредінгера пояснюється виключно тим фактом, що це лишень операторна форма запису закону збереження енергії, який виконується завжди. Жодної іншої інформації у ньому не міститься.

Рівняння Шредінгера є чи не єдиним прикладом, де найбільш наочно виявляється корпускулярно-хвильовий дуалізм і одночасно присутні і хвиля, і частинка. Справді, кінетична і повна енергія стосуються хвилі і частинки, але потенціальна енергія – це тільки енергія частинки. Нам відомо лише взаємодії, які пов'язані з зарядом і масою (природа ядерних взаємодій на сьогодні невідома), тому потенціальна енергія – це завжди енергія досліджуваної частинки у силовому полі, створеному іншими частинками. Ніякої хвилі не передбачається. А отже, можна стверджувати, що введений Бором принцип доповнюваності заперечується серцевиною апарату квантової механіки – рівнянням Шредінгера. Н. Бор говорив, “хвиля і частинка” – це взаємно “доповнювані аспекти реальності”. Кожного разу, коли поширення частинки може бути охарактеризоване поширенням плоскої монохроматичної хвилі, її корпускулярний аспект зникає, а щоразу, коли ця поведінка пояснюється поведінкою корпускули, локалізованої у просторі, зникає її хвильовий аспект. У рівнянні ж Шредінгера рух частинки описується хвилею, а вплив зовнішніх полів визначається частинкою, локалізованою у просторі. Тому насправді рівняння Шредінгера не узгоджується з принципом Бора. І таке узгодження здається не можливе в принципі!

Характеризуючи принцип доповнюваності Бора, де Бройль писав: “Якщо слово доповнюваність уживається лише як назва для почергового прояву корпускулярних і хвильових властивостей у незаперечних експериментах, то таке вживання цілком законне. Але це слово не дає жодного пояснення справжнього дуалізму хвиль і частинок. Доповнюваність тут можна порівняти з присипляючою здатністю опіуму, над якою сміявся Мольєр: про опіум як снодійне цілком можна сказати, що він має присипляючу здатність. Але у цих словах не слід бачити пояснення властивостей опіуму” [6, с. 20].

Прийнято вважати, що перехід до опису поведінки частинки як хвилі став можливим завдяки принципу невизначеності Гейзенберга. Ми вже показували, що насправді поняття хвильової функції ніяк не

пов'язано зі співвідношенням невизначеності. Більш того, стає очевидним, що це співвідношення (точніше кажучи, його фізична інтерпретація) не узгоджується фактично і з рівнянням Шредінгера, ліва частина якого – це сума потенціальної і кінетичної енергії. А при виконанні співвідношення невизначеності Гейзенберга не має змісту ні поняття кінетичної енергії, ні потенціальної.

Отже, якщо співвідношення невизначеності Гейзенберга відображає фундаментальну властивість матерії, то рівняння Шредінгера слід вважати помилковим. Тому або неправильне рівняння Шредінгера (тобто закон збереження енергії!), або неправильне тлумачення співвідношення невизначеності Гейзенберга. Порушення закону збереження енергії поки що не зафіксовано, і ми змушені змінити зміст співвідношення невизначеності. Воно може відображати теоретичну межу експериментальних методів дослідження, тобто це інше формулювання критерію Релея. Такій інтерпретації співвідношення невизначеності дуже багато уваги приділяв де Бройль [5].

1.2.4. Загальна характеристика розв'язків рівняння Шредінгера

Глибоко розуміючи фізичний зміст рівняння Шредінгера, можна обґрунтувати кілька загальних підходів до його розв'язування. Вони базуються на властивостях похідних та враховують конкретний вигляд хвильової функції – комплексної експоненти.

1. Хвильову функцію завжди можна подати у вигляді добутку будь-якого числа хвильових функцій:

$$\Psi = \prod_i \psi_i$$

2. Хвильову функцію завжди можна подати як суперпозицію довільного числа хвильових функцій:

$$\Psi = \sum_i a_i \psi_i$$

3. Хвильову функцію завжди можна подати як суперпозицію добутків хвильових функцій (наслідок властивостей 1 і 2):

$$\Psi = \sum_i a_i \prod_j \psi_{ij}$$

Перша властивість зумовлена конкретним виглядом хвильової функції – комплексної експоненти. При перемноженні експонент їх фази додаються. А після застосування операторів кінетичної та повної енергій одержуємо суму цих енергій для усіх частинок, які описуються кожною функцією, використаною у добутках (тобто шукають сумарну кінетичну енергію системи і додають до неї потенціальну для отримання повної енергії). При такому підході потенціальна енергія вважається точно заданою і у ході розв'язування не змінюється. Хвильова функція визначає лише кінетичну і повну енергію. При деякому їх значенні виявиться виконаний закон збереження енергії. Цю функцію і вважають розв'язком.

Друга властивість пов'язана з властивістю похідних: похідна від суми дорівнює сумі похідних. Після диференціювання одержимо суму кінетичної, потенціальної і повної енергій частинок, помножену на відповідний коефіцієнт a_i . Однак неправильно думати, що коефіцієнти a_i , з якими кожна функція входить у суперпозицію, визначають імовірність перебування частинки у квантовому стані, який характеризується цією хвильовою функцією. Зовсім ні. Це масштабні коефіцієнти, які змінюють величину енергії (у тому числі потенціальної) квантового стану, який описується кожною функцією зокрема. У цьому разі фактично проявляється новий підхід до “розв'язування”: він полягає у тому, що поряд із варіацією хвильової функції (або кінетичної і повної енергій) змінюється і потенціальна енергія (завдяки коефіцієнту a_i), і таким чином забезпечується виконання закону збереження енергії. У цьому разі можна було б говорити про те, що потенціальна енергія у певному стані є невизначеною, а тому її значення треба уточнити у ході варіаційної процедури розв'язування рівняння Шредінгера. Однак ця “невизначеність” дуже часто може мати і цілком законне фізичне обґрунтування. Наприклад, якщо нам відомі не всі взаємодії, які здійснюються у системі, або ми свідомо (чи несвідомо) не враховуємо деякі з них, наприклад, через складність їх обчислення. Зроблені наближення завжди можна компенсувати введенням коефіцієнтів a_i .

1.3. Співвідношення невизначеності Гейзенберга

Жодна теорія чи гіпотеза не формулюється на всі часи, а

тому ніякі критичні зауваження, ніякі ідеї не повинні відкидатися без обговорення.

Ібн Сабей

Групова швидкість. Новий фізичний зміст співвідношення невизначеності Гейзенберга. Дослідимо суперпозицію двох плоских хвиль, для яких значення ω і k пов'язані певною залежністю. Результуюча хвиля буде модульованою, маючи деяку середню частоту і середнє хвильове число [3, Т4, с.410], однак її сила змінюється залежно від різниці частот і хвильових векторів. Якщо частоти і хвильові числа незначно відрізняються, швидкість поширення модуляції результуючої хвилі можна визначити з рівняння:

$$v_g = (\omega_1 - \omega_2)/(k_1 - k_2).$$

Швидкість поширення модуляції іноді називають груповою швидкістю. При відносно малій різниці між частотами і відповідно невеликій різниці між хвильовими числами останній вираз можна записати як похідну:

$$v_g = d\omega/dk.$$

Групова швидкість дорівнює похідній ω за k , фазова швидкість – відношенню ω/k .

Із рівняння де Бройля бачимо, що довжина хвилі сильно залежить від швидкості частинки. Тому якщо швидкість частинки змінюється (частинка рухається у деякому силовому полі), хвильова функція являтиме собою суперпозицію плоских хвиль, для яких значення частоти і хвильового вектора займають деякий інтервал. Суперпозиція таких хвиль дає хвильовий пакет, який поширюється з груповою швидкістю. Тож, якщо частинка рухається зі змінною швидкістю, її рух ми мусимо характеризувати груповою швидкістю:

$$v = d\omega/dk = d\omega/d(2\pi/\lambda) = (\hbar/m)d\omega/dv.$$

Інтегруючи одержаний вираз, визначимо ω :

$$\omega = (m/\hbar) \int v dv = (1/\hbar)mv^2/2,$$

або

$$\hbar\omega = mv^2/2 = E,$$

тобто ми отримали енергію частинки з масою m і швидкістю v , яка зазвичай має зміст деякої середньої швидкості. Ми бачимо, що енергія частинки дорівнює енергії хвилі, тому наше припущення $v_g = v$ правильно відображає співвідношення між корпускулярними і хвильовими властивостями частинки.

Ширина хвильового пакета Δx пов'язана з шириною смуги хвильових чисел Δk співвідношенням:

$$\Delta k \Delta x = 2\pi.$$

Із нього видно, що чим більша смуга хвильових чисел Δk , тим менша ширина хвильового пакета Δx . Враховуючи зв'язок хвильового числа з імпульсом, останню рівність можна переписати:

$$\Delta p \Delta x = h.$$

Це і є співвідношення невизначеності Гейзенберга. Такий підхід дозволяє більш глибоко зрозуміти його фізичний зміст.

З іншого боку, одержане співвідношення, звичайно, не можна вважати відображенням фундаментальної властивості природи. Щоб частинка рухалася зі змінною швидкістю, її рух повинен відбуватися у деякому силовому полі, кожній точці якого відповідає певне значення потенціальної енергії. Тому при довільному русі зі змінною швидкістю має змінюватися потенціальна енергія частинки. Якщо ця зміна в енергетичному балансі врахована не буде, тоді зрозуміло, що для виконання закону збереження енергії доведеться допустити деяку невизначеність кінетичної енергії. Отже, неврахування потенціальної енергії якраз і дає ту невизначеність кінетичної енергії, яка виражається співвідношенням Гейзенберга.

Однак зроблені нами наближення ніяк не пов'язані з фундаментальною властивістю природи. При розв'язуванні рівняння Шредінгера (зведенні енергетичного балансу) негативні наслідки введеного наближення вдається усунути завдяки добору коефіцієнтів a_i , які враховують вагомість кожної монохроматичної хвилі у зведеному енергетичному балансі.

Вивчаючи рух частинки у потенціальному полі, можна дати інше трактування співвідношенню Гейзенберга, виходячи лише з періодичності хвилі де Бройля (або протяжності хвильового пакета):

$$f(x + \text{період}) = f(x).$$

Усі фізично різні значення фази розташовані в інтервалі t від 0 до $1/\omega$ або значення x – в інтервалі від 0 до $1/k$, тобто для $n=1$. Це найменший із можливих інтервалів. Усього може бути n таких інтервалів. Недолік такого підходу пов'язаний насамперед з тим, що обчисливши фазу хвильової функції годі встановити, якого саме інтервалу вона стосується. Усі можливі значення фази можна звести до інтервалу $n=1$. Так, якщо фаза стосується n -го інтервалу для довжини хвилі λ , тоді її значення можна отримати в межах першого для довжини хвилі $n\lambda$, тобто незнання інтервалу (або квантового стану) можна інтерпретувати як невизначеність періоду хвильової функції, яка описує рух частинки. Якщо період хвильової функції позначити через Δt (маючи на увазі, що він може бути довільним), а енергію, яка відповідає цій хвильовій функції, через ΔE (вона однозначно пов'язана з періодом), то допустимі варіації добутку $\Delta E \Delta t$ визначатимуться умовою періодичності хвильової функції $\Phi(t) \geq 2\pi$:

$$\Delta E \Delta t \geq h$$

або, відповідно, для іншої пари змінних $\Phi(r) \geq 2\pi$:

$$\Delta p \Delta x \geq h.$$

Фізичний зміст одержаних співвідношень дуже добре ілюструє рис. 1.1: якщо значення імпульсу частинки задані нерівністю $\Delta p \geq h/\Delta x$, тоді Δx визначає лінійні розміри простору, в якому не може перебувати частинка. Щоб розширити межі недоступного простору, треба зменшити імпульс частинки. З іншого боку, рис.1.1 дає наочне пояснення фізичного змісту головного квантового числа: межі простору, у якому частинки однозначно описуються як хвилі де Бройля, можна збільшувати лише дискретно.

Співвідношення невизначеності Гейзенберга ділить увесь простір на дві ділянки: перша – ділянка Δx , в яку не може проникнути частинка, якщо її імпульс $\Delta p \leq h/\Delta x$; друга – доступна для руху частина простору. Така інтерпретація співвідношення невизначеності Гейзенберга фактично є іншим формулюванням критерію Релея: якщо виникає необхідність прозондувати все менші ділянки простору Δx , то необхідно використовувати хвилі меншої довжини або частинки з більшим імпульсом $\Delta p \geq h/\Delta x$.

Візьмемо атом водню. Радіус Бора – це мінімальний лінійний розмір доступного простору, який можна прозондувати,

використовуючи частинки з певним імпульсом $p = h/r_0$. Зрозуміло, що величина p може бути визначена лише після детальнішого розгляду поведінки електрона в атомі. Те, що вдається зробити, застосовуючи вказані співвідношення, – це оцінка масштабів. Електрон можна наблизити до ядра, але при цьому треба збільшити імпульс, тобто кінетичну, а отже і потенціальну енергії. Саме так і буває у складних атомах: електрони внутрішніх оболонок розміщуються ближче до ядра. З наближенням до ядра їх енергія (а отже й імпульс) збільшуються. Це добре відомий факт: щоб прозондувати менші розміри простору, треба збільшити енергію частинок або зменшити довжину хвилі. Якщо і надалі збільшувати імпульс електрона в атомі, то можна все більше наближати його до ядра. Легко оцінити імпульс електрона, довжина хвилі де Бройля якого збігається з розміром ядра. Підставляючи значення $x = 1$ Фм, треба перейти до релятивістського виразу для імпульсу:

$$p = mv = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \frac{h}{x}.$$

Із цієї рівності можна визначити v (швидкість електрона). Отже, якщо швидкість електрона досить близька до швидкості світла, ніщо не перешкоджає електронів розміститися всередині ядра. Знаючи імпульс, можна обчислити його кінетичну енергію. Для утримання електрона в ядрі його потенціальна енергія має бути величиною того ж порядку!

Квантовомеханічна оцінка енергії електрона може бути одержана, якщо досліджувати поведінку електрона, розміщеного в ящику ядерних розмірів. Енергія електрона в одновимірному ящику визначається рівнянням:

$$E = n^2 h^2 / 8 \cdot m a^2.$$

Після підстановки відповідних значень знайдемо величину енергії: $E = 6 \cdot 10^{-3}$ ерг. Ця величина на кілька порядків більша за будь-яку енергію, яка коли-небудь спостерігалася при бета-розпаді.

Незаконність такого порівняння була очевидною ще в 1923 році: “С. Росселанд люб’язно звернув мою увагу на те, що процеси, які розглядаються можуть відігравати істотну роль також і при радіоактивних перетвореннях; зокрема вони можуть бути причиною неперервних β -спектрів, оскільки електрони, які випускає ядро набувають великих прискорень у силових полях, які оточують ядро, і

внаслідок цього в процесі випромінювання можуть утратити будь-яку частину своєї енергії” [7, с.516]. Процитований вислів міг би прояснити фізичну природу нейтральної частинки – нейтріно, введеної Е. Фермі для пояснення неперервного спектру β -електронів. А чи не може нейтріно виявитися фотоном відповідної енергії (відповідної частоти)?

Нікому не спадало на думку порівнювати енергію електрона в атомі (наприклад, водню) з енергією електрона, яку він має після іонізації того ж таки атома. Залежно від величини енергії, отриманої зв’язаним електроном, енергія вільного електрона може змінюватися в дуже широких межах. Тому зроблене порівняння не може слугувати навіть дуже хитким піддунтям на користь гіпотези про неможливість перебування електрона в ядрі. А проведені обчислення лише підтверджує майже очевидну істину: будь-яка реальна оцінка енергії електрона в ядрі може бути одержана лише на основі релятивістського наближення. Отримані при цьому значення якщо і можна порівняти з чим-небудь, то лише з енергетичним еквівалентом маси ядра або його складових [8]. Усупереч усьому, саме таке порівняння виявилось одним із двох фактів, які відіграли вирішальну роль у формуванні наших уявлень про структуру ядра. Воно і визначило напрям дальшого розвитку теорії будови ядра.

Зазначимо, що висновок про неможливість перебування електрона у ядрі суперечить експериментальним результатам. Ми маємо на увазі рентгенівські лінійчасті спектри атомів. При збільшенні порядкового номера елемента (Z), рівні енергії $1s$ електронів швидко знижуються, приблизно пропорційно Z^2 , а середня відстань цих електронів до ядра змінюється приблизно пропорційно $1/Z$. Для елемента, порядковий номер якого $Z=100$, середня відстань електрона підоболонки $1s$ до ядра $r_0/Z \approx 0.529 \cdot 10^{-12}$ м. Треба зазначити, що наші обчислення не враховують релятивістського ефекту залежності маси електрона від швидкості. З його врахуванням електрон розміститься значно ближче до ядра, ніж ми обчислили.

З іншого боку, розмір ядра можна обчислити за наближеним співвідношенням [10]:

$$R_0 = r_0 \cdot A^{1/3},$$

де $r_0 = (1.2 \div 1.5) \cdot 10^{-15}$ м, A – масове число. Для найбільш довгоживучого ізотопу Фермію ($Z=100$) масове число $A = 257$

підрахунки за формулою дають такі розміри ядра Fm : $(0.762 \div 0.954)10^{-14}$ м.

Зроблені оцінки показують, що середні розміри ядра й орбіти електрона в стані $1s$ досить близькі. Треба також зауважити, що Фермій далеко не останній елемент періодичної системи. У середині 1987 року було синтезовано ядро 110-го елемента [11]. Теоретично передбачено існування острівця стабільності в околі елементів з атомними номерами 110–114. Розрахунки показують, що ядра з числом протонів 114 або числом нейтронів 184 повинні бути магічними, а ядро ${}_{114}X^{298}$ –двічі магічним. Теорія передбачає дуже тривалий час життя цього ядра: 10^6 - 10^9 р. Однак через недосконалість теорії наші передбачення можуть виявитися не дуже точними. Найбільш довгоживучим може виявитися ядро, яке має зарядове число між 108 і 126, і відповідно більший розмір. Зважаючи на хвильову природу мікрочастинок, ми не впевнені, що у нас є достатньо законні підстави заперечувати можливість перебування електрона у ядрі.

II. Електронна будова атома і періодичний закон

Убедить в том, что сделано открытие, гораздо труднее, чем сделать его. Для первого –необходимо здоровье, тогда как для второго – всего лишь талант.

Ибн Сабей

Запропонована Резерфордом модель атома натикається на певні труднощі, які прийнято вважати принциповими. Додатно заряджене ядро і електрони можуть бути в рівновазі у скінченному об'ємі, перебуваючи у неперервному відносному русі, точний закон якого несуттєвий (теорема Ірншоу). Якщо у скінченній ділянці простору заряди рухаються безперервно, то вони повинні рухатися з прискоренням. Класична електродинаміка стверджує, що заряд, який рухається прискорено, випромінює електромагнітні хвилі. Унаслідок втрат енергії на випромінювання енергія системи зарядів поступово зменшується, а електрон швидко падає на ядро. Отже, з точки зору класичної електродинаміки стаціонарні стани атомів неможливі. Цей висновок несумісний зі стабільністю речовини. Вихід із цієї колізії вбачається в тому, що класична електродинаміка незастосовна до атомних явищ.

Успішне пояснення закономірностей спектрів атома водню в рамках квантової теорії Бора ставить під сумнів правильність висновку класичної електродинаміки. Справді, в теорії Бора прискорення електрона є єдиною причиною, яка перешкоджає його падінню на ядро. А отже, у нас нема законних підстав (ні теоретичних ні практичних) вважати, що всяке прискорення зарядженої частинки призводить до випромінювання. Зокрема, прискорення, яке не викликає зміни енергії частинки, не повинно супроводжуватися випромінюванням. Інакше ми змушені були б констатувати порушення закону збереження енергії. Отже, перебуваючи у стаціонарному стані, система не випромінює енергії, і цей факт, узагалі кажучи, не потребує ніякого іншого обґрунтування, оскільки є

наслідком закону збереження енергії. Прискорення електрона в атомі водню змінює лише напрямок швидкості електрона, а не її величину. Тому не зовсім правильно говорити про незастосовність класичної електродинаміки до атомних явищ. Правильніше було б визнати необґрунтованість висновків самої класичної електродинаміки.

Для ревізії висновків класичної електродинаміки є й інші законні підстави. У лінійних прискорювачах заряджених частинок випромінювання також не спостерігається, хоча частинка рухається прискорено. Отже, не всяке прискорення зарядженої частинки супроводжується випромінюванням: у лінійному прискорювачі змінюється величина швидкості, але не змінюється її напрямок. Натомість у синхротроні, коли змінюється і величина швидкості, і її напрямок, спостерігається дуже потужне синхротронне випромінювання. З огляду на вищесказане, доречно говорити не про незастосовність класичної електродинаміки до пояснення атомних явищ, а про помилкові висновки класичної електродинаміки щодо умов, за яких заряди, які рухаються прискорено, випромінюють електромагнітні хвилі.

Одним із багатьох недоліків квантової теорії Бора вважається те, що в моделі з'являється стала Планка, яку прийнято асоціювати з квантовою механікою (до речі, у квантову механіку стала Планка введена на тих же засадах, що і в теорію Бора, тобто без будь-якого обґрунтування). Звичайно, є досить вагомий підстави вважати, що стала Планка має законне право на існування і в класичній фізиці⁴. Обґрунтування цього висновку дає сам П.А.М. Дірак [1] :

$$eg = \frac{1}{2} n \cdot \hbar \cdot c,$$

де e - елементарний електричний заряд; g - магнітний полюс.

Отже, причиною, яка зумовлює появу сталої Планка у квантовій теорії Бора, є дискретність електричних і магнітних зарядів. Щоразу, коли в теорії виникає $2eg/c$, ми використовуємо константу \hbar , тобто, коли теорія допускає появу вільного магнітного полюса, експериментально фіксується квант електромагнітного випромінювання. Будь-яка теорія, яка оперує дискретними зарядами

⁴У літературі поняття класична і квантова фізика не мають чіткого розмежування. Наприклад, Н. Бор вважав свою теорію квантовою. Тому вважатимемо, що термін класична фізика охоплює все те, де не застосовується апарат квантової механіки.

не лише може, але й повинна включати сталу Планка. Її поява в теорії, ще не є ознакою нової фізики, якщо, звичайно, не йдеться про спростування рівняння Дірака, тобто не заперечується дискретність зарядів.

Теорія Бора справді не вирішила цілої низки проблем. Перелічимо найважливіші з них: давала правильне значення частот спектральних ліній, але не давала їх інтенсивності; за межами теорії виявилися питання поляризації, когерентності, дублетний характер спектрів лужних металів; питання квантування багатоелектронних систем, завдяки чому вона не змогла пояснити існування обмінних сил, відповідальних за хімічний зв'язок у молекулах; не змогла пояснити дифракцію частинок. Зрозуміло, що всі перелічені й неперелічені тут недоліки були властиві теорії Бора. Можливо теорія і не ставила перед собою завдання, пояснити все або не змогла пояснити всього. Однак, аналізуючи хиби теорії Бора, не можна ставити під сумнів усю класичну фізику - локальний характер її законів. Той факт, що класична фізика на початку 20-го століття не змогла пояснити деяких закономірностей мікросвіту, не слід розглядати як принципову невідповідність класичної фізики, фізичній реальності мікросвіту.

У трьох наступних розділах (2, 3, 4) буде показано, що недоліки теорії Бора можуть бути усунуті в рамках класичної фізики. Іншими словами, вони є лише недоліками цієї теорії, а не всієї класичної фізики.

2.1. Мультипольні моделі атома

Добре відомо, що експериментальні факти атомної фізики змушують до відхилення від класичної електродинамічної теорії при опису атомних явищ. Ці відхилення набувають у теорії Бора форми спеціальних припущень про наявність у атома стаціонарних станів, у яких він не випромінює, і певних правил, названих квантовими умовами, які фіксують стаціонарні стани і частоти випромінювання, що спостерігаються при переходах між ними. Прийнято вважати, що ці припущення зовсім несумісні з класичною теорією, але виявилися надзвичайно плідними при інтерпретації атомних явищ. З дослідів відомо, що в атома є нормальні стани, у яких він не випромінює. У квантовій теорії ця обставина враховується припущенням Гейзенберга, що всі амплітуди, які мають від'ємне n , перетворюються

в нуль чи, радше, не існують, якщо прийняти, що в нормальному стані кожне n дорівнює нулю.

У цьому параграфі запропоновано нову модель атома, яка пояснює стабільність атомів і лінійчатий спектр їх випромінювання, а отже, дає можливість обґрунтувати постулати Бора і пов'язане з ними припущення Гейзенберга.

2.1.1. Електростатична енергія зарядів

Розглянемо нейтральну систему зарядів. Визначимо енергію цієї системи зарядів, виходячи з уявлення енергії поля, тобто із виразу для густини енергії:

$$U = \frac{1}{8\pi} \int E^2 dV,$$

де \mathbf{E} - поле, створене цими зарядами, а інтеграл береться по всьому простору. Підставляючи сюди значення $\mathbf{E} = -\text{grad } \varphi$, можна перетворити вираз для U так:

$$U = -\frac{1}{8\pi} \int \mathbf{E} \cdot \text{grad} \varphi \cdot dV = -\frac{1}{8\pi} \int \text{div}(\vec{E} \cdot \varphi) dV + \frac{1}{8\pi} \int \varphi \cdot \text{div} \vec{E} dV.$$

Перший інтеграл згідно з теоремою Гауса дорівнює інтегралу від $\mathbf{E}\varphi$ по поверхні, яка обмежує об'єм інтегрування; але оскільки інтегрування проводиться по всьому простору, а на нескінченності поле дорівнює нулю, то цей інтеграл зникає. Підставляючи у другий інтеграл $\text{div } \mathbf{E} = 4\pi\rho$, приходимо до такого виразу для енергії системи зарядів:

$$U = \frac{1}{2} \int \rho \cdot \varphi \cdot dV.$$

Останнє рівняння можна витлумачити так. Потенціальна енергія заряду $\rho \cdot dV$ дорівнює добуткові цього заряду на потенціал у точці його розташування. Тому вся енергія дорівнює інтегралу $\varphi \rho \cdot dV$. Для системи точкових зарядів e_a маємо:

$$U = \frac{1}{2} \sum e_a \varphi_a,$$

де φ_a - потенціал поля, створений усіма зарядами в точці, у якій розташований заряд e_a :

$$\varphi_a = \sum_b e_b / R_{ab},$$

де R_{ab} - відстань між зарядами e_a, e_b . Вираз для енергії містить дві складові. По-перше, нескінченну сталу - власну енергію зарядів, яка не залежить від їх взаємного розташування. Друга частина - енергія взаємодії зарядів, яка залежить від їх взаємного розміщення. Тільки ця частина і має, очевидно, фізичний зміст. Вона дорівнює:

$$U' = \frac{1}{2} \sum e_a \varphi'_a,$$

де

$$\varphi'_a = \sum_{b \neq a} e_b / R_{ab}$$

φ'_a - потенціал у точці розташування e_a , створений усіма зарядами окрім самого e_a . Зокрема, енергія взаємодії двох однакових за величиною і протилежних за знаком зарядів e , розташованих на відстані d :

$$U' = e^2 / 4\pi\epsilon_0 d,$$

може трактуватися як власна енергія диполя:

$$U' = (e \cdot d)^2 / 2\epsilon_0 \alpha,$$

де α - поляризаційність системи зарядів. Прирівнюючи два останніх рівняння, які визначають власну енергію системи зарядів, можемо обчислити поляризаційність $\alpha = 2\pi d^3$.

Отже, змінити енергію системи зарядів можна лише шляхом зміни їх взаємного розташування. Дійсно, якщо система зарядів одержує енергію ззовні (не важливо, яким способом), то змінюється взаємне розміщення зарядів так, що власна енергія системи збільшується на величину поглинутої енергії. Якщо ж система зарядів віддає енергію, то взаємне розміщення зарядів змінюється так, що власна енергія системи зарядів зменшується на величину втраченої (переданої) енергії. Розуміння цього очевидного факту дозволяє запропонувати принципово новий підхід до вивчення структури енергетичних рівнів атомів та атомних спектрів. Інакше кажучи,

спектральний терм атома визначається енергією системи зарядів, які входять до складу атома.

При визначенні енергії системи зарядів нас не цікавило питання, яким способом підтримується рівновага. Оскільки в системі, у якій діють електростатичні сили, не існує точок стійкої рівноваги зарядів, то рівновага мусить підтримуватися сторонніми силами. Це може бути кінетична енергія зарядів, якщо рівновага забезпечується псевдосилами.

Таким чином, будь-яка система електричних зарядів, зокрема атом (молекула), має внутрішню енергію, величина якої визначається взаємним розташуванням зарядів. Змінити енергію системи зарядів можна, змінюючи лише їх взаємне розташування. Розуміння цього очевидного факту досі не знайшло належної оцінки і, головне, застосування в теорії. Адже існування стаціонарного стану, перебуваючи в якому система зарядів має сталу енергію, передбачає, що взаємне розміщення зарядів системи не змінюється з часом. Хоча самі заряди не тільки можуть, але й повинні рухатися, оскільки (відповідно до теореми Ірншоу) не існує точок стійкої рівноваги для системи зарядів, між якими діють лише електростатичні сили. Незмінність взаємного розміщення системи зарядів дає змогу вибрати таку систему відліку, стосовно якої розміщення електричних зарядів у атомі не змінюється в часі. У такій системі відліку всі обчислення можна проводити із застосуванням законів класичної фізики. А оскільки розташування зарядів не змінюється в часі, то ніякі динамічні ефекти чи специфічні властивості мікрочастинок (і зокрема хвильові властивості) не можуть спотворити результатів обчислень. Цей факт, між іншим, означає, що повинна існувати класична теорія будови атома, в якій використовуються лише електричні сили взаємодії між зарядами та псевдосили, пов'язані з "невдалими" вибором системи координат⁵.

Таким чином, існування стаціонарного стану вже передбачає можливість його опису методами класичної фізики. Можна вважати, що поняття стаціонарний стан є необхідною і достатньою умовою того, що його можна описати в рамках класичної фізики.

⁵Наявність сталої Планка ще не означає інший тип теорії, як і її числове значення. Граничний перехід від сучасної квантової теорії до класичної, звичайно, не визначається умовою $\hbar \rightarrow 0$ (див. Розділ 1).

Отже, проблема не в тому, що класична фізика нібито несумісна з фізичними закономірностями мікросвіту, а в тому, що досі нікому не вдалося запропонувати класичну теорію, яка б пояснила поведінку мікрочастинок. Перший вдалий крок на цьому шляху зробив Н. Бор [2] ще на початку ХХ століття. З появою квантової механіки класичній теорії взагалі відмовили у праві на існування.

Розуміючи енергію атома як енергію системи зарядів, ми можемо зробити цілу низку фундаментальних висновків, не вдаючись до детального аналізу. На двох зупинимось вже зараз. Так, для складних атомів, які містять кілька електронів, збуджений стан виникає внаслідок зміни взаємного розташування зарядів або хвильової функції. Незалежно від механізму збудження, неможливо змінити розташування лише одного заряду, не порушивши рівновагу в системі (оскільки змінюються сили, які діють з боку цього заряду на всі інші заряди системи). Кожному стаціонарному стану відповідає своє взаємне розміщення зарядів системи або своя хвильова функція. А тому не зовсім правильно (хоча і дуже зручно) характеризувати енергетичний стан кожного електрона в атомі набором квантових чисел n, l, m, s . Наприклад, сукупність електронів в основному стані атома літію позначають так: $Li(1s^2 2s)$, тобто два електрони перебувають у стані з $n=1, l=0$; а один – з $n=2, l=0$. В одному зі збуджених станів, наприклад, $Li(1s_1^2 3s)$, стан електронів $1s_1$ уже не тотожний основному стану атома $1s$, оскільки змінюється взаємне розміщення всіх зарядів.

Відповідні застереження стосуються і хвильових функцій, які описують електрони у цих станах. Якби електрони були цілком ідентичними (а спін робить їх не зовсім тотожними), хвильову функцію $3s$ можна було б розрахувати так, щоб вона змогла компенсувати всі зміни в стані $1s$, які відбулися внаслідок переходу $2s \rightarrow 3s$. Однак через наявність спіна електрона принцип Паулі виключає таку можливість. Особливо наочно це проявляється при переході $2s \rightarrow 3p$, коли хвильовою функцією стану $3p$ намагаються компенсувати зміни хвильової функції в стані $1s$. Тому, взагалі кажучи, досить дивно, що обчислені квантовомеханічні значення енергії збуджених станів збігаються зі значеннями експериментально одержаних спектральних термів. Але оскільки такий збіг спостерігається, то можна стверджувати, що його досягнуто всупереч принципів Паулі. У всіх випадках, коли наводяться значення хвильових функцій $1s, 2s, \dots; 2p, \dots; 3d \dots$, вони можуть бути одержані

лише внаслідок порушення принципу Паулі. Без застережень можна говорити лише про спектральний терм, який описується деякою хвильовою функцією і має деяку енергію, наприклад, для Li: $1s^2 2s$; $1s_1^2 3s$; $1s_2^2 4s$; $1s_3^2 2p$; ...

Енергія стаціонарного стану багатоелектронних атомів може бути одержана багатьма способами. Ці способи відрізняються розташуванням електронів атома щодо ядра та один щодо одного. Розуміння цього факту дозволяє надати конкретного фізичного змісту таким суто квантовомеханічним поняттям: стану, хвильової функції, співвідношення невизначеності Гейзенберга, тунельного ефекту. Більш докладно на цих проблемах ми зупинимося в наступних параграфах розділу.

2.1.2. Моменти розподілу зарядів

Інформацію про структуру спектральних термів ми одержуємо, вивчаючи випромінювання системи електричних зарядів (атомів, молекул тощо). Відповідно до закону збереження енергії, випромінена енергія повинна дорівнювати різниці власної енергії системи зарядів до і після випромінювання. Власна енергія системи зарядів може змінитися лише внаслідок зміни їх взаємного розміщення. Тому, фіксуючи випромінену енергію, ми маємо можливість простежити зміну взаємного розміщення електричних зарядів системи. Отже, використовуючи інформацію про потенціали електромагнітного поля у деякій віддаленій точці, ми намагаємося відновити взаємне розташування зарядів і струмів, які створюють ці потенціали. Оскільки стаціонарні стани характеризуються незмінним у часі взаємним розміщенням електричних зарядів, ми обмежимося обчисленням потенціалу для їх статичного розподілу.

Атоми (чи молекули) містять електричні заряди, які займають дуже малу ділянку простору, близьку до декількох кубічних ангстремів. Нас цікавить електричне поле за межами цього об'єму, яке виникає внаслідок досить складного розподілу зарядів. Обчислимо поле у віддаленій точці, відстань до якої набагато більша за розміри джерела. Які особливості структури зарядів визначають поле у віддалених точках?

Дослідимо деякий розподіл зарядів, розташованих у початку координат (рис. 2.1). Це може бути, наприклад, молекула, яка включає кілька атомних ядер і відповідне число електронів. Нехай розподіл

зарядів описується деякою густиною $\rho(x, y, z)$. Величина $\rho(x, y, z)$ є від'ємною там, де розміщується електрон, і додатною – в ядрах. Обчислимо потенціал цього розподілу заряду в деякій віддаленій точці A . Електричний потенціал у точці A визначається сумуванням вкладів від усіх елементів розподіленого заряду:

$$\varphi_A = \int \rho(x', y', z') dv' / R,$$

де dv' – елемент об'єму всередині розподілу заряду, розташований на відстані r' від початку координат; $\rho(x', y', z')$ – густина заряду в цьому об'ємі; R – відстань від точки A до елемента dv' . Інтегрування здійснюється в усьому просторі, де є заряди.

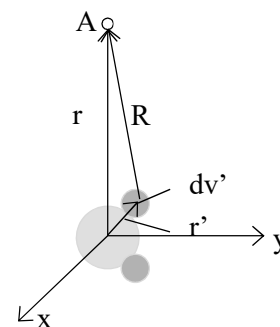


Рис. 2.1. Обчислення потенціалу в точці A від розподілу заряду в молекулі.

Використовуючи позначення, наведені на рис. 2.1, обчислимо R :

$$R^2 = r^2 + r'^2 - 2r r' \cos\theta.$$

Оскільки для віддаленої точки A $r' \ll r$, розкладемо вираз $1/R$ у ряд за степенями r'/r :

$$\frac{1}{\sqrt{r^2 + r'^2 - 2r r' \cos\theta}} = \frac{1}{r} \left\{ 1 + \frac{r'}{r} \cos\theta + \left(\frac{r'}{r}\right)^2 \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} + \delta \right\},$$

де δ – члени вищих степенів.

Відстань r при інтегруванні не змінюється, тому ми можемо винести її за знак інтеграла і записати вираз для потенціалу в точці A у вигляді ряду:

$$\varphi_A = \frac{1}{r} \int_V \rho dV + \frac{1}{r^2} \int_V r' \cos\theta \rho dV + \frac{1}{r^3} \int_V r'^2 \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \rho dV + \dots$$

Вклад кожного члена ряду в результуючий потенціал визначається лише особливостями розподілу зарядів. Для незмінного розподілу зарядів інтеграл дорівнює сталій величині, а потенціал для всіх точок уздовж осі z можна подати у вигляді степеневого ряду зі

сталими коефіцієнтами. На достатньо великих відстанях потенціал визначатиметься першим членом цього ряду, який не дорівнює нулю.

Вивчимо докладніше кожний член ряду. Перший інтеграл дорівнює повному заряду системи. Якщо число від'ємних і додатних зарядів рівне, як у нейтральної молекули, цей інтеграл дорівнює нулю. Для однократно іонізованої молекули інтеграл дорівнює e , а значення потенціалу наближаються до потенціалу від точкового джерела, розташованого в початку координат, оскільки вкладом наступних членів ряду на достатньо великих відстанях можна знехтувати. Повний заряд системи називають монопольним моментом або силою монополя.

Якщо система зарядів нейтральна, для визначення потенціалу в точці A треба обчислити другий інтеграл ряду. Оскільки $r' \cos \theta = z'$ характеризує зміщення додатного і від'ємного зарядів у напрямку точки A , він не дорівнює нулю лише тоді, коли центри розподілу додатних і від'ємних зарядів не збігаються. Потенціал уздовж осі z буде асимптотично змінюватися як $1/r^2$, який являє собою компоненту дипольного моменту розподілу. Зауважимо, якщо система зарядів нейтральна, то дипольний момент не залежить від розташування початку координат.

Коли обидва перших члени ряду дорівнюють нулю, потенціал у точці A визначається третім членом і змінюється як $1/r^3$, який являє собою компоненту квадрупольного моменту розподілу. Як і у випадку дипольного моменту, квадрупольний момент не залежить від вибору початку координат, якщо дорівнюють нулю як повний заряд, так і дипольний момент системи. Наступний член ряду характерний для октупольного моменту розподілу і т. д. Загальні вирази для моментів розподілу електричних зарядів можна знайти в [3].

Опис розподілу зарядів з допомогою такої ієрархії моментів зручний тим, що допомагає виділити саме ті особливості розподілу електричних зарядів, котрі визначають поле на великих відстанях. З іншого боку, використання моментів розподілу зарядів є дуже зручним для характеристики особливостей випромінювання квантових систем. Справді, якщо не досліджувати іонізацію системи (атома, молекули тощо), то будь-які переходи між енергетичними станами, пов'язані з випромінюванням або поглинанням енергії, супроводжуються зміною взаємного розміщення електричних зарядів при незмінній величині сумарного заряду (монопольного моменту) системи. А тому можлива лише така зміна взаємного розміщення

зарядів, яка супроводжується виникненням (або зміною) мультипольних моментів системи, розпочинаючи з дипольного.

Класифікація випромінювання за електричними (магнітними) диполями, електричними (магнітними) квадрупольми, електричним (магнітним) октуполем і т. д. означає класифікацію за властивостями симетрії цього випромінювання. Однак, як показав проведений вище аналіз, така класифікація може мати і більш вагоме підґрунтя: в її основі лежить тип джерела випромінювання: електричний диполь, магнітний диполь, електричний і магнітний квадруполь, і т. д.

Випромінюванню кожного виду властиві певний розподіл інтенсивності за напрямком випромінювання і певні поляризаційні властивості. Симетрія випромінювання однозначно визначається властивостями симетрії джерела, і тому типи випромінювання можна класифікувати відповідно до властивостей джерела. Електричний диполь випускає електричне дипольне випромінювання (яке позначають $E1$); магнітний диполь - магнітне дипольне випромінювання ($M1$); електричний квадруполь - електричне квадрупольне випромінювання ($E2$) і т. д. Щоразу, коли ми піднімаємося на одну сходинку в ієрархії електричних мультиполів, інтенсивність випромінювання зменшується в $(a\omega/c)^2$ разів, де a - характерний лінійний розмір системи. Якщо збуджений стан може висвічуватися внаслідок різних переходів, одним з яких є $E1$, то саме він і матиме переважаючу ймовірність. Інші типи випромінювання також можливі, однак інтенсивність відповідних спектральних ліній буде набагато менша за інтенсивність лінії $E1$. Те ж стосується і магнітних мультиполів.

Цілком закономірно класифікувати типи випромінювання відповідно до властивостей джерела. Справді, якщо сумарний заряд системи (атом, молекула тощо) дорівнює нулю, то перший член ряду, який визначає потенціал у віддаленій точці, пов'язаний з дипольним розподілом зарядів. А тому переходи між стаціонарними станами супроводжуються зміною дипольного моменту. Отже, у першому наближенні всі збуджені стани атома є диполями! Цей висновок цілком узгоджується з добре відомим експериментальним фактом, що в атомі переважними є електричні дипольні переходи. Цілком зрозуміло, бо джерелом випромінювання є диполь! Для систем, у яких не тільки сумарний електричний заряд, але й сумарний дипольний момент дорівнюють нулю (тобто дипольне випромінювання відсутнє),

на перший план виходить випромінювання вищих мультиполів (квадруполь, магнітний диполь, октуполь і т. д.).

2.1.3. Стаціонарні стани атома водню

Дослідимо, для прикладу, стаціонарні стани атома водню. Незалежно від деталей розподілу електричного заряду атом має найнижчу енергію тоді, коли в енергії системи електричних зарядів, з яких складається атом, мінімальне значення. Якщо це мінімальне значення взяти за початок відліку енергії, то можна сказати, що в основному стані енергія дорівнює нулю. При виконанні умови електронейтральності мінімум енергії вимагає такого розподілу електричних зарядів, щоб будь-які мультипольні моменти атома (дипольний, квадрупольний, октупольний...) дорівнювали нулю. При цьому потенціал у деякій віддаленій точці тотожно дорівнює нулю. Оскільки розміри ядра малі, порівняно з розмірами атома, заряд ядра атома можна вважати точковим. Мультипольні моменти атома будуть визначатися розподілом від'ємного заряду. Ось чому в атомі найважливішу роль відіграє дипольний розподіл електричних зарядів. Для найпростішого атома водню, який складається із протона й одного електрона, дипольний розподіл є взагалі єдиною можливим.

Співвідношення невизначеності Гейзенберга не дає змогу точно встановити розташування електрона в кожний момент часу. Однак через стабільність стаціонарних станів фізичний зміст має лише середнє значення розміщення електрона за досить тривалий час (принаймні за час життя деякого стаціонарного стану). Саме це положення визначає плече диполя і енергію стаціонарного стану. Зауважимо, що власна енергія диполя пропорційна квадратові дипольного моменту і тому не залежить від його орієнтації у просторі. Для обчислення власної енергії диполя треба знати лише модуль дипольного моменту.

Отже, кожний стаціонарний стан атома можемо характеризувати певним значенням модулю дипольного моменту, якому відповідає певне значення енергії. Власна енергія кожного диполя дорівнює енергії відповідного стаціонарного стану. При переході з вищого стаціонарного стану в нижчий атом випромінює енергію, яка дорівнює різниці власних енергій диполів у початковому і кінцевому станах:

$$U = \frac{e^2}{2 \cdot \epsilon_0 \cdot \alpha} (d^2 - x^2)$$

де d , x – значення дипольного моменту до і після випромінювання відповідно. Це співвідношення дуже добре ілюструє структуру спектральних термів і є по суті математичним формулюванням загального принципу: хвильове число для будь-якої лінії атомного спектра може бути подане у вигляді різниці спектральних термів. Кожний атом характеризується певним набором таких термів, який часто називають системою термів атома. Дискретний спектр атома водню одержується за умови квантування величини дипольного моменту:

$$d_n = d/n,$$

де $n = 1, 2, 3, \dots$; d – максимальне значення плеча диполя, що відповідає найвищому збудженому стану. Останнє рівняння можна трактувати як умову квантування. Максимальне значення дипольного моменту визначимо, прирівнюючи власну енергію диполя до енергії іонізації атома водню:

$$(ed)^2/2\alpha\epsilon_0 = eV_i.$$

$$\text{Покладаючи } V_i = \hbar\omega = 13.5985 \text{ eV [4] і } \alpha \approx 16 \cdot \pi \left(\frac{\hbar^2}{me^2} \right)^3 \text{ [5],}$$

можемо обчислити діаметр атома водню, який дорівнює 1.054 \AA . Знайдена величина дуже добре узгоджується з експериментальним значенням. Це дозволяє конкретизувати зміст поняття розмір атома – максимальна відстань, на яку можна розвести додатний і від'ємний заряди, не порушуючи цілісності атома.

Одержані результати дають змогу запропонувати механізм іонізації атома. При поляризації центри розподілу додатного і від'ємного зарядів розводяться так, що енергія, затрачена на поляризацію, запасється у вигляді власної енергії створюваного диполя. Коли плече диполя досягає діаметра атома d (додатний і від'ємний заряди розводяться на відстань розміру атома), настає іонізація.

Дипольну модель атома, який перебуває на порозі іонізації та в основному стаціонарному стані, показано на рис. 2.2. Між цими двома крайніми станами є багато проміжних збуджених станів атома.

Кожний збуджений стан характеризується певним значенням енергії i , відповідно, певним плечем диполя d_n (n – номер стаціонарного стану).

В атомній фізиці енергетичному рівню, який відповідає іонізації, часто приписують нульове значення енергії. Тоді енергія зв'язаних станів виявляється від'ємною. Залежно від обставин може бути вибрано й іншу точку нульової енергії. У ядерній фізиці нульову енергію зазвичай приписують основному стану ядра. Зауважимо, що вибір нульової точки умовний.

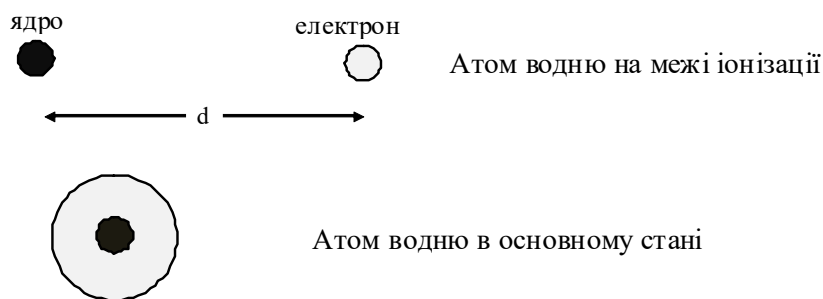


Рис. 2.2. Модель атома водню в основному та найвищому збудженому станах.

Випромінювання спостерігається при переходах між стаціонарними станами, тобто при зміні плеча диполя. Ось чому в електромагнітних переходах атомної фізики домінуючу роль повинні відігравати такі переходи, при яких випромінена хвиля має ті ж властивості симетрії, що і хвиля, випромінена електричним дипольним осцилятором [6]. Таку хвилю (чи фотон) називають електричною дипольною хвилею (або електричним дипольним фотоном). Можна довести, що така хвиля переносить момент імпульсу, який дорівнює \hbar .

Ізотропія фізичного простору означає, що у світі нема виділеного напрямку: властивості ізольованої системи не залежать від того, як вона орієнтована у просторі. З цієї ізотропії випливає, що вектор моменту імпульсу ізольованої системи зберігається. Тому, якщо атом випромінює електричний дипольний фотон, то момент імпульсу атома до випромінювання повинен дорівнювати моменту імпульсу атома після випромінювання плюс момент імпульсу дипольного фотона. Цей закон збереження визначає правило відбору,

оскільки у кожному стаціонарному стані електрон має певний момент імпульсу. Зі сказаного безпосередньо випливає, що всі правила відбору, які керують електромагнітними переходами, можуть бути одержані із загального принципу збереження властивості просторової симетрії системи. Отже, атом, випромінюючи фотон, не може перейти з одного сферично симетричного стану до іншого.

Міркуємо так. До випромінювання фотона атом перебував у сферично симетричному стані, властивості якого не залежали від напрямку у просторі. Після випромінювання фотона система також повинна залишатися у сферично симетричному стані. До випромінювання фотона у просторі не було виділеного напрямку, і цей напрямок не може виникнути внаслідок випромінювання.

Ці висновки базуються на збереженні властивостей просторової симетрії. Якщо кінцевий стан атома сферично симетричний, то і випромінена електромагнітна хвиля має бути сферично симетричною: її властивості не можуть залежати від просторового кута. Але таких електромагнітних хвиль не існує, звідки випливає, що передбачуваний перехід неможливий. Очевидно, що електромагнітна хвиля від електричного (або магнітного) дипольного переходу не може бути сферично симетричною: адже сам електричний або магнітний диполі задають певний напрямок. Неможливі також ніякі інші сферично симетричні мультипольні хвилі. Справді, у даний момент часу і в даній точці простору електричне поле визначає напрямок, перпендикулярний до радіус-вектора. Електричне поле у цій точці простору і в цей момент часу не може залишатися незмінним, якщо вся конфігурація поля буде повернута навколо радіус-вектора. Отже, поле не може мати властивості сферичної симетрії.

Перехід, заборонений правилами відбору для дипольного випромінювання, може бути дозволеною для квадрупольного переходу або для переходу вищої мультипольності. Стосовно до борівської моделі атома водню сферично симетричний стан характеризується нульовим середнім значенням дипольного моменту. Заборона таких переходів може трактуватися як наслідок того, що в результаті переходів не змінюється дипольний момент (середнє значення) атома.

Таким чином, запропонована модель атома природно пояснює стаціонарні стани. При цьому перший постулат Бора, а отже стабільність атомів, можна обґрунтувати: перебуваючи у стаціонарному стані, електрон не випромінює енергії, оскільки рух

електрона не спричиняє зміни величини дипольного моменту. Це пояснення не передбачає детальної наочної картини формування диполя. У нас є сумніви чи вона може бути побудована раніше, ніж буде з'ясовано деталі механізму квантових переходів.

У квантовій фізиці цей механізм передається терміном “стрибок”, який, однак, ми не вважаємо досить вдалим. Вислів “система здійснює стрибок з одного стану в інший” небезпечний тим, що створює ілюзію несподіваності й миттєвості процесу. Подана цим терміном наочна картина може призвести до дуже серйозних помилок. На нашу думку, буквально розуміння терміну “стрибок” знайшло своє відображення в інтерпретації фізичного змісту співвідношення невизначеності Гейзенберга ($\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$). З іншого боку, навряд чи можна узгодити “стрибок” з фундаментальним у квантовій механіці принципом суперпозиції. Адже фізично, будучи розміщеним в одній точці, електрон (з різною ймовірністю) може одночасно перебувати у всіх можливих квантових станах. Причому не можна сказати, у якому стані перебуває електрон у цей момент часу. Тоді виникає запитання, а що ж таке “стрибок”? Якщо невідомо, де ми знаходимося, то як узнати, що стан змінився? Тому перехід не можна вважати миттєвим процесом, бо для його здійснення системі потрібен певний час. Цей час визначає частоту випроміненого фотона. Розуміння цього факту дає змогу дати фізичне обґрунтування співвідношення невизначеності Гейзенберга, до якого ми повернемося згодом (див. 2.2).

2.1.4. Атомні спектри водню

Найпростіша система електричних зарядів протилежного знака – атом водню, який може змінити свою внутрішню енергію лише внаслідок зміни відстані між зарядами. А оскільки зміна відстані в такій системі може трактуватися як зміна величини дипольного моменту, то напрошується очевидний висновок: енергія збуджених станів атома водню не тільки може, але й повинна трактуватися як власна енергія диполя. Враховуючи вираз для власної енергії диполя та умови квантування, енергію стаціонарних станів атома водню можна обчислити за формулою:

$$E_n = \frac{1}{2 \cdot \alpha \cdot \varepsilon_0} \cdot \left(e \cdot \frac{d}{n} \right)^2 = \frac{e \cdot V_i}{n^2}$$

Останню частину рівняння одержано з урахуванням зв'язку d і α із енергією іонізації атома. Одержані результати дозволяють стверджувати, що наведена вище умова ($d_n = d/n$) може трактуватися як умова квантування: рух електронів і протонів у атомі здійснюється так, що відповідний дипольний момент атома змінюється дискретно.

Користуючись виразом для E_n , спектральні серії випромінювання атома водню можна подати у вигляді:

$$\frac{1}{\lambda} = \gamma \cdot \frac{d^2}{\alpha} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right),$$

де

$$\gamma = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{e^2}{\hbar \cdot c},$$

α – стала тонкої структури (квадрат елементарного заряду в природних одиницях); $R = \gamma \frac{d^2}{\alpha}$ називається сталою Рідберга.

Зрозуміло, що R є такою ж характеристикою атома водню, як і його розмір чи поляризаційність, а отже, є сталою лише для атома водню. Спроби подати терми інших атомів через цю “константу” навряд чи можна вважати обґрунтованими. Не дивно, що такі спроби не дали позитивних результатів для жодних атомів. Навіть для так званих водневоподібних атомів потребувалася пригонка енергії кожного рівня для одержання збігу із результатами експерименту.

Характеризуючи атом у збудженому стані векторною величиною (дипольним моментом), не можна не сказати про його орієнтацію. Однак найбільше, що можна зробити при цьому, – висунути обґрунтоване припущення про таку можливість. Беручи до уваги ізотропність простору і відсутність виділеного напрямку (створеного електричним чи магнітним полем...), логічно припустити, що дипольний момент може бути орієнтований як завгодно. Кожна його орієнтація є рівно ймовірна. Для надання йому певної орієнтації треба якимось способом виділити певний напрямок у просторі.

Запропонована модель атома може бути досить просто перевірена експериментально, якщо буде встановлено, що у стані E_n система має дипольний момент, який дорівнює d_n . Найбільш зручним і найбільш точним методом перевірки слід вважати фотостимульований ефект Кера або електрооптичний ефект.

Висновки

1. Пояснення закономірностей атомних спектрів було знайдено тільки завдяки врахуванню цілком очевидного факту: надлишкова енергія, яку випромінює чи поглинає атом, може бути лише енергією системи зарядів, з яких він складається. Вважаючи ядро точковим зарядом, тобто не враховуючи розподілу додатного заряду, зразу ж приходимо до найпростішої системи зарядів протилежного знаку – диполя. А звідси – до найпростішої моделі атома, яка відповідає моделі Резерфорда, тобто дипольної моделі атома.
2. Цілком очевидно, що є і складніші системи зарядів: квадрупольна, октупольна і т. д. Із кожною з них може бути пов'язана надлишкова енергія. А отже можливі й інші моделі атома – квадрупольна, октупольна тощо. Якщо у випромінюванні атома буде виявлено електромагнітну хвилю, яка має ті ж властивості симетрії, що і хвиля, випромінена електричним квадрупольним (октупольним...) осцилятором, зразу ж стає очевидною необхідність розширення списку можливих моделей атома – квадрупольна, октупольна... Ці n-польні моделі атома можуть бути використані для пояснення тонких деталей спектрів складних атомів і особливо молекул. Іншими словами, будь-яка можлива система зарядів може досліджуватися як цілком прийнятна модель атома.
3. Визначено зміст поняття розмір атома – це максимальна відстань, на яку можна розвести додатні і від'ємні заряди атома, не порушуючи його цілісності.
4. Встановлено зв'язок між характеристиками атома – енергією іонізації, поляризаційністю – та його розміром.
5. Поглинання (випромінювання) атома пов'язане з перерозподілом електронної густини так, що плече утвореного диполя змінюється дискретно, а його власна енергія дорівнює енергії відповідного стаціонарного стану.

2.2. Борівська модель атома гелію

Прийнято вважати, що модель атома Бора має дуже багато недоліків. Одним із них і, можливо, найголовнішим, є неможливість застосування теорії Бора до більш складних атомів. Її застосування для пояснення спектру навіть такого дуже простого атома як атом гелію, призводило до повного фіаско. Усі спроби зрозуміти основи

періодичної системи в рамках моделі Бора не мали успіху. З цього зроблено висновок, що модель Бора застосовна лише до одноелектронної системи. З іншого боку, точний розв'язок рівняння Шредінгера одержано лише для атома водню, для якого і теорія Бора дозволяє отримати надійні результати.

Аналітичного розв'язку рівняння Шредінгера для атома гелію ніхто не знає, хоча й розв'язки для нижчих енергетичних станів були одержані числовими методами. Коли електронів 3, 4 чи 5, то безнадійно пробувати знайти точні розв'язки. Тому було б передчасно стверджувати, що квантова механіка до кінця пояснила періодичну таблицю. Та все ж можна сказати, що навіть з допомогою достатньо сумнівних наближень (і деякої наступної правки) вдалося, принаймні якісно, зрозуміти хімічні властивості елементів, які визначають їх розміщення в періодичній таблиці.

До цього часу всі спроби побудувати модель атома гелію в рамках теорії Бора закінчувалися невдало. Обчислення енергетичного спектру атома гелію в рамках цієї теорії натикаються на певні складнощі, які визнані принциповими. Незважаючи на загальноновизнану неможливість обчислення енергетичного спектру багатоелектронних атомів на ґрунті елементарної квантової теорії Бора, все ж спробуємо знайти класичний аналог квантовомеханічного підходу. Наша впевненість у можливості застосування моделі Бора (звичайно, з деякими застереженнями) для обчислення енергетичного спектру багатоелектронних атомів базується на:

1. Основному постулаті квантової механіки: якщо деяка система із ядер і електронів перебуває у стані, який описується хвильовою функцією Ψ , то деяка фізична величина – деяка властивість L , яка може бути приписана системі в цьому стані, виражається інтегралом:

$$\langle L \rangle = \int \Psi^* \hat{L} \Psi dV,$$

де \hat{L} – оператор, зіставний у квантовій механіці з фізичною величиною L , а інтегрування ведеться по всій області зміни аргументів хвильової функції. Усі фізичні величини, які можуть бути обчислені із застосуванням хвильової функції, мають зміст середніх значень.

2. Теоремі П. Еренфеста [7]: квантовомеханічні середні значення змінних задовольняють ті ж рівняння руху, що і відповідні класичні змінні. Доведення теореми Еренфеста можна знайти у [8].

Прийнятий у квантовій механіці спосіб усереднення фізично спостережуваних величин, звичайно, не є чимось надзвичайним і вже дуже давно використовується при обробці цілком класичних результатів експерименту. У класичній фізиці цей метод відомий як теорія похибок. Застосувавши аналогічний метод усереднення при теоретичному опису процесів мікросвіту, ми сподіваємося на успіх класичного підходу у поясненні властивостей складніших атомів і молекул.

Побудова борівської моделі атома гелію корисна як у методичному, так і суто науковому аспектах. З одного боку, буде з'ясовано непринциповий характер проблем, які виникають при обчисленні енергетичного спектру складних атомів, а з другого – квантовомеханічна картина буде доповнена наочною класичною моделлю. Це дозволить подолати проблеми, на які звертали увагу Вігнер і Зейтц: “Якщо б існувала така обчислювальна машина, яка була спроможна розв'язати рівняння Шредінгера для кожного металу і одержати таким чином фізичні величини, які нас цікавлять, такі, як енергія зв'язку, стала ґратки й аналогічні параметри, то все ж не зрозуміло, чи багато ми цим досягли б. Імовірно, одержані результати збіглися б із експериментально визначеними величинами, і нічого особливо нового з таких розрахунків ми б не почерпнули. Було б доцільніше мати реальну картину поведінки хвильових функцій, а також простий опис суті факторів, що визначають зв'язок і різницю властивостей від металу до металу” [9].

Найпростішим після атома водню є іон гелію He^+ . Навколо ядра, заряд якого $Z=2$, обертається один електрон. Рівні енергії стаціонарних станів електрона в іоні гелію для випадку кругових орбіт визначаються рівнянням:

$$E_n = -m \cdot Z^2 \cdot q^4 / 2 \hbar^2 \cdot n^2,$$

де $q = e / (4\pi\epsilon_0)^{1/2}$. Відповідно до постулатів Бора випромінювання спостерігається при переході електрона з однієї стаціонарної орбіти на іншу.

2.2.1. Основний стан атома гелію

В атомі гелію навколо ядра обертаються два електрони. Обидва вони перебувають в основному стані $1s$ і характеризуються одними і тими ж квантовими числами (спін не беремо до уваги), тобто

основний стан ($1s$) атома гелію двократно вироджений. Якщо виходити з моделі Бора, то однакова енергія електронів передбачає, зокрема, еквівалентність електронних орбіт: радіуси орбіт і швидкості електронів на них однакові. Маючи однойменний заряд, електрони повинні б розміщуватися на протилежних боках однієї і тієї ж орбіти (щоб зменшити сили відштовхування між ними).

Борівська модель атома гелію передбачає, що обидва електрони обертаються навколо ядра по орбіті радіуса r , у будь-який момент часу розміщуються на протилежних боках орбіти і їх швидкості однакові за величиною і протилежні за напрямком. (рис. 2.3). Оскільки у будь-який момент часу струм, створений орбітальним рухом електронів, дорівнює нулю, результуючий магнітний момент також становить нуль. Отже, модель Бора передбачає, що результуючий магнітний момент атома гелію в основному стані дорівнює нулю.

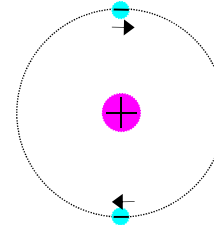


Рис. 2.3 Основний стан атома гелію (стрілками показано напрямок обертання електронів на орбіті).

Для визначення радіуса орбіти і енергії основного стану запишемо умову рівноваги електрона на орбіті:

$$Ze^2/r^2 - e^2/(2r)^2 = mv^2/r.$$

Використовуючи умову квантування електронних орбіт Бора: $m \cdot v \cdot r = n \cdot \hbar$, знайдемо її радіус:

$$r = (n \cdot \hbar)^2 / \{me^2 \cdot (Z - 1/4)\}.$$

Потенціальна, кінетична і повна енергії системи дорівнюють:

$$U = -2Ze^2/r + e^2/2r, T = -U/2, E = U + T.$$

Повна енергія системи залежить від єдиного параметра – квантового числа n . Однак ця залежність монотонна. Вона не має особливих точок. Тому значення енергії не може бути обчислене доти, доки не задано значення цього параметру. Взв'язавши за n найменше ціле число $n = 1$, Бор одержав правильні значення енергії основного стану атома водню. Це, однак, не означає, що $n = 1$ дозволить одержати правильні значення енергії основного стану атома гелію.

Якісна картина того, що значення квантового числа n для складніших атомів повинно бути змінене, цілком очевидна. Адаже додаткова сила, яка діє між електронами завдяки наявності у них зарядів, змінить умову рівноваги зарядів на орбіті. Для її відновлення доведеться або зменшити швидкість електрона на орбіті, або збільшити радіус орбіти, тобто змінити величину добутку $m \cdot v \cdot r$, який уже може і не дорівнювати цілому числу (в одиницях \hbar). Для основного стану атома гелію така корекція не дуже значна, але все ж потрібна. Наприклад, для $n=1$ обчислене значення енергії основного стану атома гелію дорівнює $E = -83.5219$ eV, яке (не дуже істотно) відрізняється від енергії двократної іонізації $E = 79.0056$ eV [4]. Можна одержати правильні значення енергії, якщо змінити ефективний заряд $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$ при $\sigma > 1/4$.

Отже, запропонована модель основного стану атома гелію досить близька до істинної. Зрозуміло, що змінюючи n , можна отримати будь-яке значення енергії. Зокрема, при $n=1.028185$ повна енергія точно збігається з експериментальним значенням енергії основного стану атома гелію -79.0056 eV [2, 4].

Обчислений радіус електронної орбіти атома гелію дорівнює 0.318962 Å. Зауважимо, що орієнтація електронної орбіти атома гелію у просторі не тільки нічим не зафіксована, але навіть не може бути зафіксована, оскільки атом має нульовий магнітний момент. Тому орбіта може мати довільну орієнтацію у просторі, що дає змогу уявити атом гелію у вигляді сфери радіуса 0.318962 Å. Це найменший розмір серед усіх відомих атомів періодичної системи. Завдяки найменшим розмірам гелій (газ або рідина) проявляє специфічні властивості, як: надплинність у рідкому стані [10] чи надпроникність у газоподібному. Вже давно газоподібний гелій застосовують для виявлення негерметичності вакуумних систем [11].

Цікаво порівняти обчислене значення радіуса електронної орбіти зовнішнього (валентного) електрона з обчисленим на основі квантової теорії середнім значенням відстані валентного електрона від ядра, наведеним у довіднику [12]. Розходження дуже значне: так, радіус електронної орбіти валентного електрона 0.318962 Å, а середнє квантовомеханічне значення відстані валентного електрона до ядра 0.489456 Å. Зрозуміло, що правильним є лише одне з них. Котре саме?

Для відповіді на це запитання можна використати достатньо надійний спосіб оцінювання. Зокрема, маючи середнє значення відстані електрона від ядра, можемо обчислити середнє значення

потенціальної енергії валентного електрона -29.34 eV ($-Zq^2/\langle r \rangle$). Використовуючи теорему віріала ($T = -U/2$), можемо обчислити повну енергію, яка принаймні не повинна бути меншою за потенціал іонізації. Більш того, відповідно до квантовомеханічних уявлень, два електрони атома гелію перебувають в $1s$ -стані, а їх спіни вишиковуються назустріч один одному, внаслідок чого результуючий магнітний момент атома дорівнює нулю. Причому $1s$ -стани двократно вироджені, тобто обидва електрони мають однакову енергію, а їх хвильові функції сферично симетричні. Потенціальна енергія взаємодії електронів з ядром $U = -2Zq^2/\langle r \rangle$. Відштовхування між електронами буде мінімальним тоді, коли вони розташовуються на найбільшій відстані один щодо іншого, тобто на відстані $2\langle r \rangle$. Врахувавши відштовхування між електронами, обчислимо потенціальну енергію атома гелію: $U = -2Zq^2/\langle r \rangle + q^2/2\langle r \rangle$. Застосовуючи теорему віріала, знайдемо і кінетичну енергію електронів: $T = -U/2$, а отже і повну: $E = U + T$.

Якщо взяти квантовомеханічне середнє значення відстані валентного електрона до ядра, то обчислене значення повної енергії атома гелію надто відрізняється від експериментального значення енергії основного стану. Наведені обчислення доводять, що один із висновків квантовомеханічної теорії атома гелію хибний: або неправильне твердження про виродженість основного стану атома, або неправильне середнє значення відстані “валентного” електрона до ядра.

Можна зробити і деякі інші порівняння. Зокрема, подвоєне значення радіуса атома (у квантовій механіці – це середнє значення відстані валентного електрона до ядра) повинно мало відрізнятися від міжатомної відстані у молекулі. Шкода, що для молекули He_2 таке порівняння не дозволяє зробити ніякого вибору. Оскільки енергія зв'язку молекули He_2 в основному стані дорівнює 0.00090 eV [13, 14], а відстань між ядрами 2.97 Å, то в цьому конкретному випадку такий спосіб оцінювання слід визнати не дуже вдалим, оскільки міжатомна відстань у молекулі значно більша і від радіуса електронної орбіти, і від середньої відстані електрона до ядра.

Зробивши порівняння середнього значення відстані валентного електрона до ядра з міжатомною відстанню в молекулі d для інших атомів, можемо стверджувати, що квантовомеханічне середнє значення сильно завищене для одних атомів і значно занижене для інших. Так, для першого періоду періодичної системи елементів це

розходження максимальне для атома Li ($\langle r \rangle = 2.045472 \text{ \AA}$ [12], а $d(\text{Li}_2) = 2.6729 \text{ \AA}$ [13, 14]), але зі збільшенням порядкового номера елемента в періодичній системі воно зменшується. Для атома F відхилення d від $2\langle r \rangle$ має вже протилежний знак ($\langle r \rangle = 0.57288 \text{ \AA}$ [12], $d(\text{F}_2) = 1.41193 \text{ \AA}$ [13, 14]). Отже, і таке порівняння не на користь квантовомеханічним розрахункам. У молекулі Li_2 розходження ще можна пояснити перекриттям хвильових функцій. А що в молекулі F_2 ?

До недоліків класичного розрахунку можна віднести лише один: необхідність корекції квантового числа n або ефективного заряду. Хоча така корекція і має якісне обґрунтування, однак у кількісному відношенні абсолютно незадовільна, оскільки не знайдено жодних фізичних основ для вибору конкретного значення квантового числа n або ефективного заряду. Цей вибір може бути зроблено лише за наявності відповідних експериментальних даних.

Справді, квантове число n у рівнянні: $m \cdot v \cdot r = n \cdot \hbar$ визначає v при заданому r . Можна показати, що квантове число n визначає магнітний момент (у магнетонах Бора) [15]. Оскільки запропонована модель передбачає нульовий магнітний момент атома в основному стані (на підставі закону Ампера), тому числове значення квантового числа n неістотне. Якщо ж швидкість електрона задана, то числове значення n визначає r (потенціальну енергію системи). Але потенціальна енергія може бути визначена лише з точністю до константи. Отже, вибираючи конкретне значення n , ми зміщуємо початок відліку для потенціальної енергії. Нарешті, згідно з теоремою віріала, кінетична енергія системи дорівнює половині потенціальної і має протилежний знак. Задаючи одну з них (тобто v або r), ми автоматично задаємо і другу. Зауважимо, що умова рівноваги електрона на орбіті – це лише записана в іншому вигляді теорема віріала.

З усього сказаного можемо зробити висновок, що значення квантового числа n до цього часу не знайшли ніякого фізичного обґрунтування ні в теорії Бора, ні у квантовій механіці. Однак у квантовій механіці відсутність чіткої фізичної картини добре замаскована. Вводячи хвильову функцію, яка включає майже необмежений набір підгінних параметрів (фізичний зміст їх, звичайно, не обговорюється не тільки в кількісному відношенні, але навіть у якісному), завжди можна отримати потрібну цифру (для енергії стану, ймовірності переходу і т. д.).

Таким чином, теорія Бора дає можливість отримати енергію основного стану атома гелію з будь-якою наперед заданою точністю,

спирається на бездоганну фізичну модель, яку можна зробити статичною. Зауважимо, що запропонована модель атома гелію (рис. 2.3) дозволяє вибрати систему координат (зв'язану з рухомими електронами), у якій усі заряди будуть нерухомими. Тому задача фактично стає статичною і ніякі квантові ефекти не можуть вплинути на одержані результати. Єдиний недолік наведеного обчислення полягає у дещо довільному виборі квантового числа n або ефективного заряду.

Слід зауважити, що потреба в корекції квантового числа n може бути лише одним зі способів урахування того, що зображена на рис. 2.3 модель атома гелію є абстрагованою від будь-яких зовнішніх впливів. Під час проведення вимірювань енергії основного стану досліджувана система не ізольована як від внутрішніх, так і від зовнішніх впливів (взаємодія з фотонами різних енергій, зіткнення атомів газу між собою та зі стінками посудини і т. д.). Вплив цих зовнішніх факторів може спотворити ідеальну картину. Звичайно, не можна описати всіх можливих спотворень. На рис. 2.4 наведено два із них.

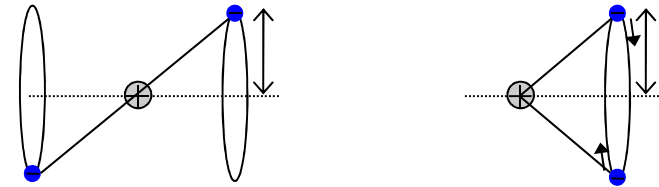


Рис. 2.4. Модель атома гелію в основному стані. Зміщення електронів і ядер може бути викликано зовнішнім впливом.

При зіткненні атомів між собою або внаслідок впливу інших зовнішніх факторів заряди зміщуються зі своїх рівноважних положень. При цьому виникає сила, яка намагається відновити рівновагу в системі. Результуючий вплив обох факторів може призвести до того, що в середньому можна спостерігати статистичне відхилення зарядів від своїх рівноважних положень. Проаналізувавши наведені на рис. 2.4 моделі, можемо отримати рівняння для радіусів електронних орбіт:

$$r = n^2 \hbar^2 / m' q^2 \sin^3 \alpha (Z - 1/4);$$

$$r = n^2 \hbar^2 / m^* q^2 (Z \sin^3 \alpha - 1/4).$$

Оскільки $\sin \alpha < 1$, радіус електронної орбіти буде збільшуватися. Варіюючи значення кута, можна отримати радіус електронної орбіти такий, що обчислене значення енергії основного стану атома гелію дорівнюватиме експериментальному без необхідної корекції квантового числа n .

Сподіватися на те, що можна описати всі фактори і таким чином одержати збіг обчислених значень з експериментальними без будь-якої правки, очевидно, не доводиться. Невідомо також, яка користь від таких вправ. Зрозуміло, що деяка корекція ідеальних моделей для того, щоб зробити їх ближчими до реальної картини, усе ж буде потрібна. До речі, така корекція досить легко здійснюється. Записані вище співвідношення для визначення r містять $Z_{\text{eff}} = \sin^3 \alpha (Z - 1/4)$ або $Z_{\text{eff}} = Z \sin^3 \alpha - 1/4$, які можна трактувати як ефективний заряд атомного ядра. Ефективний заряд виникає внаслідок екранування ядра іншим електроном (для складніших ядер – іншими електронами). Термін екранування тут вживається в тому значенні, що сила, з якою ядро притягує кожний електрон, зменшується на величину сили відштовхування між ними. Результируючу силу завжди можна записати як результат взаємодії з ядром, яке має деякий ефективний заряд. Записуючи заряд ядра як $Z - \sigma$ і вважаючи σ варіаційним параметром, можемо компенсувати будь-які зовнішні фактори, які впливають на результати вимірювання. До цього питання ми повернемося після розгляду збуджених станів атома гелію.

З усього сказаного можемо зробити такий висновок: недоліки класичної теорії атомних спектрів пояснюються не особливими (хвильовими) властивостями мікрочастинок, а відсутністю варіаційного параметра, що дозволив би урахувати вплив як зовнішніх, так і внутрішніх факторів, які спотворюють ідеальну модель атома.

2.2.2. Збуджені стани атома гелію

Пристаючи до обговорення збуджених станів атома гелію, зробимо кілька важливих, хоча й очевидних зауважень.

1. Не обговорюватимемо детально механізм збудження, хоча це і дуже важливе питання, оскільки він дозволяє змалювати модель збудженого стану і полегшити обчислення.

2. Незалежно від того, чи передається енергія збудження одному електрону чи розподіляється між ними обома, у збудженому атомі змінюються взаємне розташування і швидкості обох зарядів у результаті встановлення динамічної рівноваги внаслідок взаємодії зарядів атома.
3. Енергія збудженого стану (як і основного) це енергія взаємодії всіх зарядів, які утворюють систему, плюс кінетична енергія рухомих зарядів. Рівновага в системі забезпечується сторонніми силами (у нашому випадку це відцентрові сили).
4. Вважатимемо, що реальний рух системи зарядів збудженого атома можна замінити рухом по колу, радіус якого дорівнює середньому значенню відстані заряду до ядра, а швидкість – середньому значенню його швидкості.
5. У будь-який момент часу електрони розташовані один від одного на максимально можливій відстані, яка, проте, може не дорівнювати сумі радіусів електронних орбіт.
6. Нехтуємо магнітною взаємодією і рухом ядра.

Складність обчислення енергетичного спектру багатоелектронних атомів полягає у тому, що доводиться обчислювати потенціальну енергію взаємодії електронів, точне розташування яких невідоме. Тут, однак, не йдеться про невизначеність за Гейзенбергом, а скоріше про обмеженість тих підходів, які до цього часу випробовувалися для розв'язування таких задач. Досі нікому не вдавалося хоча б описати задовільний алгоритм для визначення розташування кожного електрона у будь-який момент часу. Однак така інформація нам не потрібна. Нас цікавить не їх розташування, а лише середнє значення відстані між електронами за час одного оберту електрона навколо ядра, тобто за час, достатній для ідентифікації моделі Бора. А це зробити не так уже і складно.

Суть запропонованого підходу полягає в наступному. Одержані для одновалентного іона гелію енергетичні рівні заповнюються електроном, починаючи з найнижчого. Рівняння, які описують рух кожного електрона, мають враховувати взаємодію між ними. Ці рівняння можна записати так:

$$Zq^2/r_1^2 - q^2/\langle r_{12} \rangle^2 = mv_1^2/r_1,$$

$$Zq^2/r_2^2 - q^2/\langle r_{12} \rangle^2 = mv_2^2/r_2,$$

де $\langle r_{12} \rangle$ – середнє значення відстані між електронами, яке обчислюється за проміжок часу, протягом якого зовнішній електрон

(тобто електрон, період обертання якого навколо ядра більший) здійснює один повний оберт навколо ядра, рухаючись по коловій орбіті радіуса r_n , зі швидкістю v_n . Ці рівняння слід доповнити умовами квантування, які встановлюють зв'язок між швидкостями електронів на орбітах та їх радіусом: $m \cdot v_1 \cdot r_1 = n_1 \cdot \hbar$; $\Rightarrow v_1 = n_1 \cdot \hbar / m \cdot r_1$.

$$m \cdot v_2 \cdot r_2 = n_2 \cdot \hbar; \Rightarrow v_2 = n_2 \cdot \hbar / m \cdot r_2.$$

Після підстановки знайденого з умови квантування значення v_n одержимо систему рівнянь, яка описує рух кожного електрона:

$$Zq^2/r_1^2 - q^2/\langle r_{12} \rangle^2 = n_1^2 \cdot \hbar^2 / m \cdot r_1^3,$$

$$Zq^2/r_2^2 - q^2/\langle r_{12} \rangle^2 = n_2^2 \cdot \hbar^2 / m \cdot r_2^3.$$

Розв'язуючи наведену систему рівнянь, можемо знайти невідомі параметри (v_n і r_n), а отже, і обчислити енергетичні рівні електронів у атомі.

Оскільки $\langle r_{12} \rangle$ залежить від невідомих величин r_n , то система рівнянь є трансцендентною. Для розв'язування цієї системи можна застосувати добре відомий метод послідовних наближень. У нульовому наближенні розв'язуємо рівняння для одного єдиного електрона. Ці розв'язки нам уже відомі:

$$v_n = Zq^2/\hbar n; \quad r_n = n^2 \cdot \hbar^2 / m \cdot Z \cdot q^2.$$

Перший збуджений енергетичний стан атома гелію обчислимо так. Розташуємо другий електрон на енергетичному рівні $n = 2$ (нульове наближення). Використовуючи знайдені параметри (v_n і r_n), обчислимо середнє значення відстані між електронами $\langle r_{12} \rangle$. Після цього із системи рівнянь можна визначити значення r_n у наступному, першому наближенні. Визначаючи за допомогою нових r_n значення $\langle r_{12} \rangle$ у першому наближенні, можна, розв'язавши систему, визначити r_n у другому наближенні і т.д. Якщо значення r_n , які використовувалися для визначення $\langle r_{12} \rangle$, будуть збігатися з тими, які одержуються внаслідок розв'язку системи, то можна вважати, що одержано самоузгоджений розв'язок. Ця процедура легко реалізується практично. Повторюючи описану процедуру для кожного збудженого стану, можемо обчислити енергетичний спектр атома гелію.

Вищеописаний алгоритм насправді є більш загальним, ніж було сказано. Фактично він дозволяє проводити обчислення енергетичного спектра і багатоелектронних атомів. При цьому середнє значення сили

взаємодії між електронами $q^2/\langle r_{lm} \rangle^2$ слід визначити за всіма електронами атома:

$$F_l = \sum_m \frac{q^2}{r_{lm}^2}$$

де F_l – це сила, яка діє на електрон l з боку решти електронів атома. Тобто багатоелектронна задача для складних атомів легко зводиться до одноелектронної. Цей метод добре відомий у квантовій механіці як метод самоузгодженого поля Хартрі-Фока. Така аналогія є переконливим аргументом на користь ефективності запропонованого методу і його результативності.

Стосовно до атома гелію загальна процедура може бути значно спрощена. Будемо вважати, що відштовхування між електронами призводить до того, що в кожний момент часу вони розміщуються на максимально можливій відстані, рухаючись по поверхні сфери радіуса r_n зі швидкістю v_n . А середнє значення відстані між електронами обчислимо за формулою $\langle r_{12} \rangle = \gamma(r_1 + r_2)$, де γ – параметр, який треба обчислити в ході наступної процедури послідовних наближень. При такому способі усереднення існує можливість одержати розв'язок в аналітичному вигляді.

Якщо середнє значення відстані між електронами обчислювати за формулою $\langle r_{12} \rangle = \gamma(r_1 + r_2)$, то система рівнянь, яка описує рух електронів, набуде вигляду:

$$Zq^2/r_1^2 + q^2/\gamma^2 \cdot (r_1 + r_2)^2 = n_1^2 \cdot \hbar^2 / m \cdot r_1^3,$$

$$Zq^2/r_2^2 - q^2/\gamma^2 \cdot (r_1 + r_2)^2 = n_2^2 \cdot \hbar^2 / m \cdot r_2^3.$$

Після ділення першого рівняння на друге і нескладних математичних перетворень система зводиться до кубічного рівняння для змінної $x = r_1/r_2$:

$$x^3 + \frac{Z\gamma^2}{Z\gamma^2 - 1} \cdot \left[2 - \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^2 \right] x^2 + \frac{Z\gamma^2}{Z\gamma^2 - 1} \cdot \left[1 - 2 \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^2 \right] x - \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^2 = 0$$

Позначимо коефіцієнти при степенях невідомої:

$$a = 1; b = \frac{Z\gamma^2}{Z\gamma^2 - 1} \cdot \left[2 - \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^2 \right],$$

$$c = \frac{Z\gamma^2}{Z\gamma^2 - 1} \cdot \left[1 - 2 \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^2 \right]; d = -\left(\frac{n_1}{n_2} \right)^2.$$

У нових позначеннях рівняння для невідомої x можна записати:

$$ax^3 + bx^2 + cx + d = 0.$$

Вводячи змінну y :

$$y = x + b/3a,$$

зведемо його до канонічної форми:

$$y^3 + 3py + 2q = 0,$$

де

$$2q = 2b^3/27a^3 - b \cdot c/3a^2 + d/a \quad \text{і} \quad 3p = c/a - b^2/3a^2.$$

Застосовуючи формули Кардана (чи інший відомий метод), знайдемо розв'язки [16]:

$$y_1 = u + v; y_2 = \varepsilon_1 u + \varepsilon_2 v; y_3 = \varepsilon_1 u - \varepsilon_2 v,$$

де

$$u = \{-q + (q^2 + p^3)^{1/2}\}^{1/3}; \quad v = \{-q - (q^2 + p^3)^{1/2}\}^{1/3},$$

а $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ – корені рівняння $x^2 + x + 1 = 0$:

$$\varepsilon_{12} = -1/2 \pm i 3^{1/2}/2.$$

Число розв'язків залежить від значень параметрів n_1, n_2 і γ . Якщо $p < 0$ і дискримінант $q^2 + p^3 \leq 0$, рівняння має три дійсних розв'язки; в іншому випадку дійсний корінь лише один, а два інших корені є комплексно спряженими.

Результати обчислення енергетичного спектру зведено у табл. 2.1. Там же наведено розміри борівських орбіт атомів та експериментальні значення рівнів енергії [12]. Щоб зберегти основні риси борівської моделі атома, умова квантування модифікувалася:

$$m \cdot v_1 r_1 = A n_1 \hbar, n_1 = 1;$$

$$m \cdot v_2 r_2 = B n_2 \hbar, n_2 = 1, 2, 3, \dots$$

Одержано такі значення невідомих параметрів: $A=1,422932$; $B=1,222209$; $\gamma=0,7248757$. Мінімальне значення енергії $E_{\min}=79,00561$ абсолютно точно збігається з експериментальним. Одержані результати показують, що, за винятком першого збудженого рівня, всі решта обчислюються з абсолютною точністю. Відхилення енергії першого збудженого рівня від експериментального значення

становить 0,11 еВ, що також можна вважати дуже добрим результатом.

Таблиця 2.1. Енергетичний спектр (ns-стани) і розміри борівських орбіт атома гелію

$R_1, \text{Å}$	$R_2, \text{Å}$	$E_{ns} - E_0, \text{eV}$ (розрахунок)	$E_{ns} - E_0, \text{eV}$ (експеримент)
0,2494256	0,3916411	0 (-79,00561)	0 (-79,00561)
0,2624273	1,577769	20,40509	20,516
0,2636097	3,551343	22,92917	22,92
0,2639742	6,314192	23,68513	23,67
0,2641353	9,866392	24,01	24,01
0,2642209	14,20796	24,1795	24,19

Таблиця 2.2. Енергетичний спектр (ns-стани) і розміри борівських орбіт атома гелію

n	$R_1, \text{Å}$	$R_2, \text{Å}$	$E_{ns} - E_0, \text{eV}$ (розрахунок)	$E_{ns} - E_0, \text{eV}$ (експеримент)
1	0,2355452	0,465615		
	0,2494256	0,3916411	0 (із табл. 1)	0(-79,0056)
	0,318962	0,318962		
2	0,2586514	2,203646	20,516	20,516
3	0,2620299	5,186191	22,95446	22,92
4	0,2630998	9,418033	23,69096	23,67
5	0,2635735	14,89983	24,01	24,01
6	0,2638244	21,63172	24,17713	24,19

З іншого боку, ще трохи модифікувавши умову квантування для валентного електрона, можна одержати енергетичний спектр атома гелію з абсолютною точністю. Модифікувавши умову квантування:

$$m \cdot v_2 r_2 = (B n_2 - \Delta) \hbar, n_2 = 1, 2, 3, \dots$$

можна обчислити значення енергії кожного стану в межах останньої значущої цифри експериментального значення. Результати обчислення наводимо у табл. 2.2.

Якщо вважати, що остання значуща цифра експериментального значення грубо відображає експериментальну похибку, можемо

стверджувати, що одержано абсолютний збіг з результатами експерименту. Змінюючи умову квантування для валентного електрона, ми, звичайно, змінимо й умову квантування для внутрішнього. Наведені у табл. 2.2 енергетичні рівні ns обчислено для таких значень параметрів: $A=1,460047$; $B=1,557999$; $\gamma=0,7865919$; $\Delta=-0,1797065$; $E_{\min}=-79,0056$.

2.2.3. Орто- і парагелій

Кожен стан атома гелію може бути реалізований фактично нескінченним числом способів. Серед цього розмаїття способів можна виділити дві принципово різні можливості: по-перше, обидва електрони характеризуються однаковими параметрами і їх рух строго узгоджений – вони мають однакові і протилежно спрямовані швидкості, завжди розміщені на відстані, яка дорівнює (точніше, наближається) сумі радіусів їх орбіт, і магнітний момент дорівнює нулю (табл. 2.3); по-друге, кожен електрон обертається на орбіті іншого радіуса, має різне значення швидкості як за величиною, так і за напрямком; рух цих електронів також взаємоузгоджений, але не цілком: швидкості їх не повністю антипаралельні, у результаті чого їх магнітний момент не дорівнює нулю (табл. 2.3).

Отже, енергетичні рівні в атомі гелію розпадаються на дві системи рівнів, які одержали назву парастанів та ортостанів відповідно. Кожному енергетичному рівню парастанів відповідають одні і ті ж параметри електронної орбіти (табл. 2.3). Серед численних способів реалізації кожного стану атома гелію є лише одна можливість реалізації парастану і практично необмежене число способів реалізації ортостанів. Для ортостанів у табл. 2.3. вказано межі зміни радіусів орбіт (мінімальне і максимальне значення радіусів орбіти для кожного електрона). Через еквівалентність електронів параметри електронних орбіт можна віднести до будь-якого електрона. Зауважимо також, що енергетичний стан, для якого один електрон розташований на орбіті мінімального радіуса, а другий – на орбіті нескінченно великого, хоча теоретично і допустимий, але ймовірність його практичного здійснення насправді дуже незначна. Помітну ймовірність практичного здійснення матимуть лише ті стани, для яких розмір орбіти зовнішнього електрона не дуже значно відрізняється від його мінімального значення.

Таблиця 2.3. Пара- та ортогелій

Парагелій			Ортогелій		
Енергія, eV	$R_1, \text{Å}$	$R_2, \text{Å}$	Енергія, eV	$R_1, \text{Å}$	$R_2, \text{Å}$
0	0,318962	0,318962	0	0,182264	∞
				0,318962	0,318962
20,516	0,43089	0,43089	19,820	0,2433	∞
				0,425775	0,425775
22,92	0,44936	0,44936	22,72	0,255836	∞
				0,447712	0,447712
23,67	0,4556	0,4556	23,59	0,259852	∞
				0,454741	0,454741
24,01	0,4582	0,4582	23,97	0,261646	∞
				0,457881	0,457881
24,19	0,4597	0,4597	24,17	0,2626	∞
				0,459551	0,459551

Рівні енергії парастанів одержуються лише одним способом, тому їх можна назвати синглетними. Рівні системи ортостанів одержуються необмеженим числом способів, тому їх можна назвати мультиплетними (у квантовомеханічній теорії їх називають триплетними).

У парастані спостерігається ідеальна взаємоузгодженість обертання електронів (у кожній точці орбіти і в кожний момент часу). Отже, у будь-який момент часу сумарний струм, викликаний орбітальним рухом електронів, дорівнює нулю, і відповідно, результуючий магнітний момент тотожно дорівнює нулю. Рівність магнітного моменту нулю є наслідком закону Ампера. Отже, теорія Бора дозволяє обґрунтувати відсутність магнітного моменту для системи з двома електронами.

В ортостані взаємоузгодження значно менше і зменшується при переході до високоезбуджених станів. Мірою узгодженості руху електронів в ортостані може слугувати величина магнітного моменту: чим більший магнітний момент атома, тим менша взаємна узгодженість руху електронів. Перехід системи із парастану в один із ортостанів, де взаємна узгодженість обертання гірша, менш ймовірний (у порівнянні зі зворотним переходом). Якщо атом гелію попаде у найнижчий збуджений парастан, то там він буде перебувати дуже

довго, оскільки для переходу в основний парастан треба синхронно змінити параметри орбіт обох електронів. Через великий час життя цього стану його називають метастабільним станом.

Отже, атоми гелію, які перебувають у синглетних і мультиплетних станах, можна вивчати як два різних атоми. Ті, які перебувають у синглетному стані, називають парагелієм, а ті, які перебувають у мультиплетному стані, – ортогелієм. Атоми парагелію не мають магнітного моменту і утворюють діамагнітний газ. Атоми ортогелію мають магнітний момент і утворюють парамагнітний газ.

2.2.4. Збуджені стани np

Енергетичні np -стани можна одержати, якщо змінити умови квантування для борівських орбіт. Наведені значення енергії для np -станів (табл. 2.4) одержано з використанням такої умови квантування для кожного електрона:

$$m^*v_1r_1 = A'n_1\hbar,$$

$$m^*v_2r_2 = B[n_2(n_2+1)]^{1/2}\hbar,$$

де $n_1 = 1, n_2 = 1, 2, 3, 4, \dots$; A і B - параметри. Середнє значення відстані між електронами, як і раніше, визначаємо з рівняння:

$$\langle r_{12} \rangle = \gamma(r_1 + r_2),$$

де γ – параметр.

Таблиця 2.4. Енергетичний спектр np -станів атома гелію та розміри електронних орбіт електронів

$R_1, \text{Å}$	$R_2, \text{Å}$	$E_{np} - E_0, \text{eV}$ (розрахунок)	$E_{np} - E_0, \text{eV}$ (експеримент)
0,2519014	0,383189	0	0
0,2638868	1,753999	21,21799	21,218
0,2643119	3,08213	23,08994	23,09
0,2644638	5,847141	23,74158	23,74
0,2645364	8,770797	24,0443	24,05
0,2645768	12,27918	24,21001	24,21

Таким чином, перша вдала спроба застосування моделі Бора для обчислення енергетичного спектру багатоелектронних атомів дає змогу зробити такі висновки:

1. Труднощі, які виникають при класичному розрахунку енергетичного спектру багатоелектронних атомів, не мають принципового характеру і можуть бути подолані, якщо для обчислення взаємодії між електронами використати метод самоузгодженого поля Хартрі-Фока, тобто застосувати увесь арсенал, напрацьований у рамках квантовомеханічного підходу.
2. Класичні розрахунки енергетичного спектру складних атомів дають можливість наповнити конкретним фізичним змістом таке поняття як розмір атома, причому одержані значення краще узгоджуються з дійсністю, ніж середні розміри атома (середня відстань валентного електрона до ядра), одержані внаслідок квантовомеханічних розрахунків.

2.3. Фундаментальні принципи квантової механіки

Звернемо увагу на енергетичний стан $1s$ атома гелію. У табл. 2.2 наведено три різні значення електронних орбіт, яким відповідає одне і те ж значення енергії. Звичайно, що наведені величини не вичерпують усіх можливих комбінацій параметрів електронних орбіт з таким самим значенням енергії. Цей факт виправдовує введення поняття енергетичний стан. Тобто правильно говорити про енергетичний стан, а не про електронну орбіту, оскільки одному і тому ж стану відповідає цілий набір електронних орбіт. Зауважимо однак, що поняття електронного стану, звичайно, не пов'язано з якоюсь невизначеністю (типу Гейзенберга), а зумовлено загальновідомим законом збереження енергії для замкнутих систем: сума кінетичної енергії складових плюс потенціальна енергія попарної взаємодії є величиною сталою. Зберігається лише повна енергія системи. Завдяки взаємодії енергія складових може змінюватися в широких межах. Змінивши розміщення лише одного заряду системи, ми змушені змінити і розміщення всіх інших, якщо енергія системи має залишитися незмінною. Аналогічно можна одержати інші можливі електронні орбіти для збуджених станів атома гелію.

Таким чином, уведене у квантовій механіці поняття стану знайшло своє логічне пояснення лише в рамках борівської моделі атома. Зауважимо лише, що у випадку атома водню (якщо ядро вважати нерухомим) кожен стан може реалізуватися лише єдиним

способом, оскільки розміщення зарядів визначається одним електроном. Для атома вже з двома електронами (і більше) у кожному квантовому стані, з певним значенням енергії, розміщення одного електрона точно визначає розміщення іншого. Для складніших атомів у будь-якому стані розміщення одного електрона визначається розміщенням усіх інших, а число можливих комбінацій визначає число способів реалізації кожного стану.

Для будь-якого енергетичного стану можна виділити ділянку сферичного шару простору, який лежить у межах від деякої мінімальної відстані від ядра до нескінченності (оскільки потенціальна енергія дорівнює нулю лише тоді, коли заряди розведені на нескінченну відстань). Тобто існує деяка мінімальна відстань, на яку може наблизитися електрон до ядра, коли система перебуває у певному квантовому стані. У табл. 2.5 наведено числові значення мінімальної відстані електрона до ядра, максимальне значення імпульсу електрона на орбіті та їх добуток.

Таблиця 2.5. Мінімальні розміри електронних орбіт атома гелію в стані ns , максимальне значення імпульсу та їх добуток

$R_n, \text{Å}$	$p_n, 10^{-24} \text{ кг/м·с}$	$p_n R_n, 10^{-34} \text{ Дж·с}$
0,182264	4,802312	0,875287
0,246195	4,130415	1,017671
0,256748	4,046198	1,038853
0,260228	4,01953	1,045869
0,261837	4,006687	1,049097
0,262696	4,000125	1,050818

Число можливих способів реалізації кожного квантового стану визначається дискретністю простору або числом його дискретних точок, які знаходяться в інтервалі від мінімального значення R_n до нескінченності. Причому лише в одному випадку (серед нескінченно можливого числа рівноцінних способів реалізації основного стану) основний стан атома гелію буде виродженим, а обидва електрони мають однакове значення енергії. Далеко не всі можливі способи реалізації основного стану є рівно ймовірними. Найчастіше буде проявлятися стан, для якого рух електронів взаємоузгоджений. Інші способи реалізації квантового стану набагато менш ймовірні.

Оскільки енергія певного стану є фіксованою, а способів його реалізації безмежно багато, то щодо конкретного електрона можна говорити про невизначеність його енергії. Насправді ж енергія системи зберігається, але її розподіл між складовими системи (наприклад, між електронами атома) може змінюватися. Так, для атома гелію вся енергія деякого стану може визначатися енергією взаємодії одного електрона системи з ядром плюс кінетична енергія цього електрона. При цьому другий електрон розташований нескінченно далеко від ядра (його кінетична і потенціальна енергії дорівнюють нулю). Можливий також розподіл енергії між складовими системи у будь-якій пропорції, але повна енергія системи завжди зберігається. Якщо розглядати кожний електрон окремо, то, дійсно, можна говорити про невизначеність його енергії.

Наприклад, в основному стані атома гелію максимальна невизначеність енергії кожного електрона теоретично дорівнює енергії основного стану. Але нема законних фізичних підстав для розширення верхньої межі настільки, щоб виконувалося співвідношення Гейзенберга для будь-яких Δt і ΔE :

$$\Delta t \Delta E \geq \hbar.$$

Користуючись співвідношенням Гейзенберга ($\Delta t \Delta E = \hbar$), оцінимо Δt , вважаючи, що ΔE дорівнює енергії основного стану (79,056 eV): $\Delta t = 8,3 \cdot 10^{-18}$ с. Використовуючи значення R_1 (табл. 2.5), визначимо період обертання електрона навколо ядра:

$$\tau_1 = 2 \cdot \pi \cdot R_1 / v_1 = 2 \cdot \pi \cdot m \cdot R_1^2 / \hbar = 1,75 \cdot 10^{-17} \text{ с}.$$

Таким чином, у співвідношенні Гейзенберга мінімальне значення Δt дорівнює приблизно половині періоду обертання електрона навколо ядра ($\tau_1 / \Delta t = 2,1$). Зрозуміло, що конкретні значення Δt і ΔE визначаються вибраною системою. Із цими обмеженнями співвідношення невизначеності Гейзенберга набуває фізичного пояснення і не залишає підґрунтя для філософських спекуляцій, які суперечили б здоровому глузду.

Можна вказати й на інші вагомні підстави для обмеження границь зміни Δt і ΔE у співвідношенні невизначеності Гейзенберга. Якщо ΔE може набувати довільних значень, то виникають принципові суто практичні труднощі. Зокрема, не обмежуючи максимального значення ΔE , ми не маємо законних фізичних аргументів, які

дозволяють заперечити можливість перебування електрона у ядрі, і тому змушені будемо поставити під сумнів усю фізику високих енергій (фізику ядра й елементарних частинок).

До співвідношення невизначеності Гейзенберга можна прийти й іншим чином, наприклад, вивчаючи випромінювання (поглинання) квантових систем. Розглянемо два енергетичні стани деякої квантової системи (із нескінченного числа можливих), наприклад E_i і E_j . Система може перейти зі стану E_i у стан E_j , поглинувши енергію $\Delta E = E_j - E_i$, або здійснити зворотний перехід $E_j \rightarrow E_i$, випромінивши таку ж енергію. Оскільки обидва стани системи відрізняються взаємним розташуванням електричних зарядів, такий перехід пов'язаний саме з такою зміною і для його здійснення системі потрібний деякий час. Якщо в момент часу t_1 система перебувала в стані E_i , а в момент t_2 – у стані E_j , то система здійснила перехід протягом часу $\Delta t = t_2 - t_1$. Зрозуміло, що час Δt , затрачений системою на здійснення переходу, визначатиметься швидкістю руху електричних зарядів: чим більша швидкість зарядів, тим менший час, необхідний для здійснення переходу. Але ж при більшій швидкості руху зарядів більшою буде кінетична енергія складових, а отже і повна енергія стану системи. Таким чином, коли збільшується ΔE , зменшується Δt і навпаки, але їх добуток залишається величиною сталою: $\Delta E \Delta t = \text{const}$. Чому дорівнює ця константа? У фізиці є лише одна така стала (з розмірністю: енергія, помножена на час) – це константа Планка (h). Отже, перехід системи з одного стану в інший описується рівнянням:

$$\Delta E \Delta t = h.$$

Величину, обернену до часу переходу, називають частотою переходу:

$$\nu = 1/\Delta t.$$

Використовуючи частоту переходу, одержимо:

$$\Delta E = h/\Delta t = h\nu \text{ або } h\nu = E_j - E_i.$$

Одержане рівняння відоме у фізиці під назвою другого постулату Бора: при переході системи з одного стану в інший випромінювання або поглинання здійснюється квантами. Величина енергії світлового кванту дорівнює $h\nu$. Звернемо увагу, що співвідношення невизначеності Гейзенберга $\Delta E \Delta t = h$ – це просто

інша форма запису другого постулату Бора: $h\nu = E_j - E_i$. А тому воно не може мати ніякого іншого фізичного змісту, окрім того, який вкладається у другий постулат Бора. Навряд чи можна виправдати спроби трактувати другий постулат Бора як можливі межі порушення закону збереження енергії, хоча ми цілком свідомі того, що саме таке трактування вважається законною підставою для введення хвильової функції і хвильового рівняння Шредінгера. Насправді ж ми вже говорили про те, що хвильову функцію (імовірність результату вимірювання) можна вводити, аналізуючи результати вимірювання (у тому числі і уявного) навіть довжини стола, а рівняння Шредінгера (закон збереження енергії), взагалі кажучи, ніякого обґрунтування взагалі не потребує (див. розділ 1). Тому і рівняння Шредінгера, і хвильова функція й надалі можуть використовуватися для аналізу фізичних систем.

Рівняння $\Delta E \Delta t = h$ можна інтерпретувати як співвідношення невизначеності лише тоді, коли ми працюємо з об'єктом, про фізичні властивості якого не маємо ніякого уявлення. Перефразовуючи слова Аліси, скажемо: коли невідомо про що мова, то як можна взнати, що сказане стосується предмету обговорення. Якщо ми будемо ототожнювати квант електромагнітного поля (фотон) з частинкою і безпідставно вважатимемо, що можна точно визначити момент випромінювання фотона, тоді мусимо трактувати ΔE як невизначеність енергії системи. Однак це можливе лише тому, що ми бездоказово вважаємо, що фотон уже випромінений, але енергія системи ще не змінилася (чи ми цю зміну ще не побачили). Тоді що ж таке частота фотона? Внутрішня характеристика частинки? Як і де випромінююча система зберігає цю величину до моменту народження фотона? Справді, якщо фотон уже випромінений, а система лише починає перебудову взаємного розташування зарядів, то звідки може бути відомо системі, на якій стадії перебудови зупинитися? Якщо можливих варіантів кінцевого стану системи кілька, то як система вибирає цілком певний, тобто такий, який узгоджується із законом збереження енергії? Квантові кореляції! А їх причини? Звичайно, вони відносяться до потойбіччя. Тут і справді уже не обійтися без аналізу здорового глузду [15].

Обговоримо іншу форму принципу невизначеності Гейзенберга. У табл. 2.5 наведено мінімальне значення добутку pr для кожного квантового стану. В основному стані атома гелію мінімальне значення добутку $(pr)_{\min} = 0.8299784750472 \hbar$. Для збуджених квантових станів

цей добуток збільшується, але залишається меншим від \hbar . Отже, у будь-якому квантовому стані добуток імпульсу електрона на радіус його електронної орбіти може бути більшим або дорівнювати мінімальному значенню: $p \cdot r \geq 0.8299784750472 \hbar$.

Нехтуючи константою, близькою до одиниці (0.8299784750472), ми приходимо до відомого співвідношення невизначеності Гейзенберга. Отже, вважаючи електрон частинкою і вивчаючи його рух по колових орбітах, ми одержали співвідношення між радіусом орбіти та імпульсом електрона на орбіті, яке збігається зі співвідношенням невизначеності Гейзенберга. Однак, із того факту, що на найближчій до ядра електронній орбіті в атомі гелію добуток радіусу орбіти на імпульс електрона на орбіті близький до сталої Планка, ще не впливає, що електрон обов'язково треба описувати як хвилю. І вже зовсім недоречно вважати електронну хвилю відображенням дійсності. Хоча і можна вводити поняття хвильової функції, надавши їй змісту ймовірності реалізації вказаного квантового стану (або амплітуди ймовірності, що зовсім не принципово).

Ілюзію реальності хвильовій функції надають дві обставини: по-перше, відкриття де Бройля: $\lambda = h/p$; по-друге, критерій Релея – неможливо розрізнити деталі об'єкта, розміри яких менші за довжину хвилі використаного (зонduючого) випромінювання. Комбінуючи критерій Релея з довжиною хвилі де Бройля, одержимо співвідношення невизначеності Гейзенберга.

Записуючи своє рівняння для довжини хвилі мікрочастинки, де Бройль виходив з першого постулату Бора (умови квантування):

$$m \cdot v \cdot r = n h / 2\pi.$$

Він легко зауважив – якщо вважати, що на стаціонарній орбіті радіуса r укладається ціле число довжин хвиль (або виникає стояча хвиля):

$$n\lambda = 2\pi r \quad (n = 1, 2, 3, \dots),$$

то його рівняння для довжини хвилі еквівалентне першому постулату Бора (уже підтверженого експериментально).

Іншу інтерпретацію співвідношення невизначеності Гейзенберга для змінних координати й імпульсу можна дати, вивчаючи випромінювання квантової системи, яка включає дві частинки (наприклад, атом водню). Якщо система переходить з одного стану,

який характеризується імпульсом p_1 і координатою r_1 , у стан p_2 і r_2 , то її координата змінюється на $\Delta r = r_2 - r_1$, а імпульс на $\Delta p = p_2 - p_1$. Чим ближче електрон розміщується до ядра (менше r), тим більший імпульс p він повинен мати, щоб електрична сила притягання до ядра (Zq^2/r^2) урівноважувалася відцентровою силою $p^2/(rm)$. Отже, великі зміни Δp відповідають малим змінам Δr і навпаки, а їх добуток залишається величиною сталою:

$$\Delta p \cdot \Delta r = \text{const.}$$

Ця стала має розмірність добутку енергії на час. Єдиною константою з такою розмірністю є стала Планка, отже:

$$\Delta p \cdot \Delta r = \hbar.$$

Тут ми використали сталу Планка \hbar (не h), оскільки реальний рух електрона відбувається не вздовж радіуса, а по колу. Тому визначенню підлягає не зміна радіуса r , а зміна довжини траєкторії електрона $2\pi r$.

Нарешті, зауважимо, що співвідношення невизначеності Гейзенберга для змінних енергія – час характеризує систему в цілому, незалежно від її внутрішньої структури. Натомість для змінних імпульс – координата співвідношення невизначеності Гейзенберга характеризує окремі складові системи, тобто рух кожного електрона зокрема. Для системи з одним електроном обидва рівняння мають бути еквівалентними, тобто, взявши одне з них, можемо прийти до другого. Розпочнемо з рівняння:

$$\Delta p \cdot \Delta r = h / 2\pi.$$

Помножимо ліву частину на $\Delta p / \Delta p$ і врахуємо, що $\Delta p = m \Delta v$:

$$(\Delta p^2 / 2m) \cdot 2(\pi \Delta r / \Delta v) = h.$$

Оскільки $\Delta E = \Delta p^2 / 2m$; $\Delta t = 2\pi \Delta r / \Delta v$, тоді з точністю до коефіцієнта $1/2$ одержимо:

$$\Delta E \cdot \Delta t = h.$$

Наведені міркування залишають надію на те, що можна достатньо детально змалювати картину переходу системи з одного стану в інший. Однак ця проблема виходить за рамки наших теперішніх намірів.

Тунельний ефект. Як показано вище, комбінація параметрів, які характеризують стан електрона деякої системи, задовольняє співвідношення, які відомі у квантовій механіці як принцип невизначеності Гейзенберга. Завдяки цьому принципу стає можливим явище, яке прийнято вважати суто квантовим, тобто таким, що суперечить класичним уявленням. Це явище одержало назву тунельного ефекту. Користуючись принципом: однакові рівняння – однакові розв'язки, можемо говорити про те, що тунельний ефект зовсім не суперечить класичним уявленням. Навпаки, лише в рамках класичної фізики можна змалювати наочну картину, яка пояснює механізм тунельного ефекту. Стосовно до атома гелію це має такий вигляд: енергія основного стану атома гелію концентрується на одному електроні, а енергія другого електрона (потенціальна і кінетична) дорівнює нулю. Нульове значення потенціальної і кінетичної енергії вказує, що другий електрон перебуває на нескінченній відстані і не має зв'язку з системою (атомом гелію). Взаємодія цього електрона з системою, яку він покинув, може зменшити його енергію до рівня, який він мав у атомі. Отже, енергія електрона не змінилася, але він виявився за бар'єром, висота якого перевищує значення енергії електрона (можна говорити, що електрон тунелював через бар'єр).

Можливий і інший процес. Сила, яка утримує електрон в атомі, є результуючою сил, які діють з боку ядра і решти електронів. Імовірно таке взаємне розташування електронів, при якому результуюча сила, яка діє на вибраний електрон, зменшиться настільки, що стане можливим його відрив від ядра і віддалення на нескінченну відстань. Тобто, щоб віддалити електрон від ядра, ми мусимо зменшити результуючу силу з боку ядра. При цьому кінетична енергія досліджуваного електрона залишається незмінною, тобто електрон може з'явитися з іншого боку від бар'єра, маючи ту ж саму кінетичну енергію, яку він мав перед бар'єром. У цьому випадку взаємодія у системі змінює висоту потенціального бар'єра, але не енергію досліджуваного електрона. Імовірність зниження бар'єра (тобто певної конфігурації системи) цілком можна трактувати як імовірність тунелювання через бар'єр.

Зміна висоти потенціального бар'єра внаслідок взаємодії добре відома у фізиці твердого тіла [17, 18]. Якщо у процесі переходу потенціального бар'єр вважати незмінним (експериментально простежити часову залежність висоти потенціального бар'єра

можливості немає), то цілком законно пояснювати, наприклад, α -розпад тунельним ефектом. Однак треба розуміти, що таке пояснення не єдине, а можливо навіть і неправильне. Детальніший аналіз механізму “тунелювання через бар'єр” дозволяє зрозуміти це суто квантове явище в рамках класичної фізики. Тунельний ефект у квантовій механіці – це констатація експериментального факту “проходження частинки через бар'єр”, але не спроба його пояснення.

Квантовомеханічний закон для проникності бар'єра можна отримати з цілком класичного закону Бугера–Ламберта для поглинання світла:

$$I/I_0 = \exp(-\alpha l),$$

де I_0 – інтенсивність світла на вході у поглинальний шар, I – інтенсивність світла після проходження поглинального шару завтовшки l .

Розглядаючи світло як потік фотонів, можемо стверджувати, що відношення I/I_0 – це імовірність проходження фотона через поглинальний шар завтовшки l . Формально цей закон можна поширити і на інші частинки. Тоді квантовомеханічна можливість тунелювання через потенціальний бар'єр виражається законом Бугера–Ламберта, а коефіцієнт поглинання визначається рівнянням:

$$\alpha = (2/\hbar) [2m(U_0 - E)]^{1/2},$$

де U_0 – висота потенціального бар'єра; E , m – енергія і маса частинки відповідно. Отже, все суттєве, що вдалося отримати в результаті розв'язування рівняння Шредінгера, – це коефіцієнт 2, оскільки все інше у виразі для α є результатом аналізу розмірності. Коефіцієнт поглинання α залежить від енергії частинки, а отже і від довжини хвилі (через співвідношення де Бройля $\lambda = h/p$), тому можна описати його спектральну залежність.

Таким чином, перша вдала спроба застосування моделі Бора для обчислення енергетичного спектру багатоелектронних атомів дає змогу обґрунтувати такі фундаментальні принципи квантової теорії:

1. Поняття електронного стану, запроваджене у квантовій теорії, знаходить закономірне пояснення в рамках теорії Бора: у багатоелектронних атомах (і більш складних системах) одній і тій самій енергії системи зарядів може відповідати різне їх взаємне розташування, тобто різні комбінації параметрів електронних орбіт. Поняття стану включає всі можливі способи його реалізації,

тобто всі можливі комбінації параметрів електронних орбіт, яким відповідає одне і те ж значення енергії. Для одноелектронного атома водню поняття стану, взагалі кажучи, не застосовне, оскільки кожний енергетичний стан може бути реалізований лише одним способом.

2. Доведено, що співвідношення невизначеності Гейзенберга тотожні постулатам Бора (у перший постулат Бора ми включаємо й умову квантування). Величина Δt у співвідношенні невизначеності Гейзенберга $\Delta E \Delta t \geq h$ визначає проміжок часу, протягом якого система змінить свою енергію на $\Delta E = E_j - E_i$, тобто перейде зі стану E_j у стан E_i . Тому фізичне тлумачення співвідношень невизначеності Гейзенберга не може виходити за межі інтерпретації постулатів Бора. Щодо складових системи, то ΔE можна трактувати як невизначеність енергії, оскільки закон збереження енергії має зміст лише щодо замкнутої системи в цілому і не стосується окремих її складових.
3. Знайдено класичне обґрунтування такого суто квантового явища як тунельний ефект: для багатоелектронної системи існує певна ймовірність того, що взаємне розташування електронів знизить висоту потенціального бар'єра для одного з них настільки, що останній може опинитися за бар'єром, не змінюючи величини своєї кінетичної (повної) енергії.

2.4. Ефекти екранування або метод самоузгодженого поля

Складність обчислення енергетичного спектра багатоелектронних атомів полягає у тому, що доводиться враховувати взаємодію між електронами, точне розташування яких невідоме. Уникнути проблем можна, якщо ввести ефективний заряд атомного ядра. Дійсно, завдяки відштовхуванню між електронами, сила притягання електрона до ядра зменшується на величину, яка дорівнює силі відштовхування між електронами. Тому результуючу дію всіх інших зарядів системи на вибраний електрон можна записати як результат взаємодії лише з ядром, яке має ефективний заряд.

Метод обчислення ефективного заряду залежить від складності системи. Нехай ми маємо атом з порядковим номером Z . Навколо ядра, яке має заряд Ze , обертається Z електронів. Розташування

кожного електрона стосовно ядра задаємо радіус-вектором \mathbf{r}_i . Результуючу сили, яка діє на i -ий електрон з боку ядра і всіх інших зарядів системи, визначимо так:

$$F_i = Z \cdot \frac{q^2}{r_i^2} - \sum_j \frac{q^2}{r_{ij}^2} = Z_{eff} \frac{q^2}{r_i^2},$$

$$\text{де } Z_{eff}^i = Z - \sum_j \frac{r_i^2}{r_{ij}^2}$$

Оскільки ефективний заряд явно залежить від r_i , то для кожного електрона системи маємо свій ефективний заряд. Вводячи ефективний заряд, багатоелектронну задачу можемо звести до одноелектронної. Рух кожного електрона відбувається незалежно у самоузгодженому полі, створеному всіма іншими зарядами системи. Загальний метод, який дозволяє звести задачу до одноелектронної, відомий у квантовій механіці як метод самоузгодженого поля Хартрі–Фока.

Таким чином, обчислення енергетичного спектра багатоелектронних атомів зводиться до визначення ефективного заряду ядра (або самоузгодженого поля). У самоузгодженому полі рух електронів системи стає незалежним і до нього можна застосувати теорію Бора, розроблену для атома водню. Тепер стає зрозумілим, чому не вдалося поширити теорію Бора на більш складні атоми і системи (молекули, тверде тіло і т. д.). Численні “недоліки” теорії Бора, так старанно описані в усіх підручниках з квантової фізики, не мають жодного стосунку до самої теорії, а характеризують радше наше нерозуміння її основного положення: теорія Бора описує лише незалежний рух електрона у центральному полі ядра. За наявності кількох електронів ця умова не виконується, а відповідно незастосовною стає і сама теорія Бора. Однак, увівши самоузгоджене ефективне поле, ми можемо вивчати рух кожного електрона незалежно, а отже і застосовувати до нього теорію Бора!

Звернемо увагу на вираз для Z_{eff}^i . Сюди входить лише відстань електронів щодо ядра, а отже ця величина, в принципі, може бути обчислена з будь-якою точністю. Навіть співвідношення невизначеності Гейзенберга цьому не перешкоджає. Тому повідомлення про крах класичної теорії стосовно об'єктів мікросвіту цілком суб'єктивні і надто перебільшені. Класична теорія багатоелектронних атомів, молекул і твердих тіл цілком можлива!

Якщо в самоузгодженому полі рух електронів відбувається незалежно, то для кожного електрона можна застосовувати теорію

Бора у незмінному вигляді, замінивши заряд ядра Z на ефективний заряд ядра Z_{eff}^i для i -го електрона. Оскільки спектральний терм характеризується певним взаємним розміщенням електронів, тому він визначається деяким набором Z_{eff}^i для кожного електрона системи. Отже стан кожного електрона системи однозначно характеризується єдиним параметром Z_{eff}^i . Загальне число таких параметрів для атома з порядковим номером Z дорівнює Z . Причому величини Z_{eff}^i не є незалежними.

Таким чином, уводячи самоузгоджене поле (або, що те ж саме, ефективний заряд ядра Z_{eff}^i), ми можемо без обмежень застосовувати теорію Бора для будь-яких атомів. Нижче на кількох найпростіших прикладах продемонструємо метод визначення Z_{eff}^i . Зараз зробимо кілька загальних зауважень щодо поведінки мікрочастинок, які можуть завадити проведенню розрахунків із перших принципів.

По-перше, теорія Бора, яка розроблена для атома водню, неявно передбачає адіабатичне наближення: у середньому електрони займають рівноважні положення стосовно ядра. У теорії Бора це наближення виконується з абсолютною точністю (положення електронів визначається стосовно ядра). У складніших випадках (молекулах, кристалах і т. д.) при достатньо повільному русі ядер це наближення, як правило, виконується. Однак у випадку самоузгодженого поля, створеного іншими електронами системи, адіабатичне наближення незастосовне. А це означає, що Z_{eff}^i , обчислене на підставі наведеної вище формули, може визначати ефективне поле з деякою похибкою. Звичайно, що ця похибка не буде дуже значною. Але для точних обчислень енергетичного спектра складних атомів цей вплив доведеться враховувати.

По-друге, стійкість електронного кільця, яке обертається навколо ядра, досить ґрунтовно розглянув Дж. Дж. Томсон [19]. Дж. Нікольсон використав розрахунки Томсона для оцінки стійкості кільця електронів, які обертаються навколо ядра, лінійними розмірами якого можна знехтувати. Розрахунки Нікольсона показали, що при зміщеннях електронів у напрямку, перпендикулярному до площини кільця, воно стійке, якщо число електронів невелике. При зміщеннях у площині кільця воно нестійке. Правда, у теорії Бора стійкість електронного кільця щодо зміщення електронів у площині кільця постулюється умовою квантування. Насправді ж дійсна траєкторія електрона в атомі буде відхилятися від середнього значення, яке визначається умовою квантування Бора.

По-третє, унаслідок взаємодії з навколишнім середовищем (зіткнення з іншими атомами, взаємодія з випромінюванням і ін.) реальний рух електрона в атомі не визначається повністю взаємодіями усередині атома. Певний вплив на цей рух спричиняють зовнішні фактори, які погано піддаються оцінюванню, а отже не можуть бути точно враховані в теорії.

Сформульовані зауваження дозволяють зробити висновок, що будь-які розрахунки самоузгодженого поля, проведені на підставі деякої правдоподібної картини поведінки електронів у атомі, мають бути скореговані статистичними методами. Однак, незалежно від глибини нашого розуміння поведінки електронів у складних атомах, метод самоузгодженого поля дає універсальний спосіб обчислення енергетичного спектра складних атомів. Використовуючи лише по одному варіаційному параметру для кожного електрона, можна провести абсолютні (щодо точності збігу з експериментом) розрахунки енергетичного спектра будь-яких атомів.

У наступних пунктах ми підтвердимо видані аванси кількома конкретними прикладами. Розпочнемо з уже добре вивченого у попередніх параграфах атома гелію.

2.4.1. Атом He

У самоузгодженому полі кожен електрон атома гелію рухається незалежно і може описуватися в рамках моделі Бора:

$$Z_{1\text{eff}} q^2 / r_1^2 = m v_1^2 / r_1.$$

Стационарні стани визначаються умовою квантування:

$$m v_1 r_1 = n_1 \hbar.$$

Аналогічні рівняння описують рух другого електрона:

$$Z_{2\text{eff}} q^2 / r_2^2 = m v_2^2 / r_2;$$

$$m v_2 r_2 = n_2 \hbar.$$

Розв'язуючи їх, можемо знайти радіус Борівської орбіти кожного електрона:

$$r_i = (n_i \hbar)^2 / m q^2 Z_{\text{eff}}^i.$$

Для наочності подаємо вираз для $Z_{\text{eff}}^i = Z - \sigma_i$, де Z – число електронів у атомі; σ_i – відповідна поправка для i -го електрона. Поправка залежить від квантових чисел обох електронів n_1 і n_2 . Відповідно, при зміні хоча б одного з них змінюється і сама поправка. Користуючись запропонованим вище рівнянням для Z_{eff}^i , можемо встановити певний зв'язок між введеними поправками:

$$\sigma_2 = \sigma_1 (r_2/r_1)^2.$$

Розглядаючи σ_1 як варіаційний параметр, спробуємо обчислити енергію основного стану:

$$U = -q^2 \sum_i \frac{Z_{\text{eff}}^i}{r_i} \quad U = -\frac{1}{2} q^2 \sum_i \frac{Z_{\text{eff}}^i}{r_i}$$

$$E = U + T = U = -\frac{1}{2} q^2 \sum_i \frac{Z_{\text{eff}}^i}{r_i}$$

Повний збіг енергії основного терма з його експериментальним значенням можна одержати різними способами:

$$\sigma_1 = \sigma_2 = 0.2956; \quad r_1 = r_2 = 0.310473 \text{ \AA};$$

або

$$\sigma_1 \neq \sigma_2; \quad r_1 \neq r_2.$$

У всіх випадках квантові числа $n_1 = n_2$. Яка з можливостей реалізується на практиці – невідомо. У всякому разі з того, що говорилося досі, нема підстав надавати переваги жодній із них. Не надаючи цьому фактові абсолютно ніякого конкретного змісту, зауважимо, що друга можливість, яка відповідає різним радіусам електронних орбіт (і різним значенням енергії кожного електрона), суперечить твердженню про виродженість електронних станів, як трактує квантовомеханічна теорія. Цей “недолік” однак легко усунути, додавши трохи філософії про тотожність електронів, симетрію стану стосовно перестановки електронів (незмінності енергії) і принципу суперпозиції станів, що впливає звідси, та прийти до квантовомеханічного висновку про виродженість основного електронного стану ($1s^2$)!

Надаючи квантовому числу n_2 нових значень 2, 3, 4, ..., можемо обчислити енергію збуджених спектральних термів (стані 2s, 3s, 4s ...

відповідно до квантовомеханічних позначень). Результати таких обчислень зібрано у табл. 2.6.

Таблиця 2.6. Параметри спектральних ns-термів пара-He

n_1	n_2	$r_1, \text{ \AA}$	$r_2, \text{ \AA}$	σ_1	σ_2	E, eV
1	1	0,310473	0,310473	0,2956	0,2956	-79,0507
1	2	0,267052	1,735321	0,0184782	0,780238	-58,48415
1	3	0,265033	4,317163	0,00338	0,896838	-56,08
1	4	0,264722	7,95637	0,001036	0,935856	-55,33
1	5	0,26464	12,720666	0,0004155	0,960019	-54,99033
1	6	0,264611	18,549719	0,000198	0,973024	-54,81215

Змінюючи умову квантування $n_2 = \{l(l+1)\}^{1/2}$, де $l = 2, 3, 4, \dots$, можемо обчислити енергію спектральних термів 2p, 3p, 4p, ... Результати обчислень подано у табл.2.7.

Таблиця 2.7. Параметри спектральних np-термів пара-He

n_1	L	$r_1, \text{ \AA}$	$r_2, \text{ \AA}$	σ_1	σ_2	E, eV
1	2	0,265685	2,450303	0,00827963	0,704234	-57,78209
1	3	0,264849	5,352972	0,001992	0,813736	-55,91152
1	4	0,264677	9,338785	0,0006962	0,866726	-55,26015
1	5	0,264625	14,516798	0,0003012	0,906433	-54,9503
1	6	0,264605	20,677572	0,0001515	0,925157	-54,79

Наведені у табл. 2.6, 2.7 параметри спектральних термів стосуються ортогелію. Відповідні параметри спектральних термів для парагелію подаємо у табл.2.8 (для ns-термів) і табл. 2.9 (для np-термів) без детальних пояснень.

Метод самоузгодженого поля дає змогу обчислити енергію станів з будь-якою наперед заданою точністю. Теорія Бора залишається правильною, якщо вважати, що рух електронів відбувається по поверхні сфери радіуса r_i . Використовуючи умову квантування Бора, можна обчислити і швидкості обох електронів і, таким чином, одержати достатньо наочну картину поведінки електронів у атомі гелію. Вираз для знаходження поправки $\sigma_i = (r_i/r_{12})^2$ (або $\sigma_2 = (r_2/r_{12})^2$) в атомі гелію дозволяє обчислити середнє значення

відстані між електронами r_{12} . Можна змоделювати картину детального переміщення електронів по поверхні сфери так, щоб середнє значення відстані між електронами r_{12} не відрізнялося від обчисленого $r_{12}=r_1/\sigma_1^{1/2}$. Можна сподіватися, що у цьому випадку модельні траєкторії електронів будуть мало відрізнятися від реальних.

Таблиця 2.8. Параметри спектральних ns-термів орто-He

n_1	n_2	$r_1, \text{Å}$	$r_2, \text{Å}$	σ_1	σ_2	E, eV
1	1	0,310473	0,310473	0,2956	0,2956	-79,0507
1	2	0,267102	1,624213	0,018844	0,696797	-59,18050
1	3	0,26505	4,092024	0,003508	0,836143	-56,28137
1	4	0,264727	7,641031	0,001071	0,89194	-55,41013
1	5	0,264642	12,298182	0,000428	0,924292	-55,03079
1	6	0,264612	18,131005	0,0002022	0,949307	-54,8305

Таблиця 2.9. Параметри спектральних пр-термів орто-He

n_1	l	$r_1, \text{Å}$	$r_2, \text{Å}$	σ_1	σ_2	E, eV
1	2	0,265687	2,371973	0,0082988	0,661444	-56,03667
1	3	0,264852	5,223682	0,0020164	0,784375	-55,990152
1	4	0,264678	9,180066	0,0007042	0,847133	-55,290188
1	5	0,264625	14,245276	0,0003056	0,885589	-54,970934
1	6	0,264605	20,265188	0,000154	0,903285	-54,805579

У табл. 2.10 наведено результати обчислення середнього значення відстані між електронами r_{12} для ns-станів атома гелію. Там же для порівняння наведено суму радіусів електронних орбіт r_1+r_2 . Таке порівняння доводить, що в ns-стані атома гелію $r_{12}\approx r_1+r_2$. Причому зі збільшенням квантового числа n наведена рівність виконується з усе більшою точністю. Якщо для стану $1s^2$ розходження $(r_1+r_2-r_{12})$ дорівнює 0.05 Å , то у стані $1s6s - 0.009 \text{ Å}$. Цей факт дозволяє зробити висновок про те, що електрони розташовані майже на протилежних боках колової орбіти і рухаються у взаємно протилежних напрямках. До речі, струми, створені кожним електроном, однакові за величиною і протилежні за напрямком. Відповідно до закону Ампера, результуючий магнітний момент атома гелію дорівнює нулю! У квантовій механіці магнітний момент атома

гелію також дорівнює нулю, але внаслідок антипаралельного вишикування спінів.

Таблиця 2.10. Середнє значення відстані між електронами в ns-стані атома гелію

n_1	n_2	$r_{12}, \text{Å}$	$r_1 + r_2, \text{Å}$	$r_{12}, \text{Å}$	$r_1 + r_2, \text{Å}$
		парагелій		ортогелій	
1	1	0,5710467	0,620946	0,5710467	0,620946
1	2	1,9645638	2,002373	1,945766	1,891315
1	3	4,5587036	4,582196	4,4750513	4,357074
1	4	8,2245005	8,221092	8,0891615	7,905758
1	5	12,982858	12,985306	12,791954	12,562824
1	6	18,805148	18,81433	18,608026	18,395617

Таблиця 2.11. Середнє значення відстані між електронами в пр-стані атома гелію

n_1	l	$r_{12}, \text{Å}$	$r_1 + r_2, \text{Å}$	$r_{12}, \text{Å}$	$r_1 + r_2, \text{Å}$
		парагелій		ортогелій	
1	2	2,9198622	2,715988	2,9165045	2,63766
1	3	5,9340837	5,617821	5,8981378	5,488534
1	4	10,031114	9,603462	9,9740111	9,444744
1	5	15,247667	14,781423	15,137502	14,509901
1	6	21,497687	20,942177	21,322479	20,529793

Для ортогелію середня відстань між електронами r_{12} завжди більша від суми радіусів електронних орбіт r_1+r_2 . При збільшенні квантового числа n це розходження збільшується. Наочна картина атома ортогелію може бути такою, як зображено на рис. 2.2a. Аналогічні міркування правильні і для р-станів атома пара- і ортогелію. Різниця лише у величині розходження між r_1+r_2 і r_{12} (див. табл. 2.11).

Таким чином, метод самоузгодженого поля дає змогу проводити досить детальні обчислення енергетичного спектра найпростіших атомів. Запропонований метод є повним класичним аналогом відповідного квантовомеханічного методу самоузгодженого поля. Завдяки більш прозорій фізичній картині для атома гелію достатньо використати один варіаційний параметр для кожного спектрального

терма. У квантовій механіці таких параметрів у найкращому випадку два. Правда, цей розрахунок не можна назвати розрахунком із перших принципів, оскільки відсутні фізичні аргументи, які б дозволили вибрати конкретне значення варіаційного параметра. До речі, квантовомеханічний розрахунок атома гелію у найкращому випадку має більше недоліків (удвічі більше варіаційних параметрів). Причому ніяких фізичних аргументів для їх однозначного вибору немає. Варіація параметрів здійснюється доти, доки буде одержано збіг результатів обчислення із експериментальними значеннями.

2.4.2. Атом Li

Наступним елементом періодичної системи є атом літію. Навколо ядра, заряд якого дорівнює $3e$, обертається три електрони. Дослідження стійкості такого кільця показують, що n електронів може обертатися в одному кільці навколо ядра, заряд якого дорівнює $n \cdot e$, якщо $n < 8$ [19, с.112]. Легко обчислити радіус кільця (у цьому випадку 0.237 \AA) та ефективне поле, у якому обертаються електрони, тобто поправку $\sigma = 0.767$. Використовуючи загальний вираз для поправки σ , обчислимо середнє значення відстані між електронами 0.271 \AA , яке дуже близьке до розміру орбіти⁶. Відштовхування між електронами намагатиметься розвести їх на максимально можливу відстань. Відстань між електронами буде максимально можливою тоді, коли вони розташовані на протилежних боках орбіт або відстань між електронами близька до суми радіусів їх електронних орбіт. Якщо всі електрони обертаються в одному кільці, ця умова не виконується. Отже, один із трьох електронів атома літію повинен обертатися навколо ядра по поверхні іншого радіуса.

Оскільки радіус орбіти визначається квантовим числом n (за умовою квантування Бора), то два електрони атома літію можуть мати орбіту, для якої квантове число $n=1$, а для третього електрона мусимо вибрати $n=2$. Зауважимо, що вимагаючи максимальної відстані між електронами на замкнутій траєкторії, ми фактично вимагаємо нульового значення сумарного магнітного моменту. Справді, на протилежних боках орбіти електрони повинні рухатися у

⁶Поняття орбіти тут уживається як синонім деякої замкнутої поверхні, яка оточує ядро. Радіус орбіти визначає середню відстань від ядра до цієї замкнутої поверхні.

протилежних напрямках. Сумарний струм, створений орбітальним рухом двох електронів, дорівнює нулю, а, згідно з законом Ампера, магнітний момент також дорівнює нулю. Отже, вимагаючи максимальної відстані між електронами на замкнутій траєкторії, ми фактично прийшли до висновків, які у квантовій механіці одержуються як наслідок принципу Паулі. Оскільки принцип Паулі фактично є постулатом квантової механіки, то наведені міркування можна було б вважати його обґрунтуванням. Зазначимо, що ці аргументи не мають доказової сили.

До вказаної електронної конфігурації атома літію можна прийти й іншим чином. Аналізуючи залежність атомного об'єму від числа електронів, Бор зробив висновок, що основному станові атома літію відповідає угруповання електронів (2, 1) [19, с.126]. Така будова атома відповідає властивостям елементів, близьким до спостережуваних.

Є можливість обґрунтувати електронну конфігурацію атома літію, не вдаючись до експериментальних даних. Для цього запишемо у явному вигляді поправки σ_i для кожного електрона:

$$\sigma_1 = r_1^2(r_{12}^{-2} + r_{13}^{-2});$$

$$\sigma_2 = r_2^2(r_{21}^{-2} + r_{23}^{-2});$$

$$\sigma_3 = r_1^2(r_{31}^{-2} + r_{32}^{-2}).$$

Запишемо очевидні рівності: $r_{12}=r_{21}$; $r_{13}=r_{31}$; $r_{23}=r_{32}$. Використовуючи загальний вираз для радіуса електронної орбіти:

$$r_i = n_i^2 \hbar / \{m q^2 (Z - \sigma_i)\},$$

спробуємо розв'язати систему рівнянь стосовно r_{ij} :

$$r_{12}^{-2} = \{\sigma_1(Z-\sigma_1)^2/n_1^4 + \sigma_2(Z-\sigma_2)^2/n_2^4 - \sigma_3(Z-\sigma_3)^2/n_3^4\}/2r_b^2;$$

$$r_{13}^{-2} = \{\sigma_1(Z-\sigma_1)^2/n_1^4 - \sigma_2(Z-\sigma_2)^2/n_2^4 + \sigma_3(Z-\sigma_3)^2/n_3^4\}/2r_b^2;$$

$$r_{23}^{-2} = \{-\sigma_1(Z-\sigma_1)^2/n_1^4 + \sigma_2(Z-\sigma_2)^2/n_2^4 + \sigma_3(Z-\sigma_3)^2/n_3^4\}/2r_b^2.$$

Вирази для r_{ij} мають фізичний зміст, якщо величини, записані у фігурних дужках, додатні. Із двох останніх рівнянь знаходимо:

$$\sigma_1(Z-\sigma_1)^2/n_1^4 + \sigma_3(Z-\sigma_3)^2/n_3^4 > \sigma_2(Z-\sigma_2)^2/n_2^4;$$

$$\sigma_2(Z-\sigma_2)^2/n_2^4 + \sigma_3(Z-\sigma_3)^2/n_3^4 > \sigma_1(Z-\sigma_1)^2/n_1^4.$$

Записані нерівності виконуються одночасно, якщо $\sigma_1(Z-\sigma_1)^2/n_1^4 \approx \sigma_2(Z-\sigma_2)^2/n_2^4$, оскільки величина $\sigma_3(Z-\sigma_3)^2/n_3^4$ дуже швидко зменшується при збільшенні квантового числа n_3 . Чим більше значення квантового числа n_3 , тим точніше доводиться правильність конфігурації (2, 1): $n_1 = n_2 \neq n_3$; $\sigma_1 = \sigma_2 \neq \sigma_3$. Зауважимо, що наведені аргументи не лише не спираються на принцип Паулі, але навпаки, сам принцип Паулі можна одержати як наслідок цілком очевидної умови: середня відстань між електронами в атомі літію має виражатися додатним числом. Не надаючи цьому факту надто великої ваги, усе ж зауважимо: якщо фундаментальний принцип, який лежить в основі квантової механіки, вдається обґрунтувати так просто, то виникають законні підстави сумніватися у його фундаментальності.

Таблиця 2.12. Параметри спектральних ns -термів атома Li

n_1, n_2	n_3	$r_1 = r_2, \text{Å}$	$r_3, \text{Å}$	$\sigma_1 = \sigma_2$	σ_3	E, eV
1	2	0.1973647	1.374997	0.318785	1.460568	-203.6828
1	3	0.1961388	3.91702	0.302026	1.784152	-200.3098
1	4	0.196036	7.586346	0.3006125	1.883939	-199.3418
1	5	0.1960236	12.33334	0.3004421	1.927353	-198.9338
1	6	0.1960233	18.14615	0.3004379	1.950171	-198.7248
1	7	0.1960246	25.02058	0.3004561	1.963666	-198.6038
1	8	0.1960263	32.95508	0.3004786	1.97232	-198.5268
1	9	0.1960277	41.94898	0.300498	1.978204	-198.4748
1	10	0.1960284	52.00181	0.3005082	1.982388	-198.4388

Враховуючи електронну структуру атома літію ($1s^2 2s^1$), ми обчислили необхідні поправки ($\sigma_1 = \sigma_2, \sigma_3$), радіуси електронних орбіт $r_1 = r_2, r_3$ (середні значення відстані електронів до ядра) та середнє значення відстані між електронами (r_{12}, r_{13}, r_{23}). Процедура мінімізації зводилася до пошуку значень варіаційних параметрів $\sigma_1 = \sigma_2, \sigma_3$, для яких відхилення міжелектронної відстані від суми радіусів їх орбіт було мінімальним, тобто: $r_{12} - r_1 - r_2$; $r_{13} - r_1 - r_3$; $r_{23} - r_2 - r_3$ мали найменші значення. Результати наших обчислень зведено у табл. 2.12.

Звертаємо увагу, що в основному стані радіус атома літію $r_3 = 1.374997 \text{ Å}$ дуже близький ($2r_3 \approx d$) до міжатомної відстані у молекулі Li_2 ($d = 2.6729 \text{ Å}$ [13,14]). Зроблене порівняння підтверджує правильність проведених обчислень з одного боку, та застосовність

поняття розмір атома – з другого. Нагадуємо, що квантовомеханічні розрахунки дають значно більше значення середньої відстані валентного електрона до ядра ($\langle r \rangle = 2.045472 \text{ Å}$ [12]).

Зауважимо, що радіуси орбіт внутрішніх електронів, а з ними і їх енергія, змінюються мало при переході від одного збудженого стану до іншого. Тому спектральні терми для лужних металів повинні бути подібними до термів атома водню. Цей факт зауважив Рідберг ще у кінці XIX століття. Він запропонував емпіричну формулу, яка дозволяла обчислювати спектральні терми лужних металів з великою точністю:

$$T(n) = R/(n + \alpha)^2,$$

де R – стала Рідберга, n – головне квантове число, α – дробове число, яке називають поправкою Рідберга. Ця поправка має сталі значення для заданого ряду термів. Її позначають тією ж буквою, що і відповідний ряд термів, – s для S -термів, p – для P -термів і т. д. Значення поправки встановлюють експериментально.

Таблиця 2.13. Параметри спектральних np -термів атома Li

n_1, n_2	n_3	$r_1 = r_2, \text{Å}$	$r_3, \text{Å}$	$\sigma_1 = \sigma_2$	σ_3	E, eV
1	2	0.1962842	2.374814	0.3040251	1.663054	-201.8348
1	3	0.1960127	5.486169	0.3002915	1.842521	-199.8488
1	4	0.1960026	9.695259	0.3001528	1.908375	-199.1608
1	5	0.1960095	14.97524	0.3002482	1.939898	-198.8458
1	6	0.1960162	21.31885	0.3003394	1.957477	-198.6748
1	7	0.1960204	28.72331	0.3003974	1.9683	-198.5728
1	8	0.1960237	37.18753	0.3004433	1.975443	-198.5058
1	9	0.1960256	46.7109	0.3004694	1.980411	-198.4608
1	10	0.1960268	57.29319	0.3004864	1.984006	-198.4288

Змінюючи умову квантування для зовнішнього електрона:

$$mv_3 r_3 = \{l(l+1)\}^{1/2} \hbar,$$

де $l = 1, 2, 3, \dots$ можемо повторити обчислення для p -термів. Результати наведено у табл. 2.13.

Коли зовнішній електрон перебуває у np -стані, він розміщується далі від ядра, ніж у ns -стані. Як і у випадку ns -станів, параметри

внутрішніх електронів при переході до вищих збуджених станів змінюються мало. Тому і спектральні терми *np*-станів будуть подібними до станів в атомі водню. Для них також буде правильною й емпірична формула Рідберга.

Звернемо увагу на значення поправки σ_3 . При зміні квантового числа величина поправки повільно збільшується, прямуючи до значення 2. Тому сталі значення поправки у формулі Рідберга передає енергію спектральних термів лише з деякою точністю. Хоча значення поправок досить близькі, не зовсім правильно описувати ці зміни однією величиною. Коли значення квантового числа дорівнює 9, можна вважати, що спектральні терми атома літію мають значення енергії, дуже близькі до термів атома водню, а зовнішній електрон атома літію обертається в ефективному полі ядра, яке має заряд, близький до 1.

2.4.3. Атом Ве

При збільшенні числа електронів в атомі явні вирази для поправки, яка визначає самоузгоджене поле, стають громіздкими. Число зв'язків між електронами, які слід враховувати для визначення поправки, збільшується значно швидше, ніж число електронів у атомі. Число можливих зв'язків n електронів по $k(=2)$ визначається біноміальними коефіцієнтами:

$$C_n^k = \frac{n!}{k!(n-k)!}.$$

Явних виразів для поправок, число яких дорівнює числу електронів, уже замало для однозначного визначення усіх r_{ij} . Для достовірного обчислення енергетичного спектра треба вводити якісь додаткові умови. Зі збільшенням числа електронів атома число необхідних додаткових умов збільшується дуже стрімко. Так, для $n = 6$ число зв'язків між парами електронів дорівнює $C_6^2 = 15$, а число варіаційних параметрів – лише 6. Але ситуація не така безнадійна, як може здаватися.

Як бачимо з обчислень енергетичного спектра літію, електрони групуються у пари, які мають одні й ті ж параметри. Це зменшує число незалежних параметрів, які необхідно взяти до уваги при проведенні обчислень. З іншого боку, зменшується і число нееквівалентних зв'язків. Однак, в усіх випадках, за винятком атомів

He і Li, число незалежних зв'язків завжди більше за число варіаційних параметрів. Тому не вдається однозначно визначити довжину зв'язків між електронами через варіаційні параметри, а доводиться вдаватися до більш або менш обгрунтованих наближень. Достовірність результатів обчислення енергетичного стану кожного електрона зменшується зі збільшенням числа електронів у атомі. Тут, звичайно, не йдеться про числові значення величин, які характеризують атом (енергія терма, спектр випромінювання тощо), а про досконалість фізичної картини.

Цей загальний висновок майже не стосується енергетичних станів атома Ве. У берилії чотири варіаційних параметри визначаються однозначно через шість “незалежних” відстаней r_{ij} . Тому всі r_{ij} не вдається виразити через варіаційні параметри σ_i . Однак, як показали розрахунки для атома літію, два (розташовані ближче до ядра) електрони слід характеризувати одним і тим же параметром σ_1 . Вимога максимальної відстані між усіма електронами атома дозволяє зробити такі наближення: $r_{13}=r_{23}$; $r_{14}=r_{24}$. Отже, три параметри σ виражаються через чотири незалежні відстані між електронами. Одну відстань r_{ij} усе ж доводиться визначати незалежно. Найпростіше це зробити для відстані r_{12} , спираючись на розрахунки атома літію.

Будемо вважати, що відношення r_1/r_{12} для атома берилію таке саме, як і для літію, хоча кожна окремо взята величина різна. При потребі можна зробити необхідні корективи, шукаючи мінімальне значення енергії основного стану. З урахуванням усього сказаного запишемо вирази для r_{ij} :

$$r_{34}^{-2} = \{\sigma_3(Z-\sigma_3)^2/n_3^4 + \sigma_4(Z-\sigma_4)^2/n_4^4 - 2 \cdot \sigma_1(Z-\sigma_1)^2/n_1^4 + 2r_{12}^{-2}\}/2r_b^2;$$

$$r_{13}^{-2} = \{\sigma_3(Z-\sigma_3)^2/n_3^4 + \sigma_4(Z-\sigma_4)^2/n_4^4 - 2 \cdot \sigma_1(Z-\sigma_1)^2/n_1^4 - 2r_{12}^{-2}\}/2r_b^2.$$

Із усього того, що ми раніше сказали для Li, легко збагнути, що четвертий електрон Ве матиме такі ж параметри, як і третій. Тому в берилії маємо дві пари електронів у *ns*-стані. Проводячи обчислення, детально описані для Li, знайдемо відповідні поправки, які визначають самоузгоджене поле, у якому рухаються електрони. Результати наших обчислень наводимо у табл. 2.14.

При обчисленні енергії основного стану атома берилію відстань між електронами внутрішньої оболонки ($1s^2$) r_{12} використовувалась як варіаційний параметр. Результати обчислень радіусів електронних орбіт і відстані між електронами є функціями цього параметра. Для

його вибору ми використали результати розрахунків атома літію, де відстань між електронами внутрішньої оболонки дуже близька до суми радіусів електронних орбіт. Теоретичні розрахунки основного стану атома берилію ґрунтувалися на припущенні: $r_{12}=r_1+r_2=0.2844054 \text{ \AA}$. Розрахунок зводився до пошуку мінімального значення енергії при максимальній відстані між усіма електронами атома.

Таблиця 2.14. Параметри спектральних 2sns-термів атома Be

n_1, n_2	n_3, n_4	$r_1=r_2, \text{ \AA}$	$r_3, r_4, \text{ \AA}$	$\sigma_1 = \sigma_2$	σ_3, σ_4	E, eV
1	2, 2	0,1422027	1,168373 1,168373	0,2787131	2,188328	0 (-399,15387)
1	2, 3	0,1422027	1,133949 3,045541	0,2787131	0,048745 0,351619	6,779
1	2, 4	0,1422027	1,114294 5,569683	0,2787131	0,01582 0,395246	8,089
1	2, 5	0,1422027	1,108581 8,455348	0,2787131	0,00603 0,350789	8,595
1	2, 6	0,1422027	1,106475 11,499626	0,2787131	0,002396 0,258804	8,843
1	2, 7	0,1422027	1,105551 14,595993	0,2787131	0,000797 0,138921	8,983
1	2, 8	0,1422027	1,105091 17,681689	0,2787131	0,000001 0,000026	9,069

В основному стані атома Be відстань між електронами дуже наближена до суми радіусів їх орбіт: $r_{13}=r_{14}=r_{23}=r_{24}=1.186815 \text{ \AA}$ ($r_1+r_3=1.310576 \text{ \AA}$); $r_{34}=2.336746 \text{ \AA}$ ($r_3+r_4=2.336746 \text{ \AA}$). Порівнюючи одержане значення r_{34} (r_3+r_4) з міжатомною відстанню у молекулі Be₂, яка дорівнює 2.45 \AA [13, 14] можемо констатувати добрий збіг теоретичного й експериментального значень розміру атома берилію. З іншого боку, квантовомеханічні розрахунки середнього значення відстані валентного електрона до ядра дають досить близьке значення (1.401 \AA [12]).

Порівнюючи обчислений розмір атома берилію (1.168373 \AA) і атома літію (1.374997 \AA , табл. 2.12), бачимо, що зі збільшенням порядкового номера елемента розміри атома зменшуються. Одержаний результат є наслідком переважання сил притягання

електронів до ядра над силами відштовхування між електронами. Зменшення розмірів атома при збільшенні їх порядкового номера у таблиці Менделєєва буде продовжуватися доти, доки збільшений заряд ядра зможе компенсувати зростаючі сили відштовхування між електронами. Як тільки сили відштовхування між електронами стануть більшими за сили притягання електронів до ядра, один із електронів атома розміститься значно далі від інших, і розмір атома збільшиться. Цей елемент – натрій. З нього розпочинається новий період системи елементів Менделєєва.

Отже, протяжність періодів елементів у таблиці Менделєєва визначається співвідношенням сил, які діють збоку ядра і збоку решти електронів атома. Це співвідношення забезпечує максимально щільну упаковку електричних зарядів в об'ємі атома, при виконанні умови квантування борівських орбіт. На наш погляд, ця умова є більше фізично обґрунтованою, порівняно з принципом Паулі, який по суті є постулатом. До речі, сам принцип Паулі можна вважати наслідком максимальної щільності пакування електричного заряду атома, тобто електромагнітні взаємодії намагаються упакувати заряд атома у мінімальний атомний об'єм.

Розрахунок збуджених енергетичних станів складніший, оскільки зроблені припущення про $r_{13}=r_{14}=r_{23}=r_{24}$ однозначно вже не виконуються. Чотири поправки, які визначають самоузгоджене поле для кожного електрона атома берилію, включають уже шість невідомих параметрів r_{ij} . Для одержання числових значень будь-які два параметри треба вважати вільними. Усі інші параметри можуть бути визначені з рівнянь, які визначають поправки через відстані між електронами атома r_{ij} .

Як показали обчислення енергетичних спектрів атома літію, перехід від основного стану до збуджених дуже мало змінює параметри внутрішніх електронів (розміри електронних орбіт). Ці зміни будуть ще меншими для атома берилію, оскільки електрони внутрішньої оболонки $1s^2$ сильніше зв'язані з ядром, ніж у атомі літію. У першому наближенні можна вважати, що параметри електронів у стані $1s^2$ не змінюються, коли один із електронів у стані $2s$ переходить у збуджені стани $3s, 4s, \dots$ Це припущення дозволяє значно спростити розрахунки збуджених станів атома Be, оскільки все зводиться до розрахунку атома з двома електронами, заряд ядра якого дорівнює ефективному зарядові ядра атома берилію в основному стані. Фактично все зводиться до розрахунку атома гелію, заряд ядра якого

$Z_{\text{eff}}=1.91539$, а поправки, викликані взаємодією електронів зовнішньої оболонки, вводяться уже для нового значення Z_{eff} . У наступному наближенні ці параметри можна уточнити. Повторюють процедуру до повного узгодження розрахунків. Результати проведених обчислень для $2sns$ -станів (терм 1S_0) зібрано у табл.2.14.

Використовуючи ті ж наближення, що і для обчислення енергетичного спектра $2sns$ -станів, можемо обчислити енергії $2snp$ -станів. Квантове число n_4 визначимо так: $n_4=\{l(l+1)\}^{1/2}$, де $l = 2, 3, 4, \dots$ Результати проведених обчислень зібрано у табл. 2.15.

Таблиця 2.15. Параметри спектральних $2snp$ -термів атома Ве

n_1, n_2	n_3, n_4	$r_1=r_2, \text{Å}$	$r_3, r_4, \text{Å}$	$\sigma_1 = \sigma_2$	σ_3, σ_4	E, eV
1	2, 2	0,1422027	1,168373 1,168373	0,2787131	2,188328	0 (- 399,15387)
1	2, 6 ^{1/2}	0,1422027	1,170012 1,965332	0,2787131	0,10628 0,299887	5,277
1	2, 12 ^{1/2}	0,1422027	1,12101 4,086355	0,2787131	0,0272 0,361428	7,462
1	2, 20 ^{1/2}	0,1422027	1,110587 6,671283	0,2787131	0,00948 0,352407	8,311
1	2, 30 ^{1/2}	0,1422027	1,10723 9,747491	0,2787131	0,0037 0,288756	8,694
1	2, 42 ^{1/2}	0,1422027	1,105877 12,838622	0,2787131	0,001362 0,183465	8,895

Порівнюючи параметри електронних орбіт у станах $2sns$ і $2snp$ можна стверджувати, що в останньому випадку електрони розташовані далі від ядра. Слід врахувати, що поправки σ_3, σ_4 для збуджених енергетичних станів стосуються ефективного заряду ядра ($Z_{\text{eff}} = 1.91539$), яке обчислене з урахуванням екранування ядра електронами внутрішньої підоболонки $1s$. В основному стані вказана поправка до реального заряду ядра Ве ($4e$).

Звернемо увагу на поправку σ_3 . Для високозбуджених станів її величина дуже швидко прямує до нуля. При значеннях квантового числа $n_4=5$ можна вважати, що зовнішній електрон уже не впливає на розташування внутрішніх електронів, а дія внутрішніх електронів на рух зовнішнього послаблюється. Якщо така тенденція збережеться надалі, то, починаючи з деякого стану, спектральні терми Ве також

стають водневоподібними. Можна очікувати, що для будь-якого атома періодичної таблиці його високоенергетичні збуджені стани будуть водневоподібними.

2.4.4. Від В до Ne

Атом бору містить п'ять електронів. Число невідомих величин r_{ij} дорівнює вже 10, тоді як число рівнянь, які зв'язують ці величини, дорівнює числу електронів. Для атома бору, в якого є п'ять електронів, можна записати п'ять рівнянь, які зв'язують невідомі величини r_{ij} . Ці рівняння міститимуть п'ять невідомих параметрів, а результати обчислення енергетичного спектра залежатимуть від цих величин як від параметрів. Тому вже не слід говорити про однозначність одержаних результатів. Ситуація не із легких.

Але справа не така вже й безнадійна. Оскільки ми вже вміємо справлятися з чотирма електронами, то можемо провести точні обчислення для іона B^+ . Одержані значення параметрів для електронів внутрішньої оболонки використаємо для обчислення ефективного заряду ядра. Вважатимемо також, що додавання п'ятого електрона не змінить параметри електронів внутрішньої оболонки $1s$, тобто електрони підоболонки $2p$ слабо впливають на електрони внутрішньої оболонки $1s$. Проводячи розрахунки для Li і Ве, ми вже переконувалися, що таке припущення не далеке від істини. Використовуючи обчислене значення ефективного заряду ядра, зведемо задачу про енергетичний спектр атома бору, до задачі про енергетичний спектр трьох електронів, які рухаються у полі ядра, заряд якого дорівнює Z_{eff} . Така задача розв'язується точно (див. 2.4.2). Результати проведених обчислень для основного стану атома бору наведено у табл. 2.16.

Із того, що ми вже сказали, легко зрозуміти, як можна провести розрахунки енергетичного спектра і більш складних систем. Наприклад, для атома вуглецю на першому етапі обчислюється енергетичний спектр двократно іонізованого атома вуглецю C^{2+} , який містить чотири електрони. Проведені розрахунки дозволять знайти параметри електронів внутрішньої оболонки $1s^2$ і величину ефективного заряду ядра. Використовуючи ефективний заряд ядра, знову розв'язуємо задачу для чотирьох електронів. Розв'язком будуть параметри для решти чотирьох електронів атома вуглецю ($2s^2 2p^2$).

Результати обчислення параметрів електронів в основному стані атома вуглецю наведено у табл. 2.16.

Таблиця 2.16. Параметри спектральних термів атомів від В до Ne

АТОМ	σ_1	$r_1=r_2,$ 10^{-2} \AA	Z_{eff}	σ_2	$r_3=r_4, \text{ \AA}$	σ_3	$r_5=r_6=r_7=r_8$ $=r_9=r_{10}, \text{ \AA}$
B	0.35425	11.3906	3.52	0.383737	0.67491	0.8006	1.167552 1.166445
C	0.30372	9.28987	4.325	0.514166	0.55545	1.0594	0.972286 0.92205
N	0.30999	7.90997	5.215	0.527975	0.45161	1.0372	0.759986 0.76546
O	0.31444	6.88534	6.06	0.538527	0.38336	1.0333	0.631635 0.655431
F	0.31773	6.09492	6.885	0.540801	0.33365	1.0140	0.540807 0.573965
Ne	0.32019	5.46681	7.64	0.545174	0.29835	1.0107	0.478943 0.510485

Наступний атом азоту має електронну конфігурацію $1s^2 2s^2 2p^3$. Для обчислення параметрів електронних орбіт врахуємо виродження стану $2p$. Вважатимемо, що всі електрони підоболонки $2p$ мають одне і те ж значення енергії, а отже і параметри електронних орбіт. Тому достатньо визначити параметри двох електронів підоболонки $2p$. Обчислення параметрів електронних орбіт атома бору проведемо у два етапи. На першому знайдемо параметри електронних оболонок іона B^{3+} . У результаті одержуємо параметри електронів підоболонки $1s^2$. На другому етапі можна уточнити параметри електронів підоболонки $2s^2$ і визначити параметри електронів підоболонки $2p$. За цим алгоритмом можна обчислити параметри електронних оболонок усіх атомів першого періоду періодичної системи елементів Менделєєва. Одержані результати наших обчислень зведено у табл. 2.16.

Отримані значення розміру атома підтверджують раніше зроблений висновок про те, що розмір атомів зменшується при збільшенні порядкового номера елемента (в ряду Li-Ne). Мінімальний розмір має атом інертного газу Ne. Цікаво, що розміри усіх атомів другого періоду перевищують розмір атома водню, але наближаються

до нього при збільшенні порядкового номера елемента. Для атома інертного газу розмір уже менший, ніж для атома водню. У другому періоді зберігається така ж тенденція, як і в першому: період закінчується атомом, розмір якого має мінімальне значення серед усіх атомів періоду. Більш тісне розташування електронів інертного газу щодо ядра зумовлює максимальне значення їх іонізаційного потенціалу (у порівнянні з іншими елементами періоду), а отже і подібні хімічні властивості.

Другим рядком у табл. 2.16 наведено середні значення відстані валентного електрона до ядра, одержані в результаті квантовомеханічних розрахунків [12]. З точністю до сотих часток ангстрема результати квантовомеханічних розрахунків узгоджуються з нашими. Цей збіг ми схильні трактувати як підтвердження теореми Еренфеста, перефразовуючи яку можемо стверджувати: якщо класичні рівняння оперують середніми значеннями фізичних величин, то рівняння класичної фізики цілком придатні для опису фізичних закономірностей мікросвіту.

Чому ж миттєві значення фізичних величин не задовольняють класичні рівняння? Можливих причин лише дві: або неправильні класичні рівняння, або неправильно визначені миттєві значення фізичних величин. Усі відомі нам обговорення цієї проблеми не встигли вийти за межі першої причини – святе місце порожнім довго не буває. “Неправильні” класичні рівняння так швидко були замінені “правильними” квантовомеханічними, що обговорення іншої можливої причини залишилося поза увагою дослідників. Не виключено, що проблема не у класичних рівняннях як таких, а в самих визначеннях миттєвих значень фізичних величин. Цю невідповідність можна трактувати так, як це робиться у квантовій механіці, – співвідношення невизначеності Гейзенберга і хвильові властивості мікрочастинок. Однак можливе й інше пояснення, пов’язане не стільки з фізичною інтерпретацією, скільки з математичною точністю наших визначень. Зокрема при визначенні миттєвої швидкості ми обчислюємо границю:

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta r}{\Delta t} = \frac{dr}{dt}$$

Якщо $\Delta t = 10^{-16}$ с, то з точки зору класичної фізики (і математичної точності) цього навіть більш ніж достатньо для того, щоб вважати $\Delta t \rightarrow 0$. Однак цього зовсім не досить, щоб визначити

миттєве значення швидкості електрона в атомі. Після підстановки величини $\Delta t = 10^{-16}$ с у рівняння для визначення миттєвої швидкості, ми обчислимо середнє значення швидкості електрона за період (якщо Δr – відстань, пройдена частинкою, яка дорівнює довжині борівської орбіти електрона в атомі). Ситуація значно погіршується, коли ми намагаємося обчислити прискорення. При $\Delta t = 10^{-16}$ с можна вважати, що $\Delta t \rightarrow 0$. Однак відповідна зміна швидкості Δv не прямує до нуля, оскільки швидкість за порядком величини дорівнює кільком десяткам тисяч кілометрів за секунду. Тому рівняння:

$$a = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta v}{\Delta t} = \frac{d^2 r}{dt^2}$$

не дає правильного значення прискорення. Якщо миттєві значення фізичних величин, які підставляються у класичні рівняння, визначені неточно, то годі сподіватися, що їх розв'язки дадуть правильні результати. Тому не дивно, що динамічні закони Ньютона виявилися незастосовними для опису поведінки мікрочастинок. Проблема не у класичних рівняннях як таких, а у нашій спроможності правильно визначити величини, які підставляються у ці рівняння. Якщо фізичні величини вдається визначити правильно, класичні рівняння дають цілком задовільні результати.

Справді, середні значення фізичних величин ми можемо встановити точно, і вони задовольняють класичні рівняння, що і становить фізичну суть теореми Еренфеста. Тому проблема незастосовності класичної фізики до пояснення закономірностей мікросвіту з фізичної перетворюється на суто математичну. Перефразовуючи слова Спінози, можемо сказати: невміння обчислювати потрібні фізичні величини не може вважатися доказом неправильності теорії.

Попри всю важливість проблеми обчислення, вона все ж не головна. З цим зіткнулися вперше, коли спробували описати досить просту систему (атом гелію), і тому найважливіше питання навіть не було чітко сформульоване. Та все ж найважливішою є проблема багатьох тіл, на яку не звертали уваги до цього часу, оскільки вважали незастосовними класичні рівняння. Нагадаємо, що уже для трьох тіл (цілком класичних) точного розв'язку одержати не вдається, а доводиться задовольнитись наближеними розв'язками. На жаль, ця проблема у квантовій фізиці постає уже для гелію, тобто наступного елемента після водню. Звідси випливає, що вже для атома гелію в

принципі можна отримати лише наближені розв'язки. Від того, наскільки вдало буде зроблено наближення, і залежить кінцевий результат. Досі вдалих наближень зроблено не було. Натомість дуже сумнівних висновків зроблено чимало.

Підсумовуючи сказане, зазначимо, що спроби описати поведінку мікрочастинок натикнулися на добре відому проблему класичної фізики – задачу багатьох тіл. Ця задача не має розв'язку в класичній фізиці на цілком класичних об'єктах. Тому не дивно, що не досягнуто успіхів в описуванні поведінки мікрочастинок. Правда, до цього не мають жодного стосунку специфічні закономірності мікрочастинок. Хоча цілком класична задача багатьох тіл одержала несподіваний розв'язок у квантовій фізиці, це ще не дає законних підстав для висновків про невідповідність класичної фізики закономірностям мікросвіту. Адже той факт, що задача трьох (багатьох) тіл не має точного розв'язку, був відомий ще задовго до того, як модель Бора спробували застосувати до атома гелію. За цією логікою можна взагалі викреслити класичну фізику з числа правильних теорій.

Як показано вище, метод самоузгодженого поля дозволяє з абсолютною точністю знайти значення енергії станів багатоелектронних атомів у рамках моделі Бора. Одержаний результат усуває найголовніший недолік моделі Бора, який полягав у неможливості її поширення на більш складні атоми. Розроблений у квантовій механіці метод самоузгодженого поля дуже добре спрацьовує і тоді, коли розрахунки проводять класичними методами.

2.5. Зв'язок класичного і квантовомеханічного розрахунків багатоелектронних атомів

Запропонований метод самоузгодженого поля теоретично і практично легко поширити на атоми з будь-яким числом електронів. Наприклад, для натрію на першому етапі обчислюємо параметри іона Na^{6+} ($1s^2 2s^2$), на другому – Na^+ ($2s^2 2p^6$), на третьому – Na ($2p^6 3s^1$). Чинячи так надалі, можемо обчислити енергетичний спектр будь-якого елемента періодичної системи Менделєєва. Зазначимо, що при збільшенні порядкового номера елемента зростають труднощі

обчислення. Правда, трудомісткість класичних розрахунків не йде ні у яке порівняння з трудомісткістю квантовомеханічних.

Для детального розрахунку енергетичного спектра багатоелектронних атомів необхідно дібрати значення параметрів, число яких дорівнює числу електронів атома. Якщо вас не дуже турбує фізичний аспект справи, то задача ця майже арифметична: знайти таку комбінацію цифр, які в сумі дадуть експериментальне значення енергії відповідного стану. Скоро з'ясується, що таких комбінацій може бути дуже багато, навіть нескінченно багато. Справді, енергія може бути розподілена між електронами, які входять до складу атома у будь-якому співвідношенні. Закон збереження енергії для замкнених систем не заперечує можливості її перерозподілу між складовими. Імовірність здійснення кожного розподілу, очевидно, буде різною. Для будь-якого квантового стану кожен електрон атома (електронів більше двох) може мати необмежене число значень повної енергії, а отже, і розміщуватися на різних відстанях від ядра. Цей факт дозволяє запровадити деяку функцію $\Psi_1(r)$ (або у позначеннях, прийнятих у квантовій механіці, $\Psi_{nlms}(r)$), яка зв'язана з імовірністю того, що електрон (№1) у середньому буде розташований на відстані r від ядра і матиме деяке значення енергії $E_1(r)$. Для кожного електрона атома можна запровадити свою функцію $\Psi_i(r)$, яка зв'язана з імовірністю того, що i -й електрон також розташований на відстані r від ядра і має енергію $E_i(r)$. Якщо йдеться про середнє значення r_i і $E_i(r_i)$, то:

$$\langle E \rangle = const = \sum_i \langle E_i \rangle,$$

де $\langle E \rangle$ – середнє значення повної енергії системи, $\langle E_i \rangle$ – середнє значення енергії i -го електрона, який перебуває на деякій відстані $\langle r_i \rangle$ від ядра. Зауважимо, що конкретні значення $\langle r_i \rangle$ не є незалежними. Вони зв'язані з ефективним зарядом ядра атома і взаємним розташуванням решти електронів співвідношенням:

$$Z_{eff}^i = Z - \sum_j \frac{r_j^2}{r_i^2}.$$

Середнє значення енергії i -го електрона можна визначити через амплітуду ймовірності $\Psi_i(r)$ рівнянням:

$$\langle E_i \rangle = \int E_i(r) |\Psi_i(r)|^2 dr,$$

де $|\Psi_i(r)|^2$ – імовірність того, що електрон має енергію $E_i(r)$. Вважаючи, що функція $\Psi_i(r)$ у загальному випадку може бути комплексною, останню рівність можна записати в еквівалентній формі:

$$\langle E_i \rangle = \int E_i(r) |\Psi_i(r)|^2 dr = \int \Psi_i^*(r) E_i(r) \Psi_i(r) dr.$$

Використаємо основний постулат квантової механіки і перейдемо до операторної форми запису останнього рівняння. Будемо вважати, що рівняння:

$$\langle E_i \rangle = \int \Psi_i^*(r) \hat{H} \Psi_i(r) dr.$$

визначає оператор повної енергії, або оператор Гамільтона. Аналогічними рівняннями можуть бути визначені оператори й інших фізичних величин: координати, імпульсу, моменту імпульсу...

Вищевикладені міркування доводять зв'язок між квантовомеханічним підходом до визначення енергії певного стану і класичним. З фізичної точки зору ці підходи тотожні, але математика різна. Зауважимо лише, що введена нами амплітуда ймовірності (або хвильова функція) є суто математичним утворенням. Це поняття за своєю сутністю не передбачає ніякого фізичного змісту. Воно описує лише математичне сподівання деякого результату уявного експерименту. Хвильову функцію (розподіл вимірних величин) ми використовуємо завжди, коли обчислюємо середнє значення результатів вимірювання деякої величини (наприклад, довжини стола, маси тягарця тощо), якщо тільки експеримент повторюється достатню кількість разів (в ідеалі нескінченне число вимірювань). Тому поняття хвильової функції не передбачає ніяких особливих властивостей мікрочастинок. Зокрема, звідси не випливають ні хвильова природа мікрочастинок, ні співвідношення невизначеності Гейзенберга, ні інші висновки, які бентежать нашу уяву і суперечать здоровому глузду (детальніше див. розділ 1).

Звичайно, одне і те ж середнє значення деякої величини можна одержати практично необмеженим числом способів. Тому завжди можна знайти безмежне число функцій, які визначають амплітуду ймовірності деякого значення фізичної величини. Число таких функцій можна обмежити, постулюючи певну функціональну залежність для позначення амплітуди ймовірності. Наприклад,

вважати, що хвильова функція є комплексною експонентою. Оскільки ніяких фізично обґрунтованих обмежень на хвильову функцію не накладається (це і зрозуміло, оскільки ніякого реального фізичного об'єкта вона не являє), її можна вибирати, виходячи з деяких додаткових умов, наприклад, вимагаючи, щоб величина:

$$F_{fl} = \frac{2m\omega_{fl}}{\hbar} |\langle f|r|l\rangle|^2$$

визначала силу осцилятора переходу $l \rightarrow f$, а:

$$d_{fl} = e \langle f|r|l\rangle$$

дипольний електричний момент переходу $l \rightarrow f$. Електромагнітне випромінювання, зумовлене відмінним від нуля матричним елементом \mathbf{d}_{fl} , називають дипольним електричним випромінюванням і позначають $E1$.

Отже, якщо хвильова функція електрона у деякому квантовому стані може бути вибрана нескінченним числом способів, то, накладаючи обмеження на хвильову функцію у кожному квантовому стані, можемо додатково визначити силу осцилятора для переходів між будь-якими двома квантовими станами.

Введемо правила відбору для квантових переходів: якщо матричний елемент дорівнює нулю, то можна говорити, що перехід заборонений. Математичний апарат настільки “універсальний”, що дає змогу задовольнити будь-яку забаганку. Необмежене число варіантів, які дають деяке середнє значення, дозволяє накласти нескінченне число додаткових умов на хвильову функцію, а отже і пояснити незліченність різноманітних явищ! Щоправда, одержаний результат не має ніякого фізичного змісту і ніякого практичного значення. Ми просто можемо довести, що, наприклад, число 5 (експериментальне значення) можна подати у вигляді суми $2.5+1.5+1$ або нескінченного числа інших трьох чи, взагалі кажучи, необмеженого числа доданків: кожний доданок являє собою добуток будь-якого випадкового результату вимірювання на дібрану ймовірність його появи. Адже серед безмежного числа способів вибору хвильових функцій електрона у певному квантовому стані, кожна з яких задовольняє закон збереження енергії (або рівняння Шредінгера), не існує відомих нам фізичних умов, які дозволили б віддати перевагу якійсь одній із функцій серед багатьох інших. Накладаючи деякі додаткові обмеження на хвильову функцію, ми

зменшуємо число можливих комбінацій (до $\infty - N$, де N – число додаткових умов). Однак ніяке розумне число додаткових умов не зможе забезпечити однозначного результату. У кращому разі ми одержимо деяку допустиму для деякого квантового стану хвильову функцію. Однак ніколи не відомо, з якою імовірністю саме така хвильова функція реалізується у цьому квантовому стані і чи реалізується вона взагалі.

III. Хімічний зв'язок

Для того, щоб молекула мала певну геометричну форму, між атомами, які входять до її складу, повинні виникати такі сили, які здатні забезпечити її існування у вигляді самостійної частинки. У структурних формулах такий зв'язок зображують валентним штрихом, який вказує на зв'язок, але не дає ніякого опису його природи. Зазвичай розрізняють п'ять типів хімічного зв'язку: іонний, ковалентний, металевий, зумовлений силами Ван дер Ваальса та водневий.

Прийнято вважати, що для розуміння ковалентного зв'язку потрібен квантовомеханічний підхід, тобто вимагається розв'язок хвильового рівняння Шредінгера. Точний розв'язок рівняння Шредінгера сьогодні відомий лише для системи з одним ядром і одним електроном – атома водню. Щоправда, розв'язки для одноелектронної системи можна одержати і в рамках теорії Бора. Для найпростішої системи з двома ядрами – молекулярного іона водню – одержано лише наближені розв'язки. З огляду на це можна стверджувати, що успіхи, досягнуті при квантовомеханічному описі світу, набагато скромніші, аніж очікувалося. Справжнім досягненням квантової механіки слід вважати напрацювання низки наближених методів, що дозволяє отримати точні значення величин, які характеризують ці системи. Правда, заради цього довелося відмовитися від якісного аналізу (тобто від аналізу фізичної картини перебігу досліджуваного явища). У багатьох випадках змалювати детальну картину явища сьогодні ми ще не вміємо, однак ситуація може змінитися вже завтра. Численні невдачі у цьому напрямку намагалися пояснити їх принциповою неможливістю – така природа речей: у нас немає детальної картини перебігу квантових процесів тому, що такої картини не може бути взагалі. Дозволимо собі не погодитися з таким поясненням і спробуємо знайти класичний спосіб опису механізму зв'язування принаймні для найпростішої системи.

3.1. Молекулярний іон водню

Характер зв'язку в іоні молекули водню H_2^+ такий самий, як, власне, і в молекулі водню H_2 , і тому аналіз H_2^+ є зручною сходинкою до більш цікавої проблеми H_2 . Метою нашого аналізу буде обчислення міжатомної відстані та енергії зв'язку в молекулярному іоні водню. Незважаючи на те, що проблема молекулярного іона водню на сьогодні уже повністю розв'язана засобами квантової механіки, вона все ще привертає увагу дослідників через свою надзвичайну простоту. Ця зацікавленість посилюється тим фактом, що теорія Бора дозволяє достатньо детально пояснити властивості атома водню, у той час як для молекулярного іона водню “виникають” принципові труднощі, які, за загальним визнанням, узагалі не можуть бути подолані в рамках класичної фізики. Оскільки в першому наближенні (коли не враховується рух ядер) молекулярний іон водню практично не відрізняється від атома водню (один електрон і два нерухомих ядра), такий кардинальний висновок здається зовсім не обґрунтованим. Іншими словами, вимагає з'ясування такий дивний факт: чому система електрон – протон є класичною, а протон – електрон – протон суто квантовою, хоча до складу як першої, так і другої систем входить лише одна рухома частинка.

Виникає запитання: який надзвичайно важливий, але ніким досі не помічений механізм починає відігравати таку вирішальну роль і спричиняє такий вплив, що молекулярний іон водню “приймає рішення” про перехід до виключно квантової – імовірнісної поведінки? Іншими словами, проблема, винесена у заголовок, полягає в тому, щоб з'ясувати, а чи не може бути система протон – електрон – протон настільки ж “квантовою” або “класичною”, як і система протон – електрон.

Для з'ясування цього факту простежимо утворення молекулярного іона водню при наближенні “голого” протона до атома водню. Під дією електричного поля “голого” протона електрон атома водню намагатиметься наблизитися до нього, а протон атома водню, навпаки, віддалитися. Внаслідок притягання до обох протонів електронна орбіта розташується у площині, перпендикулярній до прямої, яка з'єднує ядра. При наближенні ядер площина орбіти зміщується уздовж лінії ядер у напрямку до “голого” протона. Це зміщення електронної орбіти триватиме доти, доки сили, які діють на електрон з боку кожного протона, не зрівноважаться. При

подальшому наближенні ядер збільшується сила, яка діє з боку кожного ядра на електрон, і зростає сила відштовхування між ядрами. Перша зменшує діаметр електронної орбіти, а друга намагається розвести ядра, тобто збільшити відстань між ними. Коли відстань між ядрами зростає, обидві сили змінять знак на протилежний. Коливання ядер уздовж лінії, яка їх з'єднує, здійснюється у такт з коливаннями діаметра електронної орбіти, що забезпечує динамічну рівновагу в системі. Оскільки частота коливань ядер набагато менша, ніж частота обертання електрона на орбіті, електрон буде рухатися по спіралі, яка розкручується при віддаленні ядер і закручується при їх наближенні. Невеликі коливання діаметра електронної орбіти можна усереднити. У цьому випадку можна вважати, що електрон у молекулярному іоні водню рухається по коловій орбіті сталого радіуса, площина якої перпендикулярна до лінії ядер.

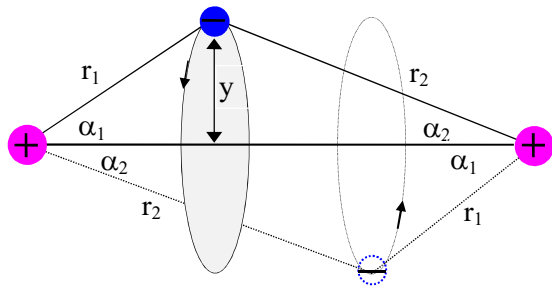


Рис. 3.1. Модель молекулярного іона водню за Бором (пунктиром зображено симетричне розташування електронної орбіти).

Динамічну модель молекулярного іона водню, яка забезпечує динамічну рівновагу в системі протон – електрон – протон, зображено на рис. 3.1. Через еквівалентність протонів можлива симетрична орбіта для електрона, яка розміщена біля другого протона і тотожна з першою. Коли площина орбіти проходить через середину відстані між протонами, обидві орбіти зливаються.

Зауважимо, що вибрана модель відповідає стаціонарному станові молекулярного іона водню, оскільки у будь-який момент часу взаємне розміщення зарядів системи не змінюється. Це дозволяє вибрати систему координат, яка обертається з частотою обертання електрона на орбіті. У цій системі координат усі заряди можна

вважати нерухомими, а взаємодію між ними описувати законами електростатики (коливання ядер не беруться до уваги).

З боку протонів на електрон, який обертається навколо лінії ядер, діють сили, які за законом Кулона дорівнюють:

$$F_1 = q^2/r_1^2; F_2 = q^2/r_2^2, \quad q = e/(4\pi\epsilon_0)^{1/2}.$$

Під дією цих сил електрон перебуває у положенні стійкої рівноваги, якщо їх горизонтальні складові рівні:

$$F_1 \cdot \cos(\alpha_1) = F_2 \cdot \cos(\alpha_2)$$

або

$$q^2/r_1^2 \cdot \cos(\alpha_1) = q^2/r_2^2 \cdot \cos(\alpha_2),$$

а вертикальні – зрівноважені відцентровою силою:

$$F_1 \cdot \sin(\alpha_1) + F_2 \cdot \sin(\alpha_2) = mv^2/r_1 \cdot \sin(\alpha_1).$$

Щоб протони перебували у рівновазі, сила притягання кожного протона до електрона повинна урівноважуватися силою їх взаємного відштовхування. Для горизонтальних складових сил, які діють на кожний протон, отримаємо:

$$q^2/r_1^2 \cdot \cos(\alpha_1) = q^2/d^2;$$

$$q^2/r_2^2 \cdot \cos(\alpha_2) = q^2/d^2.$$

Вертикальні складові сил, які діють на кожний протон, урівноважуються відцентровою силою, яка виникає внаслідок обертання протона навколо центра мас молекули. У першому наближенні рух протонів не враховуємо, тобто вважаємо, що центр мас системи лежить на лінії, яка з'єднує центри двох протонів.

У моделі Бора записана система рівнянь повинна бути доповнена умовою квантування (перший постулат Бора):

$$m \cdot v \cdot y = n \hbar,$$

де n – не обов'язково ціле число. Така вимога не порушує другого постулату Бора: випромінювання або поглинання світла здійснюється квантами з енергією $\hbar\omega$ при переході електрона з одного стаціонарного стану в інший. Енергія світлового кванта дорівнює різниці енергій тих стаціонарних станів, між якими здійснюється квантовий перехід електрона:

$$\hbar\omega = E_n - E_m.$$

Для атома водню обидва постулати Бора виконуються при цілочисельних значеннях n . У більш складних випадках умова квантування не обов'язково повинна включати цілі числа для значення n . Це і зрозуміло, адже перший постулат Бора визначає енергію кожного рівня, а другий – відстань між енергетичними рівнями. Якщо в енергетичній шкалі змістити усі рівні на одну і ту ж величину, відстань між ними не зміниться. Тому в умові квантування можна вважати, що $n = n' + \Delta n$, де n' набуває лише цілочисельних значень, а Δn – коректувальний доданок, який і визначає зміщення усіх рівнів на однакову величину. Коректування квантових чисел у фізиці вже застосовувалося раніше. Зокрема, таким прийомом користувався Рідберг, записуючи емпіричну формулу для обчислення спектральних термів водневоподібних атомів.

Радіус електронної орбіти пов'язаний із розміщенням електрона стосовно до протонів очевидним рівнянням (рис. 3.1):

$$y = r_1 \cdot \sin(\alpha_1) = r_2 \cdot \sin(\alpha_2).$$

Відстань між ядрами зв'язана з параметрами електронної орбіти рівнянням:

$$r_1 \cdot \cos(\alpha_1) + r_2 \cdot \cos(\alpha_2) = d,$$

де d – параметр. Його значення вибирають, виходячи з умови мінімального значення повної енергії системи. Враховуючи геометричні співвідношення між параметрами орбіти і умову квантування, можемо розв'язати наведену вище систему рівнянь для молекулярного іона водню та обчислити усі величини, які входять у ці рівняння: r_1 , r_2 , α_1 , α_2 . Зокрема, можна одержати аналітичний вираз для міжатомної відстані в молекулярному іоні водню:

$$d = n^2 \hbar^2 / m^2 q^2 / [\{\cos^{1/2}(\alpha_1) \sin(\alpha_1)\}^3 \cdot \{\text{tg}(\alpha_1) + \text{tg}(\alpha_2)\}]$$

або

$$d = n^2 \hbar^2 / m^2 q^2 / [\{\cos^{1/2}(\alpha_2) \sin(\alpha_2)\}^3 \cdot \{\text{tg}(\alpha_1) + \text{tg}(\alpha_2)\}].$$

Повна енергія системи дорівнює сумі енергій попарної взаємодії усіх зарядів системи плюс кінетична енергія електрона (кінетичною енергією протонів ми знехтували у першому наближенні):

$$E = -q^2 [1/r_1 + 1/r_2 - 1 - \{\sin^2(\alpha_1)/2r_1 + \sin^2(\alpha_2)/2r_2\}].$$

Мінімізуючи енергію системи, можемо знайти значення n , яке забезпечує мінімум енергії. Відстань між протонами d , при якій електронна енергія становить мінімум, є рівноважною відстанню. Різниця

$$E_{зв} = E(\infty) - E(d)$$

є енергією дисоціації молекули, тобто енергією, яку треба затратити на розрив зв'язку між атомами. Коли $d \rightarrow \infty$, зв'язок розривається і залишається ізольований атом водню та “голий” протон. Енергія такої системи дорівнює енергії іонізації атома водню.

У результаті проведених розрахунків одержано такі значення невідомих параметрів траєкторії електрона:

$$\alpha_1 = 0,94899 \text{ рад}; \quad \alpha_2 = 0,80999 \text{ рад}; \quad n = 1,045214$$

$$d = 1,051999 \text{ \AA}; \quad E_{зв} = -2,650687 \text{ eV}.$$

Порівнюючи обчислені величини з їх експериментальними значеннями $d = 1,052^3 \text{ \AA}$ і $E_{зв} = 2,6507_8 \text{ eV}$ [1, 2], бачимо, що з обчислювальної точки зору одержано абсолютний збіг результатів розрахунку з експериментом.

Звернемо увагу на той факт, що в результаті виникнення зв'язку між атомом водню і протоном зв'язана система (молекулярний іон водню) набуває певного значення дипольного моменту⁷. Виниклий дипольний момент включає дві складові: по-перше, незалежну від часу складову, яку назвемо статичним дипольним моментом – це проекція дипольного моменту на лінію, яка з'єднує центри мас протонів; по-друге, складову, орієнтація якої змінюється з частотою обертання електрона навколо ядра, яку назвемо динамічним дипольним моментом, – це проекція дипольного моменту на напрямок, перпендикулярний до лінії ядер. Середнє значення динамічного дипольного моменту дорівнює нулю, як і дипольний момент у атомі водню. Отже, якщо описувати зв'язок між атомами у рамках дипольної моделі, можна сказати, що результатом встановлення зв'язку в молекулярному іоні водню є виникнення статичного та зміна величини динамічного дипольних моментів атома водню під дією електричного поля “голого” протона.

⁷Оскільки сумарний заряд системи не дорівнює нулю, дипольний момент залежить від вибору початку координат.

Знаючи величини швидкості електрона на орбіті та радіус орбіти, можемо обчислити магнітний момент електрона:

$$p_m = eS/T,$$

де T – період обертання електрона на орбіті; S – площа, охоплена орбітою електрона. Після підстановки S і T знаходимо:

$$p_m = e/2m L,$$

де $L = m \cdot v \cdot r$ – механічний момент. Обчислення дають таке значення магнітного моменту: $p_m = 9,693396 \cdot 10^{-24} \text{ А} \cdot \text{м}^2$, що відрізняється від величини магнетону Бора ($\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ А} \cdot \text{м}^2$). Така зміна магнітного моменту електрона при утворенні зв'язку з іншим атомом цілком зрозуміла і не потребує якогось обґрунтування. Магнітний момент, як і механічний, є вектором. У молекулярному іоні водню цей вектор спрямований уздовж лінії, яка з'єднує протони.

Система протон – електрон – протон є особливою у тому розумінні, що має і магнітний момент (орбітальний), і електричний дипольний момент, причому вони обидва спрямовані вздовж лінії, яка з'єднує центри протонів. Орієнтуючи електричний дипольний момент молекулярного іона водню електричним полем, ми одночасно орієнтуємо і його магнітний момент. Оскільки у цій системі магнітний момент можна зорієнтувати як електричним, так і магнітним полями, виникають умови для перевірки гіпотези спіна – власного магнітного моменту електрона. Дійсно, при розміщенні такої системи в електричному полі електричний дипольний момент вишиковується вздовж поля, а магнітний (орбітальний) – уздовж лінії ядер (за або проти поля). При відсутності магнітного поля спіновий момент не повинен мати якогось визначеного напрямку в просторі, тому не впливатиме на результати вимірювання магнітного моменту. Отже, в електричному полі можна виміряти величину орбітального магнітного моменту молекулярного іона водню. Якщо ж молекулярний іон водню розмістити в магнітному полі, то будуть орієнтуватися обидва моменти: як орбітальний, так і власний момент електрона (спін). Результуючий момент вишикується вздовж або назустріч напрямку магнітного поля. Величина цього результуючого моменту може бути виміряна. Порівнюючи результати вимірювання магнітних моментів в електричному і магнітному полях, можемо підтвердити або спростувати гіпотезу спіна електрона. Практичне здійснення такого експерименту пов'язане з певними труднощами, оскільки

молекулярний іон водню має ненульовий електричний заряд, дія зовнішнього електричного поля не зводиться лише до орієнтування диполя.

Використовуючи одержані результати, обговоримо один із можливих механізмів здійснення ковалентного зв'язку. Загальноприйнятим механізмом ковалентного зв'язку є обмін електроном між атомами. Внаслідок обміну енергетичні рівні електронів у атомах розщеплюються – енергія одного рівня збільшується, а іншого – зменшується. Величина розщеплення і визначає енергію зв'язку.

Зробимо деякі грубі оцінки ймовірності обмінної моделі ковалентного зв'язку. Знайдені параметри орбіти електрона у молекулярному іоні водню показують, що в будь-який момент часу електрон розташований ближче до одного з ядер. Оскільки можливе і симетричне розміщення, електрон розташовується ближче до другого атома, а параметри орбіти такі ж, як і в першому випадку. На рис. 3.1 еквівалентну орбіту зображено пунктиром. Найкоротший шлях для обміну електронами показано пунктирними стрілками.

Спробуємо оцінити можливості його здійснення. Найменша відстань між орбітами (в перпендикулярному до орбіт напрямку), одержана в нашому розрахунку, дорівнює $0,2024318 \text{ \AA}$. Якщо вважати, що електрон здійснює обмін по найкоротшому шляху і має швидкість у цьому напрямку, яка дорівнює орбітальній швидкості електрона, тоді для подолання відстані між електронними орбітами у $0,2024318 \text{ \AA}$ електрон затратить час $\Delta t = 1,04966 \cdot 10^{-17} \text{ с}$. Трактуючи Δt як невизначеність часу, за співвідношенням невизначеності Гейзенберга можемо обчислити невизначеність енергії, яка необхідна для здійснення переходу від одного ядра до іншого:

$$\Delta E \geq \hbar/\Delta t.$$

Підставляючи знайдене значення Δt , обчислимо невизначеність енергії електрона: $\Delta E = 60 \text{ еВ}$. Знайдена величина на кілька порядків разів перевищує енергію обертання молекулярного іона водню, яка для орбітального квантового числа $j=1$ дорівнює $7,282271 \cdot 10^{-3} \text{ еВ}$ [1, 2]. Отже, обертання молекули навколо центра мас на кілька порядків разів більш імовірне, аніж прямий обмін електроном. Унаслідок обертання молекули як цілого електрон атома може зайняти у просторі симетричне положення (орбіту зображено на рис. 3.1

пунктиром). Однак такий процес не можна трактувати як обмін електронами, оскільки він супроводжується й обміном ядрами.

Зроблені елементарні оцінки доводять, що обмін електронами у молекулі водню малоймовірний. Проте не слід перебільшувати значення цих оцінок – головним чином через те, що класичний механізм обміну поєднується з квантовою оцінкою невизначеності енергії. Таке поєднання класично квантового підходу не дуже законне. Тому обмінний механізм ковалентного зв'язку потребує подальшого обґрунтування.

Одержані результати дають змогу зробити такі висновки:

1. Квантова система протон – електрон – протон (молекулярний іон водню) добре описується у рамках моделі Бора, в усякому разі не гірше, ніж система протон – електрон (атом водню), на якій лише і було продемонстровано модель Бора.
2. Поняття траєкторії електрона (стосовно до електрона в молекулярному іоні водню) все ще має реальний фізичний зміст, оскільки дозволяє одержати правильні значення параметрів, які характеризують досліджувану мікросистему – міжатомну відстань у молекулі та енергію зв'язку.
3. Ковалентний зв'язок у молекулярному іоні водню не має обмінного характеру і не пов'язаний з перестрибуванням електрона від одного протона до іншого. Встановлення зв'язку в молекулярному іоні водню призводить лише до зміщення електронної орбіти вздовж лінії, яка з'єднує центри двох протонів. Зовні це сприймається як зміщення центра розподілу від'ємного заряду в напрямку до середини відстані між протонами. Однак, це зміщення є не причиною зв'язку, а лише його наслідком.
4. Унаслідок встановлення зв'язку в молекулярному іоні водню виникає магнітний момент, орієнтований уздовж лінії, яка з'єднує центри протонів, а його напрямок визначається напрямком обертання електрона на орбіті. Величина цього магнітного моменту дорівнює $1,045214 \mu_B$.

Наведені результати розрахунку молекулярного іона водню, на наш погляд, не бездоганні. Рівняння, які визначають положення рівноваги протонів у системі, задовольняються лише з точністю до другого знаку після коми (див. табл. 3.2). Тим часом міжатомна відстань і енергія зв'язку з обчислювальною точністю узгоджуються з їх експериментальними значеннями. Звичайно, можна з абсолютною точністю збалансувати сили, які діють на заряди в положенні

рівноваги, але при цьому енергія зв'язку і (або) міжатомна відстань уже не будуть збігатися з їх експериментальними значеннями.

Таблиця 3.2. Параметри молекулярного іона водню

α_1 , рад	α_2 , рад	r_e , Å	$\Delta E_{зв}$, eV	Рівновага ядер	Рівновага ел.	n
0.889324	0.889324	0.9994	6.728485459E-05	-1.10170 E-04 -1.10224 E-04	-2.43471 E-08	1.04440
0.889296	0.889296	0.9995	3.295452916E-04	-7.874607E-06 -7.730829E-06	-5.12778 E-08	1.04439
0.889293	0.889293	0.99955	-8.24420131E-05	2.337748E-06 2.337748E-06	+6.0353 E-08	1.04441
0.889285	0.889285	0.9996	2.035586512E-04	3.452301E-05 3.452301E-05	2.711781 E-08	1.04441
0.889294	0.889294	1.0523	-0.54889148E-06	4.663441E-07 9.024714E-07	-5.93468 E-07	1.07161
0.976077	0.786076	1.0523	-3.28704823E-06	7.855844E-02 -7.321199E-03	0.077555	1.04653

У табл. 3.2 наводяться результати обчислення, які показують, що абсолютна рівновага зарядів і точний збіг міжатомної відстані з її експериментальним значенням для молекулярного іона водню може бути досягнутий, якщо обчислене значення енергії зв'язку відрізняється від експериментального на $\Delta E_{зв} = -0.5488914847373962$ eV. Якщо ж обчислене значення енергії зв'язку точно дорівнює експериментальному, то абсолютна рівновага зарядів досягається лише тоді, коли міжатомна відстань у молекулярному іоні дорівнює 0.99955 Å. При збільшенні відстані між протонами від 0.9995 до 0.99955 Å сили притягання між ними переходять у сили відштовхування (табл. 3.2). Тобто положення рівноваги відповідає відстані, яка лежить усередині вказаного проміжку. Положення рівноваги є стійким, оскільки невеликі відхилення ядер від положення рівноваги викликають сили, спрямовані у протилежний до зміщення бік. Наведені результати також показують, що ніяких особливих сил відштовхування (окрім кулонівських) вводити не треба.

Якщо ж забезпечується повний збіг як енергії зв'язку, так і відстані між протонами (табл. 3.2), то умова рівноваги зарядів

порушується. Причому для усіх зарядів сила спрямована в одному напрямку, тобто викликає поступальний рух молекулярного іона як цілого.

Наведені обчислення дозволяють стверджувати, що у молекулярному іоні водню практично не вдається забезпечити абсолютної статичної рівноваги зарядів і одержати абсолютного збігу між експериментальними й обчисленими значеннями міжатомної відстані і (або) енергії зв'язку. Можливе пояснення слід шукати у звичних умовах, у яких система спостерігається експериментально. Тут ми, очевидно, маємо справу не з утворенням стаціонарної системи внаслідок взаємодії систем, які містять одне ядро, а скоріше зі сповільненням розпаду конфігурації, яка виникла внаслідок несподіваного відриву одного електрона в результаті взаємодії з одиничною частинкою. З іншого боку, зауважимо, що експериментально не вдається перевірити умову рівноваги зарядів у молекулярному іоні водню, а тому невідомо, чи помірні експериментально величини відповідають рівноважній конфігурації, чи ні.

Найбільш вірогідна причина, через яку не вдалося провести бездоганний класичний розрахунок молекулярного іона водню, полягає у тому, що припущення про незалежність допустимих рухів молекули, очевидно, є неправильним. Іншими словами, недопустимо розділяти електронні, коливальні й обертальні степені вільності молекули і аналізувати кожний рух окремо. Правильні результати можна одержати лише при комплексному підході, коли розрахунки проводяться як з урахуванням усіх можливих рухів молекули, так і їх взаємного впливу.

Класичні розрахунки можуть дати абсолютний збіг обчислених значень з експериментальними лише за умови, що враховано всі особливості системи. Для молекулярного іона водню таких особливостей можна назвати набагато більше, ніж перелічено вище. Зокрема, необхідно було б урахувати той факт, що обертання електрона здійснюється навколо центра мас, який не розташований на лінії ядер. Навколо центра мас системи обертання здійснюють і протони. З цим обертанням пов'язана не лише кінетична енергія ядер, але і модуляція відстаней електрон – протон. З іншого боку, зовсім не враховувалася магнітна взаємодія. Ці обставини можна врахувати, якщо ввести ефективний заряд ядра $Z_{\text{eff}}=Z-\sigma$. Вводячи ефективний заряд, можемо одержати точний збіг обчислених значень параметрів

молекулярного іона водню з експериментальними, не змінюючи значення головного квантового числа.

Одержані результати дозволяють легко здійснити перехід до ефективного заряду ядра $Z_{\text{eff}}=Z/n^2=1/1,045214^2=0.9154$. Вводячи у наші співвідношення Z_{eff} , можемо врахувати всі взаємодії, які не бралися до уваги при проведенні обчислень. Якщо якісь із вказаних взаємодій вдасться врахувати в майбутньому, величина Z_{eff} буде збільшуватися, прямуючи до одиниці. Тому для молекулярного іона водню можна вважати, що значення Z_{eff} визначає ступінь детальності проведених обчислень. Чим ближче це число до одиниці, тим детальніші обчислення проведено, тим більше можливих взаємодій враховано.

3.2. Основний стан молекули водню. Класичний розрахунок *ab initio*

Дослідимо модель молекули водню H_2 , спираючись на борівську модель атома водню: кожний атом водню являє собою протон, навколо якого по борівських орбітах обертається електрон. Якщо атоми розміщені нескінченно далеко один від одного, орієнтація орбіт електронів довільна. При зближенні атомів їх заряди починають взаємодіяти. Внаслідок цього взаємне розташування зарядів повинно змінитися у порівнянні з їх розміщенням в ізольованих атомах так, щоб між атомами виникли сили притягання. Давня думка про те, що два додатних і два від'ємних заряди не можна розмістити так, щоб результуюча сила була силою притягання, сьогодні вже нікого не переконує.

Як і при вивченні молекулярного іона водню, не беремо до уваги рух ядер (у першому наближенні). У наступному наближенні можуть бути введені необхідні уточнення. Вважаємо також, що електрони завжди рухаються за ядрами, тобто у будь-який момент часу електрони займають рівноважні положення стосовно до обох ядер. Не враховуємо також магнітних ефектів.

Для спрощення обчислень спробуємо якісно уявити собі вплив електричних зарядів кожного атома на розташування зарядів іншого атома. Відштовхування між однойменними зарядами (електрон–електрон і протон–протон) намагатиметься розмістити їх на максимально можливій відстані. Для електронів це означає, що вони завжди повинні розміщуватися на протилежних боках своїх орбіт. А

ядра розташуються так, щоб взаємне притягання кожного протона до двох електронів дозволило не лише компенсувати взаємне відштовхування протон–протон і електрон–електрон, але й забезпечило б певну величину енергії зв'язку молекули. Остання умова може бути виконана лише тоді, коли орбіти обох електронів перпендикулярні до лінії, яка з'єднує рівноважні розташування ядер, а електрони знаходяться на протилежних боках орбіт. Взаємне відштовхування електрон–електрон компенсується з одного боку притяганням до протонів, а з другого – відцентровою силою, яка діє на електрони при їх орбітальному русі.

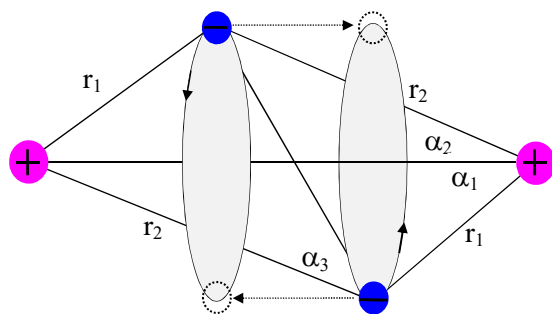


Рис. 3.2. Модель молекули водню (за Бором).

Модель молекули водню, яка задовольняє цим вимогам, зображена на рис. 3.2. У стаціонарному стані відносно розташування усіх зарядів не може змінюватися з плином часу. Для виконання цієї умови електронні орбіти кожного атома орієнтуються перпендикулярно до лінії, яка з'єднує протони, а електрони розташовуються на орбітах на максимальній відстані один від одного. Щоб установлена рівновага не порушувалася з часом, взаємне розміщення електричних зарядів не повинно змінюватися, тобто рух електричних зарядів є взаємоузгодженим: розташування кожного заряду залежить від розміщення інших трьох зарядів системи, і це узгодження не змінюється з плином часу. Іншими словами, у рухомій системі координат, зв'язаній з рухомими електронами, взаємне розташування електричних зарядів у молекулі водню відповідає зображеному на рисунку і не змінюється у часі, тобто є статичним. Це дозволяє користуватися законами електростатики при проведенні обчислень.

Основний стан молекули водню двократно вироджений, тобто обидва електрони мають однакову енергію і відповідно, однакові параметри електронних орбіт. Тому достатньо знайти параметри орбіти лише одного електрона.

Користуючись позначеннями, введеними на рис. 3.2, запишемо умови рівноваги електричних зарядів (електрона і протона). Для горизонтальної складової сили, яка діє на електрон і протон:

$$q^2/r_1^2 \cos\alpha_1 + q^2/r_{12}^2 \cos\alpha_3 = q^2/r_2^2 \cos\alpha_2;$$

$$q^2/r_1^2 \cos\alpha_1 + q^2/r_2^2 \cos\alpha_2 = q^2/d^2.$$

Для вертикальної складової сили, яка діє на електрон:

$$q^2/r_1^2 \sin\alpha_1 + q^2/r_2^2 \sin\alpha_2 - q^2/r_{12}^2 \sin\alpha_3 = m^2 v^2 / r_1 \sin\alpha_1.$$

Оскільки ми не враховуємо рух протонів, то, відповідно, не записуємо вертикальної складової сили для протонів.

Наведені рівняння треба доповнити умовами квантування:

$$m v r_1 \sin\alpha_1 = n \hbar; m v r_2 \sin\alpha_2 = n \hbar.$$

де n – не обов'язково ціле число. При русі ядра у центральному полі квантове число n набуває лише цілочисельних значень. У молекулі водню центральна симетрія поля може порушуватися як унаслідок взаємодії електрон–електрон, так і взаємодії протон–електрон, протон–протон та інших причин.

Із рис.3.2 можна записати такі геометричні умови:

$$2r_1 \sin\alpha_1 = r_{12} \sin\alpha_3; \text{ або } 2r_2 \sin\alpha_2 = r_{12} \sin\alpha_3.$$

Після підстановки $r_2 = r_1 \sin\alpha_1 / \sin\alpha_2$, і $r_{12} = 2r_1 \sin\alpha_1 / \sin\alpha_3$ можна записати умову рівноваги зарядів:

$$\sin 2\alpha_1 \sin\alpha_1 + \sin 2\alpha_3 \sin\alpha_3 / 4 - \sin 2\alpha_2 \sin\alpha_2 = 0.$$

Із вищенаведених рівнянь знайдемо рівноважну відстань між протонами у молекулі водню:

$$d = n^2 \hbar^2 / m^2 q^2 (\sin^3 \alpha_1 + \sin^3 \alpha_2 - \sin^3 \alpha_3 / 4) [2 / (\sin 2\alpha_1 \sin\alpha_1 + \sin 2\alpha_2 \sin\alpha_2)]^{1/2}$$

Обчислимо енергію системи. Потенціальна енергія включає енергію парних взаємодій усіх зарядів системи:

$$U = -2q^2/r_1 - 2q^2/r_2 + q^2/d + q^2/r_{12} = -q^2/d \{ (2\sin\alpha_1 + 2\sin\alpha_2 +$$

$$- \sin\alpha_3/2)(2/(\sin 2\alpha_1 \sin\alpha_1 + \sin 2\alpha_2 \sin\alpha_2))^{1/2} - 1\}.$$

Кінетична енергія є сумою кінетичної енергії електронів (кінетичною енергією протонів ми знехтували у першому наближенні):

$$T = -q^2/d(\sin^3\alpha_1 + \sin^3\alpha_2 - \sin^3\alpha_3/4)[2/(\sin 2\alpha_1 \sin\alpha_1 + \sin 2\alpha_2 \sin\alpha_2)]^{1/2}.$$

Повна енергія системи в основному стані $E=U+T$ повинна мати мінімальне значення. Для його знаходження можна використати варіаційний принцип, який застосовується у квантовій механіці для наближеного розв'язування рівняння Шредінгера [4].

У квантовій механіці чинять так. Якщо рівноважна конфігурація ядер основного електронного стану береться із експериментальних даних, варіаційний метод може бути безпосередньо використаний для знаходження хвильової функції і енергії основного стану. Якщо рівноважна конфігурація основного електронного стану невідома, доводиться розв'язувати задачу для ряду конфігурацій. Рівноважною конфігурацією основного стану буде та конфігурація, яка дає абсолютний мінімум електронної енергії системи.

У випадку класичного підходу варіаційним параметром є число n . Мінімізуючи енергію системи, можемо знайти значення n , яке відповідає рівноважній конфігурації основного стану і забезпечує абсолютний мінімум енергії. Різниця:

$$E_{зв} = E(\infty) - E(d)$$

є енергією дисоціації молекули, тобто енергією, яку треба затратити на розрив зв'язків між атомами. Коли $d \rightarrow \infty$, зв'язок розривається і отримуються два ізольованих атоми водню. Енергія такої системи дорівнює подвоєній енергії іонізації атома водню.

Проведені розрахунки дали такі результати:

$$\alpha_1 = 1,111515 \text{ рад}; \alpha_2 = 1,000013 \text{ рад}; \alpha_3 = 1,497169 \text{ рад};$$

$$n = 1,147442; \quad d = 0,74144 \text{ \AA}; \quad E_{зв} = -4,4781 \text{ eV}.$$

Порівнюючи обчислені величини з їх експериментальними значеннями ($d=0,74144 \text{ \AA}$ і $E_{зв}=-4,4781 \text{ eV}$) [1, 2], бачимо їх абсолютний збіг. Якщо критерієм істинності запропонованої моделі вважати збіг експериментальних і теоретичних результатів, то можна стверджувати, що описана модель молекули водню достатньо близька до реальної.

Варіюючи значення головного квантового числа, ми прагнули максимально точно апроксимувати строгий розв'язок. Таким чином змогли отримати параметри основного стану молекули водню, які з обчислювальної точки зору практично не відрізняються від точних. Однак можна було б вибрати й інший варіаційний параметр – ефективний заряд ядра $Z_{\text{eff}}=1/1,147442^2$, залишаючи незмінним квантове число $n = 1$. Якщо Z_{eff} вважати показником ступеня детальності проведених обчислень, подібно до того, як це зроблено при розрахунку молекулярного іона водню, то більше відхилення Z_{eff} від його дійсного значення одиниці вказує, що вибрана модель гірше узгоджується з реальною. Чим ближче значення Z_{eff} до одиниці, тим детальніші обчислення були проведені і тим точніше модель відповідає реальній картині. Причин, які погіршують цю відповідність, є багато. Деякі з них перелічено при аналізі молекулярного іона водню. На додаток до них треба вказати ще одну, яка є найголовнішою для молекули водню. Вона пов'язана з порушенням адіабатичного наближення при визначенні взаємного розташування двох електронів.

Хоча з практичної точки зору квантовомеханічні розрахунки для молекули водню дали такий же збіг параметрів із результатами експерименту, точна класична модель має низку дуже сутєвих переваг. Перелічимо лише найфундаментальніші з них без докладного обґрунтування:

1. Результати вдалося одержати в аналітичному вигляді (якщо не брати до уваги значення квантового числа n).
2. Одержано наочну картину, яка розкриває фізичну сутність ковалентного зв'язку атомів.
3. Запропоновано класичну інтерпретацію поняття спин електрона і знайдено обґрунтування принципу Паулі.
4. Одержано вагомні аргументи, які дозволяють поставити під сумнів справедливість загальноприйнятої інтерпретації співвідношень невизначеності Гейзенберга і все, що з ним пов'язано.

Незважаючи на абсолютний збіг обчислених для молекули водню значень міжатомної відстані та енергії зв'язку з результатами експерименту, наведені результати розрахунку все ж не позбавлені недоліків. Їх щонайменше два:

1. Одержані результати не задовольняють віріальну теорему [5]: для довільного стаціонарного стану системи частинок кінетична

енергія дорівнює половині потенціальної енергії і має протилежний знак.⁸

2. Знайдена міжатомна відстань у молекулі водню не відповідає умові рівноваги протонів. Сили, які діють на кожний протон, зрівноважені лише з точністю до 10^{-2} , у той час як сили, які діють на електрони, збалансовані набагато краще (не гірше 10^{-6}). Крім того, зміщення протонів від положення рівноваги не викликає сили, яка намагається повернути їх до положення рівноваги. Отже, знайдене розташування протонів у молекулі водню не відповідає положенню стійкої рівноваги, а тому має бути уточнене. Зауважимо, що у рамках розглядуваної моделі неможливо краще збалансувати сили, які діють на кожен протон.

Оскільки сили, які діють на протони, при їх розташуванні на вказаній відстані є силами відштовхування (у прийнятій моделі це відповідає від'ємному знакові сили), тому другу умову можна задовольнити, якщо розвести протони на більшу відстань. Тобто у подальшому обчисленні вважатимемо r_e варіаційним параметром і знайдемо таке його значення, при якому протони й електрони перебуватимуть у точках стійкої рівноваги: сили, які діють на них, будуть збалансовані, а будь-яке зміщення від положення рівноваги викликає сили, які намагатимуться повернути атоми до положення рівноваги. Параметри моделі, які відповідають розташуванню атомів в околі точки стійкої рівноваги, зведено у табл. 3.2.

Наведені у табл. 3.2 результати дозволяють визначити міжатомну відстань, яка відповідає положенню стійкої рівноваги протонів. Рівноважне положення атомів відповідає відстані між ними: від 0,767765 до 0,767766 Å. На відстані 0,767765 Å між протонами діють сили відштовхування, які намагаються розвести протони. При збільшенні відстані між протонами до 0,767766 Å починають діяти сили притягання, які намагаються зменшити відстань між ними. Отже, знайдена відстань дійсно відповідає положенню стійкої рівноваги протонів.

⁸ Непослідовним вважаємо намагання вводити теорему віріала стосовно до стану, який описується хвильовою функцією Ψ . Адже при квантовомеханічному аналізі, коли виконується співвідношення невизначеності Гейзенберга, певне значення має лише повна, але не кінетична та потенціальна енергії окремо.

Таблиця 3.2. Параметри моделі основного стану молекули водню в околі точки стійкої рівноваги протонів

α_1 , рад	α_2 , рад	α_3 , рад	r_e , Å	T, eB	-U, eB	Рівновага ядер.	Рівновага ел.	$n_1=n_2$
1.05492	1.054922	1.570796	0.74144	11.74485	46.2086	-3.96882E-02	1.444485E-07	1.14776
1.04722	1.047216	1.570795	0.76777	11.36038	45.4397	-9.73992E-05	-1.94007E-07	1.14809
1.04720	1.047202	1.570796	0.767775	11.35967	45.43823	-2.36896E-05	-1.89886E-07	1.14809
1.04720	1.047199	1.570796	0.767776	11.35953	45.43795	-8.20399E-06	-5.66993E-08	1.14809
1.04722	1.047176	1.570767	0.7677765	11.35946	45.43782	-1.51667E-07	-5.11427E-06	1.14809
1.04721	1.04719	1.570791	0.7677766	11.35944	45.43777	4.680009E-07	-9.12685E-07	1.14809
1.04720	1.047196	1.570795	0.7677767	11.35943	45.43775	2.326299E-06	1.831982E-08	1.14809
1.04720	1.047196	1.570796	0.767777	11.35938	45.43766	6.662317E-06	-3.19375E-08	1.14809
1.04720	1.047193	1.570795	0.7677775	11.35931	45.43753	1.471495E-05	-3.66388E-07	1.14809
1.04720	1.047191	1.570794	0.767778	11.35924	45.43738	2.214818E-05	-4.90303E-07	1.14809

У табл. 3.2 наведено значення кінетичної енергії електронів і потенціальної енергії парної взаємодії усіх зарядів системи. Одержані значення дозволяють з'ясувати, що з обчислювальною точністю знайдене значення енергії зв'язку молекули водню збігається з експериментальним. Ці значення також дають змогу встановити, що з точністю до 5-го знака після коми (з обчислювальною точністю) виконується і віріальна теорема. Слід зауважити, що наведена точність визначається лише числом значущих цифр, які задають міжатомну відстань, а не є результатом якихось обмежень, які накладають на систему квантові закони.

В останній колонці табл. 3.2 наводимо значення числа, яке в теорії Бора отримало назву головного квантового числа і визначає

орбітальний момент електрона в одиницях \hbar . Оскільки зв'язок між кінетичною і потенціальною енергіями двохатомної системи встановлюється теоремою віріала, для проведення практичних розрахунків немає потреби вводити квантове число n .

Результати класичного розрахунку молекули водню, зведені у табл. 3.2, є розрахунками із перших принципів. Хоча вони і не дали точного збігу міжатомної відстані у молекулі з результатами експерименту, обчислені значення дають дуже добре наближення. Одержане значення $0,767765 \text{ \AA}$ дуже близьке до точного $0,74144 \text{ \AA}$ [3]; розходження не відображає неспроможності класичного підходу, а пов'язане з тим, що поняття енергії зв'язку молекули, очевидно, тлумачиться неправильно. При визначенні енергії зв'язку молекули прийнято вважати, що вона дорівнює різниці енергії електронної системи, коли ядра розведені на нескінченну відстань, та електронної енергії, коли ядра розташовані на рівноважній відстані. Саме через це і не одержано правильних значень міжатомної відстані у нашому розрахунку. При визначенні енергії зв'язку треба користуватися не електронною енергією, а повною енергією молекули.

При утворенні молекули із атомів взаємодія електронних систем атомів – не єдиний результат. У молекулі стають доступними такі види руху молекули, які не доступні для ізольованих атомів: коливання молекули і її обертання навколо осі. Із цими видами руху пов'язана певна енергія. Отже, повна енергія системи може бути подана у вигляді суми енергій електронного, коливального і обертального рухів: $E_{\text{ел}}, E_{\text{кол}}, E_{\text{об}}$:

$$E = E_{\text{ел}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{об}}$$

Відразу зауважимо, що такий розподіл енергії також є наближеним. При детальнішому розгляді слід враховувати взаємодію різних видів руху і до енергії додавати члени, які враховують цю взаємодію:

$$E = E_{\text{ел}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{об}} + E_{\text{ел.кол}} + E_{\text{ел.об}} + E_{\text{кол.об}},$$

де $E_{\text{ел.кол}}$ – енергія взаємодії електронного руху з коливальним; $E_{\text{ел.об}}$ – електронного з обертальним; $E_{\text{кол.об}}$ – коливального з обертальним.

Не вдаючись до аналізу такої взаємодії (тобто вважаючи, що енергія взаємодії значно менша від найменшої зі взаємодіючих величин), проведемо повторні розрахунки молекули водню, повна енергія якої E враховує у першому наближенні електронну,

коливальну і обертальну енергії. Уточнимо поняття енергії зв'язку молекули. Визначимо енергію зв'язку як різницю між межею дисоціації $E(\infty)$ та мінімальним значенням повної енергії $E(r_e)$.

Для початку візьмемо експериментальні значення енергії коливального й обертального рухів та проведемо відповідні обчислення. При визначенні енергії коливального руху врахуємо також ангармонічні члени першого порядку. У цьому наближенні коливальний терм $G(v)$ визначається так:

$$G(v) = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2,$$

де $\omega_e, \omega_e x_e$ – коливальні сталі [1, 2]; v – коливальне квантове число.

Обертальні терми у наближенні коливання нежорсткого ротатора враховувалися лише у першому наближенні:

$$F(v) = B_v j(j + 1),$$

де

$$B_v = B_e - \alpha_e(v + 1/2),$$

$j = 0, 1, 2 \dots$ – квантове число; B_e, α_e – сталі обертання [1, 2].

Таблиця 3.3. Вплив енергії коливання й обертання на параметри моделі основного стану молекули водню в околі точки стійкої рівноваги протонів

α_1 , рад	α_2 , рад	α_3 , рад	r_e , \AA	G_v , eV	$F_v \cdot 10^2$, eV	Рівновага ядер.	Рівновага ел.	$n_1 = n_2$
1.0472	1.0471 9	1.5707 9	0.7407 4	0.78465 $v = 1$	4.52659 $j = 2$	5.06425 2E-05	-7.5775 E-07	1.1276 8
1.0472	1.0471 8	1.5707 6	0.7416 6	0.78465 $v = 1$	1.50886 $j = 1$	1.57962 3E-07	6.47588 E-06	1.1284 0
1.0472	1.0471 8	1.5707 7	0.7414 4	$\Delta E =$ 0.80665		-1.5161 E-07	-4.7267 E-06	1.1282 3

Якщо до повної енергії молекули включити енергію електронної системи, коливальну енергію молекули, яка відповідає коливальному квантовому числу $v = 1$, і енергію обертання з $j = 1$, то все ще не вдасться одержати точного збігу міжатомної відстані (табл. 3.3). Обчислене значення рівноважної відстані між атомами $0,741658 \text{ \AA}$

перевищуватиме експериментальне. І це розходження значно більше за експериментальну похибку.

Врахувавши енергію обертання з квантовим числом $j = 2$, одержимо значення рівноважної відстані між атомами у молекулі $0,74074 \text{ \AA}$, яке вже менше, ніж експериментальне. Але розходження все ще не вкладається в експериментальну похибку. Невідомо, чи ця невідповідність є наслідком неврахування деяких видів енергії: магнітної, електронно-коливальної, обертально-коливальної і т. д.

Для точного розрахунку всі види енергії, окрім електронної, були прийняті за додатковий параметр ΔE , який визначався з умови забезпечення точного збігу результатів обчислення з експериментальними даними. У цьому наближенні одержано значення параметрів для молекули в основному стані, які подано у табл. 3.3: Наведені значення параметрів забезпечують абсолютний збіг результатів обчислення з експериментальними значеннями.

Таким чином, у рамках класичного підходу можна з абсолютною точністю описати молекулу водню. При цьому вдається не лише визначити її параметри, але й детально описати поведінку електронів при утворенні зв'язку. Найважливіші висновки, які випливають із запропонованої моделі, буде обговорено у наступних параграфах. Зауважимо, що при експериментальному вимірюванні міжатомної відстані та енергії молекули водню не вдається заморозити різні види руху, залишивши лише один. Тому і при теоретичному обчисленні цих параметрів вони усі також повинні братися до уваги.

Порівняємо наведений вище класичний розрахунок з відомим квантовомеханічним. Таке порівняння дозволяє зробити наступні висновки:

1. Проводячи обчислення міжатомної відстані та енергії зв'язку молекули водню, неприпустимо розділяти різні види руху, які вносять вклад у сумарну енергію системи. Якщо таке наближення зроблено, то не може йтися про абсолютний збіг результатів обчислення з експериментальними значеннями. Це також означає, що при експериментальному вимірюванні параметрів молекули в основному стані достатньо значний вклад вносять інші види енергії, окрім електронної.
2. Несподіваним виявився і той результат, що в основному стані молекули коливальна енергія повинна відповідати значенню коливального квантового числа $v=1$, а не $v=0$, як передбачається

при квантовомеханічному розрахунку. Цей факт може пояснюватися лише тим, що визначене експериментально значення енергії дисоціації молекули водню не відповідає найнижчому енергетичному стану.

3. Узгодження параметрів з їх експериментальними значеннями не може бути абсолютним, якщо не береться до уваги енергія обертання. Лише врахувавши обертальну енергію з квантовим числом $j = 1$, а не $j = 0$, можна сподіватися на абсолютний збіг результатів експерименту з обчисленими значеннями.
4. Для одержання точного збігу треба врахувати також взаємодію різних видів руху і до енергії додавати члени, які враховують взаємодію різних видів руху: електронного з коливальним; електронного з обертальним; коливального з обертальним.

3.3. Механізм ковалентного зв'язку і принцип Паулі

Механізм ковалентного зв'язку на сьогодні невідомий. Прийнято вважати, що ковалентний зв'язок є суто математичним наслідком із рівняння Шредінгера і принципу Паулі. Відомо дві моделі ковалентного зв'язку, кожна з яких якоюсь мірою суперечить іншій. Згідно з першою – при утворенні зв'язку електрони намагаються заповнити електронні оболонки. Згідно з другою – електрон перестрибує від одного атома до іншого і таким чином здійснює зв'язок. Але що ж відбувається насправді: обмін чи заповнення оболонки?

Погляньмо на рис.3.2. Результатом утворення зв'язку в молекулі водню є зміщення електронних орбіт уздовж лінії, яка з'єднує ядра, в напрямку до середини. Якщо аналіз молекули проводиться для статичного випадку, а не динамічного, у якому враховуються часові залежності міжатомної відстані, то електрони не покидають своїх ядер при утворенні зв'язку, а тим більше не можуть перестрибувати від одного атома до іншого. Як показали обчислення, у стаціонарному стані молекули електрони атомів розміщуються як завгодно близько до середини відстані між атомами.

Оскільки конфігурація основного стану абсолютно симетрична (геометрично, енергетично і т. д.), а електрони – нерозрізніювані частинки, тому, взагалі кажучи, формально можна говорити про обмін

електронами. Звичайно, якщо враховувати часову залежність взаємного розміщення атомів (яке змінюється внаслідок коливань), то такий обмін цілком можливий. Обмін електронами між взаємодіючими атомами пов'язаний з певними енергетичними затратами. Цим фактом можна було б пояснити розходження між квантовомеханічними і класичними розрахунками: згідно з квантовомеханічними уявленнями, в основному стані молекула водню перебуває на енергетичному рівні, який визначається квантовим числом $\nu=0$. Класичний розрахунок вимагає, щоб в основному стані коливальна енергія молекули дорівнювала значенню, яке відповідає квантовому числу $\nu=1$. Обидва підходи можна узгодити, якщо вважати, що обмінна енергія (пов'язана з обміном електронами) дорівнює $\hbar\omega_e$. Звичайно, що правильність цього припущення може бути доведена лише після детальних динамічних розрахунків. Доки їх не проведено, передчасно говорити про обмінний механізм ковалентного зв'язку. Разом з цим, не слід надавати великого значення тому, що коливальна енергія, значення якої обчислено на ґрунті квантовомеханічного підходу, має бути врахована з квантовим числом $\nu=1$. Адже квантовомеханічні розрахунки проведено у наближенні, яке допускає розділення різних видів руху в молекулі, що, звичайно, правильно лише наближено.

Проаналізуємо альтернативну модель ковалентного зв'язку, суть якої зводиться до прагнення електронів заповнити орбіталі. Насамперед зауважимо, що вона цілком узгоджується з класичною моделлю, хоча і потребує деякого уточнення. Згідно з класичною моделлю молекули водню, кожен електрон перебуває на своїй орбіті. Електронні орбіти мають тотожні параметри (радіуси орбіт, їх розташування стосовно до ядер, швидкість електрона на орбіті, потенціальна і кінетична енергії тощо), але орбіти просторово розділені. Відповідно до проведених обчислень відстань між орбітами дорівнює $3,331748 \cdot 10^{-05} \text{ \AA}$ (нульове значення, якщо брати до уваги точність обчислення). Оскільки є дві орбіти, а кожний електрон перебуває на своїй, то термін заповнення орбіт слід розуміти лише в сенсі певного узгодження у розташуванні електронів на цих орбітах. Це узгодження полягає в тому, що у будь-який момент часу обидва електрони перебувають у площині, яка включає лінію ядер, і мають протилежно спрямовані швидкості.

Застосовуючи закон Ампера, можемо обчислити магнітне поле, створене орбітальним рухом електронів. Оскільки у будь-який момент

часу результуючий струм дорівнює нулю, магнітне поле також дорівнює нулю. Вважаючи орбіту петлею зі струмом (магнітним диполем), можемо сказати, що заповнення орбіт здійснюється так, щоб компенсувати магнітний потік, зумовлений орбітальним рухом кожного електрона. Таке уточнення моделі розкриває фізичний зміст принципу Паулі.

Згідно з квантовомеханічним підходом, магнітний момент молекулярного іона водню може бути пов'язаний тільки зі спіновим моментом, оскільки в основному s-стані орбітальний момент електрона дорівнює нулю. При утворенні молекули водню другий електрон розміщується на s-орбіталі і його спін орієнтується у протилежному напрямку щодо спіна першого електрона. Отже, спіни електронів взаємно компенсуються, тому результуючий магнітний момент (тобто спін) молекули водню дорівнює нулю.

Наведений у попередньому параграфі результат обчислення енергетичних станів молекулярного іона водню показує, що його орбітальний магнітний момент не дорівнює нулю. Він дорівнює $\mu_m = 9,4509 \cdot 10^{-24} \text{ A}\cdot\text{m}^2$, якщо головне квантове число відрізняється від одиниці. Якщо ж квантове число дорівнює одиниці, а варіаційним параметром є ефективний заряд (так можна врахувати при обчисленні усі взаємодії, які нам невідомі або які ми не вміємо обчислювати), тоді магнітний момент дорівнюватиме магнетону Бора ($\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ A}\cdot\text{m}^2$). Згідно з квантовомеханічними уявленнями, магнітний момент молекулярного іона водню пов'язаний зі спіном.

Обидва підходи стверджують, що у молекулі водню магнітний момент дорівнює нулю, хоча пояснення цього факту різне. Згідно з квантовомеханічними уявленнями магнітний момент молекули водню дорівнює нулю внаслідок принципу Паулі: при об'єднанні у молекулі спіни електронів вишиковуються назустріч один одному, а сумарний спін дорівнює нулю. За класичною моделлю, магнітний момент породжується коловим електричним струмом, зумовленим переміщенням електронів на орбітах. Оскільки у будь-який момент часу напрямок переміщення електронів на орбітах протилежний, коловий струм, створений орбітальним рухом електронів, дорівнює нулю і відповідно до закону Ампера:

$$\int \mathbf{B} d\mathbf{l} = \mu_0 I$$

магнітний момент відсутній. Отже, в одному випадку магнітний момент відсутній унаслідок принципу Паулі, у другому – внаслідок

закону Ампера. Висновок напрошується сам собою: введений для пояснення поведінки мікрочастинок принцип Паулі – це не що інше, як добре відомий закон Ампера! Нарешті один із постулатів квантової механіки знаходить прийнятне пояснення.

Ми свідомі того, що поставлений знак рівності між орбітальним моментом і спіном не є істиною в останній інстанції, але гіпотеза спіна знову змушує сумніватися. А це вже цікаво, бо наука починається лише там, де виникають сумніви. Зауважимо, що з моменту свого висунення у 1925 році гіпотеза спіна все ще залишається гіпотезою і вимагає додаткового експериментального обґрунтування. І хоча спін є чи не єдиною характеристикою мікрочастинок, за введення й експериментальне “обґрунтування” якої вже присуджено дві Нобелівські премії [6, 7], на нашу думку, питання все ще залишається відкритим. Найпростіший з точки зору інтерпретації експеримент, пов’язаний з точними вимірюваннями магнітного моменту молекулярного іона водню, запропоновано вище. Виконані до цього часу експерименти, метою яких було обґрунтувати існування додаткового квантового числа мікрочастинок – спіна (експерименти Ейнштейна, де Гааза [8] і Крейна [7]), дуже складні, для того щоб можна було зробити однозначний висновок. Свої сумніви з приводу однозначності цих експериментів ми вже наводили [9].

Зараз хочемо звернути увагу читача на більш фундаментальну обставину. Найдрібнішу частинку речовини характеризують двома числами: масою і зарядом. Симетрія природи вимагає, щоб кожне із цих чисел було пов’язане з певною взаємодією між частинками або, що те ж саме, визначає поведінку частинки у деякому фундаментальному полі. Якщо не вдаватися до вивчення ядра, то відомі лише дві фундаментальні взаємодії природи: електромагнітна і гравітаційна. Заряд частинки є джерелом електромагнітного поля і визначає її поведінку у полі, створеному іншими зарядами. А маса є джерелом гравітаційного поля і визначає поведінку частинки у полі, створеному іншими масами. Якщо виникає додаткова характеристика частинки – спін, то симетрія природи вимагає встановити зв’язок цієї величини з деяким фундаментальним полем.

Яким саме? Який зв’язок? У фізиці є дуже багато прикладів того, коли симетрія допомагала вирішити важливі проблеми (наприклад, при вивченні складних молекул, кристалів, ядра та ін.). Шкода, що саме у цьому випадку, найважливішому серед усіх

згаданих, симетрією природи знехтували. Годі збагнути, коли симетрія вважається вагомим аргументом, а коли не дуже!

Останній докір потребує деякого пояснення. Спін дійсно визначає поведінку частинки в електромагнітному полі. В однорідному магнітному полі спін орієнтується вздовж або проти поля. У неоднорідному магнітному полі виникає сила, яка діє у напрямку градієнта магнітного поля і т. д. Однак спін не є джерелом магнітного поля. Принаймні в електромагнітній теорії (як квантовій, так і класичній) цей факт не знайшов прямого відображення.

Джерелом магнітного поля вважаються лише рухомі заряди. Цікаво, чому лише рухомі? Якщо спін як внутрішня характеристика властива усім “правильним” електронам, тоді не лише рухомі електрони, але й нерухомі повинні створювати магнітне поле (останні за рахунок спіна). Якщо експериментально вдасться одержати електрони з вишикуваними в одному напрямку спінами (а досліди Крейна проводилися саме з такими поляризованими пучками [7]), тоді є можливість експериментально поміряти магнітне поле, створене спінами електронів. Усі технічні можливості для проведення цього експерименту є. Прості обчислення показують, що чутливість сучасних СКВІД (SQUID) магнітометрів цілком достатня для забезпечення необхідної точності (в експериментах Крейна поляризація пучка електронів сягала аж 20 %). Отже, прямі вимірювання магнітного моменту відфільтрованого електронного пучка здатні поставити крапку в найбільшій загадці фізики ХХ сторіччя. Нагадуємо, що спін (поруч зі співвідношенням Гейзенберга) все ще визначає напрям розвитку фізики ядра.

Якщо ідея спіна буде підтверджена прямими й однозначними з точки зору інтерпретації експериментами, то це потягне за собою дуже важливі зміни в теорії електромагнетизму і не лише у ній. Зокрема, буде досягнуто повної симетрії рівнянь Максвелла, а спін претендуватиме на роль магнітних зарядів. Ми змушені були би визнати спін магнітним монополем! Спін і принцип Паулі мали б з’явитися у теорії електромагнетизму, а не лише у рівнянні Дірака.

3.4. Потенціал диполь-дипольної взаємодії

Проведений аналіз молекули водню доводить, що методами класичної фізики можна проводити дуже детальні розрахунки квантових систем. Одержувані результати не поступаються щодо

точності квантовомеханічним (вдається одержати точні значення величин), але мають істотні переваги. Квантова механіка дає можливість одержати деякі числа, які описують систему, але етап якісного обговорення випадає. За цими числами дуже важко віднайти фізичне обґрунтування явища, яке аналізується. Майже в усіх практично цікавих випадках таке обґрунтування зовсім неможливе. Фізичні механізми, які визначають поведінку системи, не лише не можуть бути предметом дослідження, але навіть будь-які спроби проаналізувати фізичну картину явища вважаються за ересь.

Класичний аналіз дозволяє створити правдоподібну картину перебігу фізичного явища і зрозуміти причинно-наслідкові зв'язки. Добрий результат досягається лише тоді, коли вдається запропонувати хорошу модель, яка дає змогу провести детальний розрахунок. При квантовомеханічному підході вибір моделі зводиться до того, щоб методом спроб і помилок (поки що іншого методу немає) запропонувати таку хвильову функцію системи, з якою вдається розв'язати рівняння Шредінгера. Результат визначається вдалим вибором хвильової функції, що у квантовій механіці є аналогом вибору моделі при класичному розгляді. Однак хвильова функція нічого реального не являє (амплітуда ймовірності), тому і модель не допускає ніякого фізичного трактування. Усе зводиться до її підстановки у рівняння Шредінгера і варіювання, а правильніше сказати пригонки довільних параметрів (дуже часто їх число перевищує десятки) щоб одержати деякі цифри, які можуть бути порівняні з результатами експерименту.

Оскільки хвильова функція не є чимось реальним у фізичному світі, тому якісний аналіз її неможливий. Однак навіть тоді, коли вдається одержати повний збіг з результатами експерименту, немає жодного критерію, який дає змогу визначити, наскільки точно одержаний результат відображає фізичне явище. Чи можна отримати інші хвильові функції, які дають такий же добрий результат? Скільки таких функцій може бути? І котра з них відображає фізичну картину?

У випадку класичних моделей така неоднозначність також є. Однак її природа нам чітко зрозуміла: сьогодні невідомий фізично обґрунтований критерій, який дозволяє встановити співвідношення між кінетичною і потенціальною енергією системи у кожному стані⁹.

⁹Про віріальну теорему вже говорилося вище.

Для основного стану такий критерій відомий – мінімальне значення повної енергії. Для збуджених станів він відсутній.

До цього часу існувала тільки одна класична модель, яка давала можливість правильно описати лише найпростішу систему – атом водню. Її поширення на інші системи виявилось настільки складним, що з часом закралася думка про принципову неспроможність класичної фізики пояснити поведінку квантових систем. Тепер уже є достатньо детальні моделі і для складніших систем, зокрема: результати обчислення енергетичного спектра атомів першого періоду періодичної системи елементів Менделєєва (див. розділ 2), відомий загальний алгоритм, який дозволяє обчислити енергетичний спектр будь-якого атома періодичної системи; існують розрахунки молекулярного іона та молекули водню.

Запропоновані моделі можуть бути поширені і на складніші системи (для двохатомних молекул – див. розділ 4). Однак при значному збільшенні числа частинок у системі детальна модель стає усе складнішою. Тому завжди доводиться вдаватися до певних спрощень. Проте як чинити у складніших випадках (багатоатомні молекули, кристали і т.д.)? Зараз ми сформулюємо деякі узагальнення, які допускає модель молекули водню, і покажемо простий спосіб підходу до аналізу систем будь-якої складності.

Як і в молекулярному іоні, у молекулі водню кожний атом набуває певного значення дипольного моменту, який можна розкласти на дві складові, спрямовані у взаємно перпендикулярних напрямках: статичний та динамічний дипольні моменти (рис. 3.2). Статичний дипольний момент у будь-який момент часу спрямований уздовж лінії, яка з'єднує ядра взаємодіючих атомів, а його миттєве значення не відрізняється від середнього. Орієнтація динамічного дипольного моменту періодично змінюється з частотою обертання електрона на орбіті, а його середнє значення дорівнює нулю. Ця відмінність і зумовлює поділ дипольного моменту на дві частини. У будь-який момент часу обидві частини повного дипольного моменту обох атомів, які вступають у зв'язок, направлені назустріч один одному, тому результируючий дипольний момент молекули водню тотожно дорівнює нулю. Проте завжди можна вважати, що внаслідок установаження зв'язку між атомами виникає дипольний момент на кожному із взаємодіючих атомів, а енергія зв'язку визначається взаємодією цих дипольних моментів.

Звернемо увагу, що за своїми властивостями динамічний дипольний момент є тим самим, що і в атомі водню, якщо вивчати його в рамках моделі Бора. Однак у результаті взаємодії з іншим атомом величина модулю цього моменту змінилася. Зі зміною взаємного розташування зарядів пов'язана певна енергія, яку накопичує атом. Її можна вважати власною енергією диполя. Оскільки зміна власної енергії диполя зумовлена утворенням зв'язку між атомами, вона входить як складова частина енергії зв'язку молекули. З іншого боку, дипольний момент одного атома взаємодіє з дипольним моментом іншого, а енергія диполь-дипольної взаємодії є іншою складовою енергії зв'язку атомів у молекулі. Отож, потенціал атом-атомної взаємодії включає дві складові – власну енергію диполів та енергію диполь-дипольної взаємодії. Обидві визначають енергію притягання, а тому мають від'ємний знак.

Отже, кожен атом у молекулі слід характеризувати двома дипольними моментами – статичним і динамічним відповідно до того, як при обчисленні динаміки ґратки кристалів введено поняття статичного та динамічного зарядів [10]. З урахуванням статичного та динамічного дипольних моментів енергія зв'язку визначається рівністю:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \frac{q_i^s{}^2}{\alpha_i} + \frac{1}{2} \langle q_1^d \rangle \cdot C_{12} \cdot \langle q_2^d \rangle$$

де $\langle q_i^s \rangle$, $\langle q_i^d \rangle$ – середні значення статичного та динамічного дипольних моментів атомів, α_i – поляризаційність атомів, C_{12} – компонента тензору диполь-дипольної взаємодії, яка дорівнює $-2/d^3$, d – довжина відповідного зв'язку в молекулі.

Наведений потенціал атом-атомної взаємодії адекватно відображає основні особливості хімічного зв'язку атомів. Хоча введений потенціал і не враховує кінетичної енергії електронів і ядер у явному вигляді, він дозволяє обчислити правильні значення енергії зв'язку молекули та її залежність од відстані між атомами. Відсутність доданку, який враховує вклад кінетичної енергії складових молекули в загальну енергію зв'язку, створює ілюзію нехтування кінетичною енергією.¹⁰ Однак насправді це не так.

¹⁰Віральна теорема дозволяє врахувати кінетичну енергію в явному вигляді.

Питання ось у чому. Коли ми говоримо про дипольні моменти, то не повинні забувати того, що для підтримування зарядів, які утворюють диполь, на рівноважній відстані один від одного потрібна енергія сторонніх сил. Якщо заряди диполя не підтримувати у рівноважному положенні з допомогою сторонніх сил, вони зійдуться і дипольний момент зникне. Говорячи про дипольні моменти, ми, звичайно, розуміємо, що якесь стороннє джерело витрачає енергію для підтримування зарядів у рівноважному стані. У вищенаведеному випадку таким стороннім джерелом є відцентрова сила, що виникає завдяки кінетичній енергії електронів. Ось чому вищенаведений потенціал враховує кінетичну енергію складових, хоча й у неявному вигляді. Саме тому з його використанням можна правильно обчислити як енергію зв'язку, так і її залежність від міжатомної відстані для молекул з різним типом зв'язку (іонним, ковалентним або іонно-ковалентним) [9].

3.5. Мультипольна взаємодія у кристалах і багатоатомних молекулах

При зближенні атомів на визначену відстань між ними виникають сили притягання, наслідком чого є утворення стабільної молекули (кристала). Властивість атомів з'єднуватися один із одним при утворенні молекул описується за допомогою поняття валентності. Кожному атомові приписується певна валентність, і при з'єднанні атомів їх валентності повинні взаємно насичуватися, тобто кожному валентному зв'язку одного атома повинен відповідати валентний зв'язок іншого. Як кількісною характеристикою здатності атомів до взаємного з'єднання зручно користуватися цілим числом – подвоєним спіном атома, тобто асоціювати одиницю валентності з двома електронами, які утримують атоми у молекулі. Залежно від природи атомів, які утворюють молекулу, розрізняють іонний, ковалентний та інші види зв'язку.

Іонний зв'язок. Для характеристики цього зв'язку використовується концепція точкового іона: заряди на іонах розглядаються як точкові джерела електричного поля і використовуються для обчислення електростатичної енергії їх кулонівської взаємодії. Достатньо очевидно, що ця концепція, яка передбачає концентрацію електронної густини навколо ядер і

сферичну симетрію іонів, порівняно правдоподібно відображає особливості хімічної будови лише досить вузького класу хімічних сполук, зокрема молекул галогенідів лужних металів. Застосування цієї концепції до молекул іонно-ковалентного типу призводить до принципових труднощів унаслідок невідповідності закладених у ній базових принципів реальній картині розподілу електронної густини у таких об'єктах.

Напрямок вдосконалення моделі зводилися, в основному, до покращення опису розподілу електронної густини і методів опису взаємодії (див., напр., [10-13] і посилання у них). Однак проблема полягає не в тому, що ми не знаємо реального розподілу електронної густини у кожному зв'язаному атомі чи молекулі, а в тому, що погано досліджено фізичну картину виникнення зв'язку, тобто невідомі дуже важливі деталі механізму зв'язування. Рішучим кроком у цьому напрямку могла б стати відмова від концепції точкового іона як такої, що не відображає реальної фізичної картини виникнення зв'язку в молекулах і твердих тілах.

Концепція іонного зв'язку має і один фундаментальний недолік. Суть його у тому, що при виконанні законів електростатики ніякий розподіл зарядів не може перебувати у стійкій рівновазі (теорема Ірншоу). Ні у якому електростатичному полі не існує ніяких точок стійкої рівноваги, за винятком випадку, коли заряди "сидять" один на одному. Це легко зрозуміти, застосовуючи закон Гауса. По-перше, щоб заряд перебував у стійкій рівновазі в якійсь точці, поле у ній повинно дорівнювати нулю. По-друге, щоб положення рівноваги було стійким, необхідно, щоб зміщення заряду із цієї точки у будь-який бік викликало силу притягання, напрямлену проти зміщення. Вектори електричного поля в околі цієї точки повинні показувати всередину – на цю точку. Але це порушує закон Гауса, якщо у точці нема заряду (пробний заряд не враховується). Тому не слід думати, що прийнятий механізм іонного зв'язку відображає реальну картину зв'язування атомів у молекулі чи твердому тілі. Певна річ, концепція іонного зв'язку живе тільки завдяки тому, що для вузького класу об'єктів дозволяє одержати правильні цифри деяких величин, які характеризують зв'язок, – перш за все енергію зв'язку.

З іншого боку, сили, які діють між зарядами протилежного знака є лише силами притягання (наприклад, у молекулі NaCl). При зменшенні відстані між іонами величина сили збільшується. Як може виникнути у системі рівновага? Для її забезпечення доводиться

вводити сили відштовхування. Ясно, що це мають бути сили електричної природи, які діють між зарядами, що входять до складу системи. Легко запропонувати емпіричний вираз для сил відштовхування (їх залежність від відстані між іонами), однак непросто знайти для них фізичне обґрунтування. Визначені параметри моделі вказують на таку залежність цих сил від відстані r^{-n} , (n – параметр моделі), яка не може бути пояснена в рамках відомих фундаментальних взаємодій природи. Наприклад, для кристала NaCl $n = 9.4$. Отже, концепція іонного зв'язку суперечить фундаментальним принципам класичної фізики, хоча це єдиний тип зв'язку, який вона пояснює. Зрозуміло, що у такому поясненні щось неправильно. Очевидно, не взято до уваги дуже важливі деталі, які відображають фізичну картину виникнення зв'язку. А одержаний при такому підході збіг обчислених величин з експериментальними значеннями, можливо, є випадковим.

Ковалентний зв'язок. Властивості ковалентного зв'язку – одна із найбільш важливих тем дискусії у хімії. До появи квантової механіки механізм такого зв'язку був цілком незрозумілим. Прийнято вважати, що ковалентний зв'язок існує тому, що це впливає (суто математично) із вихідних передумов, тобто спіна електрона і принципу Паулі, які були враховані у рівнянні Шредінгера. Отже, квантовомеханічна модель ковалентного зв'язку є суто математичною.

Відомо дві моделі ковалентного зв'язку, які відображають фізичну картину зв'язування атомів: зв'язок пояснюється намаганням атомів повністю заповнити свої оболонки; зв'язок виникає через обмін електронами, який призводить до розщеплення енергетичних рівнів: енергія одного зменшується, а другого – збільшується. Зменшення енергії пов'язано з дією сил притягання. Згадані моделі дають, до певної міри, альтернативне пояснення механізмові ковалентного зв'язку. Що ж насправді – об'єднання чи обмін? Ні те ні інше. Обидва тлумачення – це лише фізичні моделі, які допомагають краще зрозуміти суть.

Вивчення форми кривих дисперсії частот оптичних коливань за значеннями хвильового вектора може слугувати ефективним засобом дослідження хімічної будови, а отже, і природи міжатомних взаємодій. Тому реалізація зазначених перспектив спектроскопічного дослідження хімічної будови кристалів, включаючи одне із найбільш складних питань – про природу взаємодій на відстанях порядку кількох сталих ґратки, суттєво залежить від можливості побудови

більш досконалих моделей динаміки кристалічної ґратки, придатних для кристалів складної структури.

Зроблено чимало спроб часткового усунення недоліків точкового опису іона (див., напр., [11-13] і посилення у них). Найбільш раціональним кроком у цьому напрямку, на наш погляд, є модель змінних зарядів [12-14], яка дозволяє враховувати електронний обмін між атомами. Динамічні властивості іонно-ковалентних кристалів описуються з використанням як основних структурних одиниць не іонів, а валентних зв'язків між атомами і пов'язують збурення електронної підсистеми кристала не з деформацією іонів, а з перерозподілом електронів на зв'язках. Уявлення про перетікання заряду між іонами по локалізованих у просторі каналах (міжатомних зв'язках), що використовується у цій моделі, є, до деякої міри, альтернативним способом врахування дипольних вкладів у функцію відгуку, пов'язаних із різними механізмами деформації іонів.

В основі цього підходу лежить розклад атом-атомного потенціалу (ААП) на далекодіючу і близькодійну частини, а також використання різних способів їх опису. Далекодіюча частина потенціалу – енергія електростатичної взаємодії віддалених атомів (котрі перебувають за межами області близькодії) – задається в аналітичному вигляді з використанням законів електростатики. Близькодіюча частина потенціалу – енергія усіх видів ближніх взаємодій – описується у формі розкладу в степеневий ряд у базисі внутрішніх координат з використанням методів, розвинутих у теорії коливань молекул. Необхідність введення області близькодії, розміри якої змінюються при переході від однієї сполуки до іншої, є істотним недоліком цієї моделі, хоча таким чином вдається значно покращити відповідність між результатами розрахунку та експериментального вивчення динаміки ґратки. Шкода, але це покращення ніяк не пов'язано з наближенням наших моделей до реального механізму зв'язування атомів у молекулах і твердих тілах. Воно досягається майже виключно за рахунок простого збільшення числа підгінних параметрів теорії. Тому досить просто можна визначити стратегію подальшого удосконалення моделі. Однак неупереджений аналіз такої стратегії змушує визнати той факт, що не існує прийнятого фізичного обґрунтування такого розділення на дві області, оскільки добре відомо, що закони електростатики виконуються на відстанях 10^7

¹⁵ м [15], а природа сил притягання в усіх агрегатних станах завжди електромагнітна.

Найхарактернішою рисою кристалічного стану речовини є упорядковане розміщення атомів у вузлах елементарної комірки. Відображенням цієї особливості будови є трансляційна симетрія кристалів. Існує принаймні два можливих пояснення цього феномену: по-перше, атоми розглядаються як тверді недеформовані кульки, а всі можливі кристалічні структури можна одержати, вивчаючи можливі щільні упаковки недеформованих кульок [16]; по-друге, механізм виникнення зв'язку між атомами є відповідальним за впорядковане розміщення атомів у кристалах. Відповідно до цього можливі два принципово різних підходи до вивчення динаміки кристалічної ґратки.

Від моделі жорстких недеформованих кульок для структури кристалів до моделі жорстких іонів (RIM - rigid ion model) у динаміці кристалічної ґратки – один крок. Дійсно, аналізуючи можливі щільні упаковки твердих кульок, можна одержати всі можливі кристалографічні структури. Отже, модель жорстких кульок є цілком прийнятною для аналізу кристалічних структур і може пояснити строгу періодичність розміщення атомів у ній. Оскільки такий підхід не передбачає ніяких фізичних властивостей структурних елементів, він не дозволяє з'ясувати, яка саме структура буде одержана, якщо структурні елементи мають певні властивості.

Модель жорстких недеформованих кульок має свого двійника – модель жорстких іонів у теорії динаміки кристалічної ґратки. А тому модель жорстких іонів увібрала і всі недоліки моделі недеформованих кульок. І та і та модель ніяким чином не враховує властивості структурних елементів. Пізніше з'ясувалося, що у багатьох випадках, коли заряди іонів дорівнюють цілому числу елементарних зарядів, наближення жорстких іонів виявляється недостатнім [17].

Для побудови більш строгої теорії коливань ґратки “іонних” сполук у загальному випадку слід уточнити поняття заряду іона у кристалі та ввести його дробову величину. Однак уведення цього поняття вимагає обережності, оскільки в напівполярних кристалах хвильові функції електронів не локалізовані строго у своїх вузлах. Перекриття хвильових функцій сусідніх іонів не дозволяє зарахувати зовнішні електрони до своїх вузлів, і тим більшою мірою, чим сильніше сполука відрізняється від гетерополярності. Тому величина заряду має умовний характер і залежить від використаної моделі [18,

19]. Для більшості лужно-галоїдних кристалів (у яких, по-перше, перекриття електронних хмаринок незначне; по-друге, розміри іонів значно відрізняються, а це призводить до того, що область перекриття розміщується ближче до маленьких катіонів, ніж до великих аніонів), можна ввести поняття ймовірності переходу одного з електронів аніона у незайнятий стан катіонного вузла [19-23], яка визначається виходячи із варіаційного принципу-мінімуму гамільтоніана системи. При зміщенні ядер змінюються усі ймовірності, а отже, і середні заряди іонів. Проведені у [17] розрахунки середніх статистичних зарядів для не зовсім полярних кристалів типу NaCl дали відхилення їх від цілочисельних значень порядку $|e/e| \sim 0,9$.

У праці [24] висока поляризаційність срібно-галоїдних кристалів пояснювалася тим, що маленький іон Ag^+ “натягує на себе” частину від’ємного заряду сусідніх галоїдів, і ступінь цього переносу залежить від зовнішнього поля та взаємного зміщення ядер. Подібне явище, як відзначалося у [23], повинно мати місце в усіх сполуках, у яких маленький катіон розташовується по сусідству з великим аніоном. З цієї точки зору досліджувався сегнетоелектричний кристал $BaTiO_3$ [25], де для середніх зарядів Ti та O одержано значення +3,30 і -1,77. Зміст визначених таким способом ефективних зарядів полягає у тому, що повна енергія ґратки включає далекодіїні складові кулонівського типу. Зрозуміло, що визначивши енергію ґратки через експериментально знайдені (або обчислені) електронні густини, ми неодмінно одержимо такі ж кулонівські члени плюс взаємодію вищих мультиполів.

Очевидно, що в загальному випадку заряд іона поруч зі статичною частиною повинен мати і динамічну частину. Врахування останньої дає змогу точніше обчислити енергію кристалічної ґратки від зміщення іонів і виділити її залежність від динамічних зарядів [23].

Урахування фізичних властивостей структурних елементів шляхом введення ефективних зарядів радикально не змінює дуже грубої картини опису механізму зв’язування атомів. Тому не дивно, що така модель дозволяє відносно поверхово описати динаміку кристалічної ґратки дуже вузького класу об’єктів.

У ряді праць [26-32], присвячених динаміці ґратки гомеополарних та іонних кристалів, було показано, що при коливанні нейтральних атомів з’являються дипольні моменти, зумовлені поляризацією електронних оболонок. Отже, диполь-дипольна

взаємодія відіграватиме істотну роль у взаємодії атомів гомеополарних та іонних кристалів.

Динамічна теорія іонних і гомеополарних кристалів, що враховує деформацію електронних оболонок при зміщенні ядер, будувалася в адіабатичному наближенні, коли дипольні моменти електронних оболонок безінерційно рухаються за зміщеннями ядер. У праці [33] ця теорія узагальнена на випадок напівпровідників з великим значенням височастотної діелектричної проникності $\epsilon_\infty \geq 20$ (і, відповідно, вузькою забороненою зоною), коли частоти коливань ядер не можуть вважатися набагато меншими від частот електронної дисперсії, а отже адіабатичне наближення втрачає силу. Проведені розрахунки показали, що дипольні моменти електронних оболонок зв’язані з напруженістю електричного поля і зміщеннями ядер такими ж співвідношеннями, як і в адіабатичній теорії, однак величини поляризаційностей є функціями частоти.

Дисперсія фононів в іонних кристалах, обчислена з урахуванням поляризації іонів, задовільно узгоджуються з результатами експериментального дослідження [34]. Кращі результати одержуються для кристалів з іонами, близькими за розмірами [32]. Для іонів, які сильно відрізняються за розміром (LiF, NaI), враховується відтягування оболонки аніона до маленького катіона [35], що призводить до перекриття атомних оболонок, а також до відмінності середнього заряду від одиничного. У кристалах з легшим катіоном (LiF, NaI) завищеною виявляється оптична вітка, що у цьому випадку відповідає коливанням лише катіонів. Урахування дипольної поляризації (а поляризується в основному крихкий аніон) призводить до ефективного зменшення жорсткості кристала і власних частот у центрі зони Бріллюена відповідно до досліду [34].

Основною причиною, що зменшує жорсткість кристала в ділянці короткохвильових коливань, є квадрупольна деформація електронних оболонок аніона. Підставу для введення квадрупольних взаємодій дає обговорення фононної дисперсії в іонних кристалах [36-39], яка є особливо істотна для бромідів і йодидів металів. Квадрупольна взаємодія проявляється в динаміці кристалічної ґратки кристалів типу алмазу і сфалериту [38-40], а також кристалів елементів нульової групи [41, 42]. В останньому випадку квадрупольна взаємодія є відповідальною за всі особливості довгохвильових акустичних коливань. У деяких випадках суттєвими

також є сили взаємодії, зумовлені октупольною деформацією іонів [43, 44].

Зрозуміло, що врахування мультипольних моментів вищих порядків завжди може покращити збіг результатів обчислення фононних спектрів з результатами експериментальних досліджень завдяки простому збільшенню числа варіаційних параметрів. А тому розглянуті вдосконалення потенціалу міжатомної взаємодії, як нам здається, не виходять за рамки моделі жорстких іонів.

Разом з цим слід вказати на одне суттєве обмеження розглядуваного підходу: оскільки причиною виникнення мультипольних моментів є коливання атомів, то роль цього типу взаємодії між атомами має істотно залежати від температури кристала. З пониженням температури, внаслідок зменшення інтенсивності теплових коливань атомів, роль мультипольної взаємодії в динаміці кристалічної ґратки повинна істотно зменшуватися, у той час як кулонівська взаємодія від температури не залежить. Усунення цього недоліку дозволяє зробити розглянуті вдосконалення більш суттєвими, ніж звичайна інтерполяційна схема з набором вільних параметрів, за допомогою яких завжди можна забезпечити числовий збіг теорії з дослідом.

Мультипольний момент атома є його об'єктивною характеристикою, яка визначається внутрішньою структурою самого атома, а не його розміщенням щодо інших. Розташування електрона в атомі визначається хвильовою функцією. Електрон завжди знаходиться на якійсь відстані від ядра, а тому початок відліку доцільно сумістити з ядром. При цьому хвильову функцію можна інтерпретувати по-різному. З одного боку, квадрат модулю хвильової функції визначає імовірність розміщення електрона у певній точці, а з другого – ймовірність того, що дипольний момент атома має певну величину er (де r – радіус-вектор електрона) як за модулем, так і за напрямком. При об'єднанні атомів у кристал, дипольний момент кожного атома змінюється під впливом електричного поля, яке створюється дипольними моментами інших атомів. Ось чому як структура, так і динаміка кристалічної ґратки будуть визначатися взаємодією дипольних моментів атомів.

Такий підхід є більш загальним, бо *a priori* задовольняє адіабатичне наближення, оскільки розташування електронів і ядер визначається лише електронною хвильовою функцією, яка визначає розташування електрона щодо ядра. Розвиваючи теорію динаміки

кристалічної ґратки у цьому напрямку, можна отримати якісно нові результати і відповісти на ті питання, які навіть не виникли б при традиційному підході, а також, зокрема, з'ясувати фізичну картину механізму зв'язування атомів та встановити, які саме параметри атомів визначають кристалічну структуру і динаміку кристалічної ґратки.

Беручи до уваги строгу періодичність розташування атомів у кристалічній структурі, можемо зробити висновок, що параметри структурних елементів, які визначають механізм зв'язування, величину енергії зв'язку та динаміку ґратки, мають бути векторними величинами. З іншого боку, слід врахувати, що ніяких сил неелектричної природи бути не повинно, в усякому разі при феноменологічному підході.

Ці обставини дозволяють зрозуміти природу міжатомних сил, які визначають структуру та фізичні властивості молекул і кристалів. Досліджуючи найпростішу систему протилежних зарядів – атом водню, просто приходимо до найважливішої векторної характеристики атома – його дипольного моменту. Для складніших атомів можна враховувати мультиполі вищих порядків. Мультипольні моменти атомів є прийнятною характеристикою атома як при класичному, так і при квантовомеханічному підходах.

Встановлення зв'язку між атомами передбачає вивчення поведінки мультипольних моментів певного атома в електричному полі, створеному мультиполями іншого атома, який вступає з ним у хімічний зв'язок. В електричному полі можливі два процеси: орієнтація моментів в електричному полі; зміна величини моментів унаслідок поляризації. З кожним із цих процесів пов'язана певна енергія, яка і визначає енергію зв'язку атомів. Отже, взаємодія мультипольних моментів атомів визначає структуру кристалів, динаміку їх кристалічної ґратки та інші властивості. На відміну від першого підходу, у цьому випадку враховуються властивості структурних елементів через їх поляризаційність. Тому строгий аналіз взаємодії мультипольних моментів дозволяє з'ясувати, яка саме структура буде реалізована при утворенні кристала із атомів, які мають певну поляризаційність.

Потенціальну функцію кристала чи багатоатомної молекули можна подати у вигляді суми парних потенціалів, кожен із яких залежить лише від відстані між атомами:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{kk} \frac{q_s(Kk)^2}{\alpha(Kk)} + \frac{1}{2} \sum_{KkK'k'} q_d(Kk) \cdot C(KkK'k') \cdot q_d(K'k')$$

$C(KkK'k')$ – тензор диполь-дипольної взаємодії, який визначається так:

$$C(KkK'k') = -\frac{3}{R^5} \begin{pmatrix} x^2 - \frac{1}{3}R^2 & xy & xz \\ xy & y^2 - \frac{1}{3}R^2 & yz \\ xz & yz & z^2 - \frac{1}{3}R^2 \end{pmatrix},$$

де x, y, z – декартові складові вектора \mathbf{R} , який з'єднує атоми k із комірки K і k' із комірки K' ; $q_s(Kk)$, $q_d(Kk)$, $\alpha(Kk)$ – статичний і динамічний дипольні моменти та поляризованості атома k із комірки K відповідно.

При застосуванні потенціалу диполь-дипольної взаємодії до розрахунку динаміки ґратки кристалів слід детально проаналізувати такі особливості механізму зв'язування: по-перше, кожний атом у моделі характеризується векторною величиною (дипольним моментом), тож виникає необхідність задати три компоненти такого вектора; по-друге, орієнтація дипольного моменту кожного атома у кристалі швидко змінюється, але ця зміна є узгоджена в межах усього кристала; по-третє, еквівалентні зв'язки у кристалі повинні характеризуватися однаковою енергією зв'язку, а отже й однаковими значеннями дипольних моментів атомів, які однозначно визначають енергію зв'язку. Розглянемо виникнення зв'язку між трьома атомами розташованими на одній лінії ($X - Y - X$). Зв'язок центрального атома із своїми лівим і правим сусідами абсолютно еквівалентний, тому однаковими повинні бути і величини, які визначають енергію зв'язку атомів: динамічний дипольний момент та його орієнтація стосовно до лінії, яка з'єднує центри взаємодіючих атомів. Таким чином, усі еквівалентні зв'язки повинні характеризуватися однаковим значенням динамічного дипольного моменту як за величиною, так і за напрямком (щодо лінії, яка з'єднує центри взаємодіючих атомів). Отже, енергію диполь-дипольної взаємодії кожного зв'язку можна обчислити:

$$\varphi_i = \sum_j q_i C_{ij} q_j,$$

де C_{ij} – компонента тензора диполь-дипольної взаємодії, що дорівнює $-2/r_{ij}^3$ (де r_{ij} – відстань між взаємодіючими атомами вздовж лінії, яка

з'єднує їх центри). При такому підході ґратка є збалансованою а priori, тобто сили, які діють на атоми зрівноважені й ця збалансованість закладена в самому потенціалі міжатомної взаємодії. Величина дипольних моментів атомів пропорційна відстані між ними:

$$q_i = e \cdot \rho_i \cdot r_{ij}; \quad q_j = e \cdot \rho_j \cdot r_{ij},$$

де ρ_i та ρ_j – коефіцієнти пропорційності, котрі визначаються у ході варіаційної процедури мінімізації енергії зв'язку або в ході узгодження обчислених частот фононів (дисперсійні залежності) із одержаними експериментальними значеннями.

Далі зручно ввести величини p_{ij} , що визначаються наступним співвідношенням:

$$r_{ij} = p_{ij} R,$$

де R – відстань між сусідніми атомами у кристалі. З урахуванням значень q_i , q_j , r_{ij} потенціал міжатомної взаємодії набуває вигляду:

$$\varphi_i = \sum_j \frac{2}{p_{ij}^3} e R \rho_i \cdot e R \rho_j = \frac{e^2}{R} \sum_j \frac{-2 \rho_i \rho_j}{p_{ij}^3}$$

Потенціал диполь-дипольної взаємодії може бути зображено еквівалентним виразом:

$$\varphi_i = (e^2/R) P, \quad \text{де } P = \sum_j \frac{-2 \rho_i \rho_j}{p_{ij}^3}$$

Величина P це аналогом сталої Маделунга для обмінної (або диполь-дипольної) взаємодії атомів і характеризує кристал у цілому. Величина P є універсальною характеристикою для кристалів, не залежною від типу зв'язку (іонний, ковалентний чи іонно-ковалентний). У теорії кристалів ця величина відіграє таку ж роль, як і стала Маделунга в теорії іонних кристалів. Зауважимо, що обчислення сталої P значно спрощується, оскільки ряд збігається дуже швидко. Для практичних обчислень не доводиться враховувати взаємодію атомів за межами другої координаційної сфери.

З другого боку, атом-атомний потенціал може бути зображено у такому вигляді:

$$\varphi_i = \sum_j \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}}, \quad Q_i = -\sqrt{2} \cdot e \frac{\rho_i}{p_{ij}}, \quad Q_j = \sqrt{2} \cdot e \frac{\rho_j}{p_{ij}}$$

Q_i , Q_j можна вважати ефективними зарядами атомів. Отже, диполь-дипольна взаємодія атомів у кристалічній ґратці може бути зведена до

кулонівської взаємодії точкових зарядів, якщо ефективні заряди атомів обчислено за співвідношеннями, наведеними вище.

Одержані результати дозволяють пояснити успіхи, досягнуті у розрахунку динаміки кристалічної ґратки деяких кристалів при застосуванні кулонівського потенціалу, з одного боку, та наповнити конкретним фізичним змістом таке поняття як ефективний заряд – з другого. Це дає змогу використовувати для обчислення енергії диполь-дипольної взаємодії ті ж методи, які використовуються для розрахунку ґраткових кулонівських сум.

Обчислення енергії деформації електронних оболонок не становить труднощів. Статичний дипольний момент також є пропорційним до міжатомної відстані у кристалі, а тому сумарна енергія, зв'язана з ним, може бути подана:

$$U_i = \frac{e^2 R^2}{2\alpha} \sum_j p_{ij}^2,$$

де кожний параметр має зрозумілий фізичний зміст.

Запропонований ААП дозволяє правильно описати характер атом-атомної взаємодії у кристалах, але однакові параметри мають лише еквівалентні зв'язки. У багатьох кристалічних структурах, зокрема: у структурах типу NaCl, CsCl та інших усі зв'язки є еквівалентними, і тому параметри, які характеризують ці зв'язки однакові. Однак існує ряд структур (і в першу чергу шаруваті структури), які характеризуються наявністю нееквівалентних зв'язків між атомами у різних напрямках у кристалі. Звичайно, що усі зв'язки між атомами описуються потенціалом диполь-дипольного типу, але значення параметрів для нееквівалентних зв'язків можуть і не збігатися. Тому кожний нееквівалентний зв'язок повинен враховуватися зі своїми параметрами.

Застосування запропонованого потенціалу до розрахунку динаміки ґратки шаруватих кристалів CdJ₂ та PbJ₂ дали добрі результати [45]. Нема сумніву в тому, що потенціал диполь-дипольної взаємодії дасть добрі результати для кристалів з іонним типом зв'язку, оскільки запропонована модель дозволяє наповнити конкретним змістом поняття ефективного заряду атомів. Тільки завдяки введенню дробових зарядів іонів вдається провести теоретичні розрахунки динаміки ґратки іонних кристалів.

IV. Ковалентний (гомеополярний) зв'язок

Фізикам часто доводиться вдаватися до моделей. У цьому немає нічого поганого, якщо вони являють собою хоча і спрощене, та все ж правильне відображення реальної дійсності. У цьому розумінні будь-яка хімічна структурна формула є моделлю. Від фізичної моделі вимагається, щоб вона давала можливість кількісного розрахунку фізичних величин.

У цьому розділі ми постарасмося наповнити конкретним фізичним змістом поняття гомеополярного зв'язку, яке у хімічній структурній формулі передається валентним штрихом.

4.1. Гомеополярний зв'язок парою електронів

Розглянемо гомеополярний зв'язок, утворений парою електронів. Кожен із взаємодіючих атомів віддає один свій електрон для здійснення зв'язку й утворення молекули. У структурній формулі молекули такий зв'язок передають одним валентним штрихом. Саме тому, що у двохатомній молекулі не існує додаткових взаємодій атомів, крім валентних зв'язків, валентна схема може вважатися вичерпною.

Валентний зв'язок парою електронів є досить поширеним. Такий зв'язок виникає не лише в молекулі водню, яка містить усього два електрони, але і в багатьох інших випадках. Зокрема, цей тип зв'язку спостерігається для тих атомів, один електрон яких слабо зв'язаний з ядром у порівнянні з рештою електронів. Типовим прикладом можуть бути атоми лужних металів. Кожен такий атом містить на один електрон більше, ніж це потрібно для завершення заповнення оболонки. Цей електрон слабше за інші електрони атома зв'язаний з ядром завдяки екрануючій дії решти, розміщених ближче до ядра. Через таку особливість будови електронних оболонок атома можна не досліджувати взаємодію всіх зарядів системи, а вважати, що зовнішній електрон рухається у самоузгодженому полі, створеному ядром та електронами внутрішніх оболонок. У багатьох випадках самоузгоджене поле можна замінити полем ядра, якщо вважати, що

заряд ядра дорівнює деякому ефективному заряду. Використовуючи ефективний заряд ядра, багатоелектронну задачу зведемо до одноелектронної. При такому підході розрахунок багатоелектронної молекули, наприклад, Cs₂ (110 електронів у молекулі) може виявитися цілком еквівалентним до розрахунку молекули H₂.

Спіраючись на результати вивчення гомеоплярного зв'язку в молекулі водню, поширимо розроблену методику обчислення міжатомної відстані в молекулі та енергію зв'язку на двохатомні молекули, утворені атомами, до складу яких входить велике число електронів. Кожен атом молекули будемо розглядати як такий, що містить один електрон, а його ядро має деякий ефективний заряд.

Розглянемо два таких атоми, розміщених на відстані, досить великій у порівнянні з розміром електронної орбіти, і уявимо собі, що вони зближуються під дією зовнішніх сил. Вважаємо, що зміщення ядер відбувається так повільно, що динамічна рівновага електронів для будь-якого положення ядер буде такою ж, як і у випадку нерухомого ядра. Під впливом сил притягання до ядер електронні орбіти розташуються у паралельних площинах. Унаслідок взаємного відштовхування електронів вони розмістяться на максимальній відстані один від одного, тобто напрямком обертання електронів на орбітах однаковий, а різниця фаз дорівнює половині оберту. З наближенням ядер орієнтація площини електронних орбіт і різниця фаз залишатимуться незмінними. Спочатку площини орбіт зближуються швидше, ніж ядра. При деякій відстані між ядрами площини орбіт можуть злитися. У цьому випадку обидва електрони обертатимуться на одній орбіті, яка лежить у площині симетрії ядер. На деякій відстані між ядрами система набуває конфігурацію, при якій вона перебуває у рівновазі, якщо відсутні зовнішні сили.

Якщо атоми, які входять до складу молекули, тотожні, то в основному стані параметри електронних орбіт будуть однаковими. До проведення обчислень вважатимемо, що орбіти обох електронів розділені у просторі. Тому достатньо знайти параметри орбіти лише одного електрона. Користуючись позначеннями, введеними на рис. 3.2, запишемо умови рівноваги електричних зарядів (електрона і ядра). Для горизонтальної складової сили, яка діє на електрони і ядра відповідно:

$$Z_{\text{eff1}} \cdot q^2/R_1^2 \cos\alpha_1 + q^2/r_{12}^2 \cos\alpha_5 = Z_{\text{eff2}} \cdot q^2/R_2^2 \cos\alpha_2;$$

$$Z_{\text{eff1}} \cdot q^2/R_4^2 \cos\alpha_4 + q^2/r_{12}^2 \cos\alpha_5 = Z_{\text{eff2}} \cdot q^2/R_3^2 \cos\alpha_3;$$

$$Z_{\text{eff1}} \cdot q^2/R_1^2 \cos\alpha_1 + Z_{\text{eff1}} \cdot q^2/R_4^2 \cos\alpha_4 = Z_{\text{eff1}} \cdot Z_{\text{eff2}} \cdot q^2/d^2;$$

$$Z_{\text{eff2}} \cdot q^2/R_2^2 \cos\alpha_2 + Z_{\text{eff2}} \cdot q^2/R_3^2 \cos\alpha_3 = Z_{\text{eff1}} \cdot Z_{\text{eff2}} \cdot q^2/d^2.$$

Для вертикальної складової сили, яка діє на електрони:

$$Z_{\text{eff1}} \cdot q^2/R_1^2 \sin\alpha_1 + Z_{\text{eff2}} \cdot q^2/R_2^2 \sin\alpha_2 - q^2/r_{12}^2 \sin\alpha_5 = mv^2/r_1.$$

$$Z_{\text{eff1}} \cdot q^2/R_4^2 \sin\alpha_4 + Z_{\text{eff2}} \cdot q^2/R_3^2 \sin\alpha_3 - q^2/r_{12}^2 \sin\alpha_5 = mv^2/r_2.$$

У першому наближенні нехтуємо рухом ядер, тому не запишемо вертикальної складової сили для них.

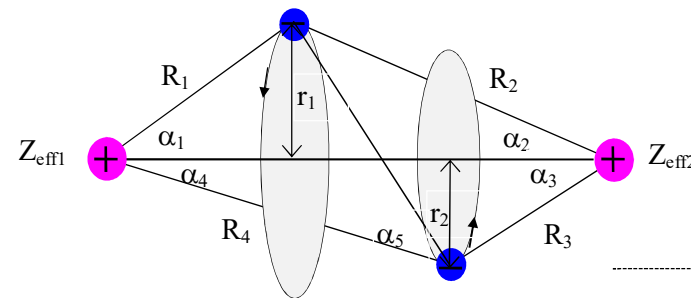


Рис. 3.3. Модель двохатомної молекули.

До проведення конкретних обчислень у нас нема підстав вважати, що умови квантування електронних орбіт у цьому випадку визначатимуться правилом Бора. Як показали обчислення молекули водню, квантове число треба вважати варіаційним параметром, для того щоб одержані результати задовольняли теорему віріала. Для складних атомів така корекція буде ще суттєвішою. Тому на самому початку не вдаватимемося до умови квантування Бора, а для визначення швидкості електронів на орбітах використаємо теорему віріала: для будь-якого стаціонарного стану системи частинок кінетична енергія дорівнює половині потенціальної енергії і має протилежний знак.

Обчислимо енергію системи. Потенціальна енергія включає енергію парних взаємодій усіх зарядів системи:

$$U = - q^2(Z_{\text{eff1}}/R_1 + Z_{\text{eff2}}/R_2 + Z_{\text{eff1}}/R_4 + Z_{\text{eff2}}/R_3 - Z_{\text{eff1}} \cdot Z_{\text{eff2}}/d - 1/r_{12}).$$

Кінетична енергія є сумою кінетичної енергії електронів (кінетичною енергією протонів ми знехтували у першому наближенні):

$$T = \frac{1}{2} m v_1^2 + \frac{1}{2} m v_2^2 = - \frac{1}{2} U.$$

Остання рівність записана з урахуванням теореми віріала.

Розмір електронної орбіти зв'язаний з міжатомною відстанню умовою, яка безпосередньо впливає із рис.3.3:

$$d = r_1/\text{tg}\alpha_1 + r_1/\text{tg}\alpha_2; \quad d = r_2/\text{tg}\alpha_3 + r_2/\text{tg}\alpha_4;$$

$$\text{tg}\alpha_5 = 2r_1/(r_1/\text{tg}\alpha_2 - r_1/\text{tg}\alpha_1) = 2/(1/\text{tg}\alpha_2 - 1/\text{tg}\alpha_1).$$

Після підстановки $R_1 = r_1/\sin\alpha_1$, $R_2 = r_1/\sin\alpha_2$, $R_3 = r_2/\sin\alpha_3$, $R_4 = r_2/\sin\alpha_4$ одержимо систему рівнянь, яку можна розв'язати і визначити невідомі параметри α_1 , α_2 , α_3 , α_4 , r_1 , r_2 . Ефективні заряди атомів Z_{eff1} , Z_{eff2} вважатимемо варіаційними параметрами, які необхідно визначити в ході варіаційної процедури мінімізації енергії основного стану. Зауважимо, що у випадку, коли двохатомна молекула утворена із однакових атомів, число невідомих параметрів зменшується, оскільки $Z_{\text{eff1}}=Z_{\text{eff2}}$, $\alpha_1=\alpha_3$, $\alpha_2=\alpha_4$, $r_1=r_2$.

Для основного стаціонарного стану повна енергія системи $E=U+T$ повинна мати мінімальне значення. Для його знаходження можна використати варіаційний принцип, який застосовується у квантовій механіці для наближеного розв'язування рівняння Шредінгера [1, 2]. У квантовій механіці чинять так. Якщо рівноважна конфігурація ядер основного електронного стану береться із експериментальних даних, варіаційний метод може бути безпосередньо використано для знаходження хвильової функції і енергії основного стану. При невідомій рівноважній конфігурації основного електронного стану доводиться розв'язувати задачу для ряду конфігурацій. Рівноважною конфігурацією основного стану буде та, яка дає абсолютний мінімум електронної енергії системи.

4.1.1. Двохатомні молекули лужних металів

За будовою електронних оболонок атоми лужних металів дуже подібні до атома водню. Для них характерний певний атомний кістяк, який включає ядро і повністю заповнені електронами оболонки. Навколо цього кістяка обертається один електрон, так само як і в

атомі водню. Тому атоми лужних металів отримали назву воднеподібних. Електрон, який розпочинає заповнення нової оболонки, відрізняється від решти електронів атома і має спеціальну назву – валентний електрон. Він перебуває в підоболонці ns і значно далі від ядра, ніж решта електронів атома. Валентний електрон визначає хімічні властивості атомів лужних металів. Вводячи самоузгоджене поле, поведінку валентних електронів атомів лужних металів можна описати так само, як це зробив Бор для єдиного електрона атома водню. А тому і молекули лужних металів можна обчислити так само, як і молекулу водню. Ефективний заряд ядра атома вважатимемо варіаційним параметром. Для безпосередніх обчислень використовувалися співвідношення, наведені вище (див. 4.1). Результати цих обчислень подаємо у табл. 4.1.

Таблиця 4.1. Параметри моделі двохатомних молекул лужних металів

Молекула	α_1 , рад	α_2 , рад	α_3 , рад	r_e , Å	$r_1 = r_2$, Å	D, eV	Z_{eff} , ядра	$n_1 = n_2$
Li ₂	0,97806	0,97797	1,57068	2,6729	1,984074	1,046	1,3949	2,242879
Na ₂	0,95244	0,95243	1,57079	3,07887	2,163823	1,038	1,5585	2,423442
K ₂	0,93414	0,93414	1,57079	3,9051	2,640867	0,514	1,681	2,734069
Rb ₂	0,92764	0,92764	1,57080	4,17	2,781988	0,495	1,7256	2,825345
Cs ₂	0,91774	0,91774	1,57080	4,65	3,039061	0,452	1,7947	2,981873

Для всіх лужних металів одержано значення міжатомної відстані та енергії зв'язку в молекулі, які з обчислювальною точністю збігаються з результатами експерименту. Якщо цей збіг вважати критерієм правильності прийнятого підходу, то маємо всі підстави для висновку: ковалентний зв'язок атомів вдається зрозуміти в рамках наочних класичних моделей. Результатом установлення зв'язку між атомами є перерозподіл електронної густини: між ядрами вона збільшується. Якщо перерозподіл електронної густини у квантовій механіці вважається причиною зв'язку, то наочна картина, одержана в рамках класичної моделі, доводить, що її перерозподіл є наслідком виникнення зв'язку між атомами. Це результат взаємодії електричних зарядів атомів, які входять до складу молекули. Зауважимо, що причинно-наслідкові зв'язки у квантовій механіці належать радше до

філософських проблем, ніж до фізичних. Тому констатуватимемо збіг основних висновків квантової механіки і класичної фізики з приводу механізму виникнення ковалентного зв'язку (принаймні для лужних металів).

Наочна класична модель дає набагато глибше розуміння механізму ковалентного зв'язку. Параметр α_3 , який визначає взаємне розташування площини орбіт, для всіх лужних металів дорівнює $\pi/2$, тобто площини орбіт обох електронів зливаються: електрони обертаються в одній площині і в одному напрямку, але фази їх відрізняються на півоберта. Такий висновок, звичайно, можна було зробити, спираючись на симетрію задачі.

Причину спільності хімічних властивостей лужних металів найкраще ілюструє Ефективний заряд ядер (табл. 4.1). Елементи Li, Na, K, Rb, Cs мають майже однаковий Ефективний заряд атомного кістяка, який і визначає властивості валентного електрона, а отже і хімічну активність цих елементів, їх здатність вступати у зв'язок з іншими атомами. Близькість Ефективних зарядів атомного кістяка лужних металів визначає подібність їх хімічних властивостей. У ряді Li, Na, K, Rb, Cs Ефективний заряд атомного кістяка збільшується повільно, в той час як розміри атома зростають швидше. Зовнішнім проявом результуючої дії обох факторів є послаблення реакційної здатності атомів у міру збільшення порядкового номера елемента в періодичній таблиці Менделєєва: максимальна активність проявляється у Li, мінімальна – у Cs. Така тенденція спостерігається експериментально.

В останній колонці табл. 4.1 наводимо значення квантових чисел валентних електронів атомів у молекулі. Ці дані засвідчують, що молекулярні орбіти не є квантованими в тому розумінні, як це передбачає теорія Бора атома водню. Це легко зрозуміти, спираючись на метод лінійної комбінації атомних орбіталей (ЛКАО) [1, 2]. Метод ЛКАО, поряд з методом валентних зв'язків, складає основу квантовомеханічних розрахунків молекул.

Знайдене значення Ефективного заряду атома лужного металу характеризує дію ядра і решти електронів атома на його валентний електрон (табл. 4.2). З іншого боку, розташування валентного електрона визначає розміщення всіх інших електронів атома, а ті в свою чергу визначають Ефективний заряд атомного кістяка. Тому в самоузгодженій задачі можливі різні способи реалізації основного стану молекули. Кожний спосіб визначається певними параметрами

орбіти з відповідними значеннями Ефективного заряду. У табл. 4.2 наводимо можливі значення параметрів моделі молекул лужних металів, яким відповідає та сама міжатомна відстань у молекулі і та ж енергія основного стану.

Таблиця 4.2. Параметри двохатомних молекул лужних металів

Молекула	α_1 , рад	α_2 , рад	α_3 , рад	r_e , Å	$r_1 = r_2$, Å	D, eV	Z_{eff} , ядра	$n_1 = n_2$
Li ₂	0,97720	0,97720	1,57079	2,6729	1,98059	1,086 1,046	1,4	2,243538
Na ₂	0,38145	0,38145	1,57080	3,0789	0,61747	1,036 1,038	6,396	0,691631
K ₂	0,39323	0,39323	1,57080	3,9051	0,80998	0,513 0,514	6,3045	0,838511
Rb ₂	0,39757	0,39757	1,57080	4,17	0,87556	0,495 0,495	6,2703	0,889204
Cs ₂	0,40429	0,40429	1,57080	4,65	0,99476	0,452 0,452	6,217	0,976067

Можливі й інші комбінації параметрів моделі, які відповідають основному стану молекули. З точки зору квантової механіки, інтерпретація одержаних результатів проста: перебуваючи в основному стані, система з різною імовірністю набуває всіх можливих значень параметрів, які забезпечують збіг обчислених значень енергії зв'язку і міжатомної відстані у молекулі з результатами експериментальних досліджень. На жаль, при квантовомеханічному підході не прийнято ставити запитання, як система переходить з одного стану в інший. Це залишається поза межами теорії. У класичній фізиці таке питання цілком виправдане. Закон збереження енергії таку перебудову дозволяє, оскільки енергія системи не змінюється. Якщо порівняти параметри моделі, наведені у табл. 4.1 і 4.2, то побачимо, що така перебудова не лише дуже значна, але й мусить відбуватися синхронно для всіх складових системи (наприклад, для молекули Cs₂ синхронно повинні змінитися

параметри орбіт 106 електронів і, можливо, двох ядер). Наскільки це реально?

Порівнюючи радіуси орбіт валентних електронів з міжатомною відстанню (табл. 4.2.), зробимо висновок, що молекула лужних металів в основному стані може бути сильно видовжена в напрямку лінії ядер. Виняток становить атом літію, який також видовженої форми, але в напрямку, перпендикулярному до лінії ядер, що є наслідком малого Ефективного заряду атомного кістяка літію. Аналогічну картину ми спостерігали в молекулі водню. Як форма молекули впливає на її властивості? Чи проявляється цей вплив експериментально?

Видовжену форму молекул лужних металів легко пояснити, але важко зрозуміти. Справді, чим менший радіус орбіти валентного електрона, тим більша сила в напрямку лінії ядер діє з їх боку на внутрішні електрони атомного кістяка, віддаляючи їх від осі симетрії молекули і збільшуючи вплив заряду ядра. Результуюча сила, яка діє на валентні електрони, збільшується пропорційно до Ефективних зарядів атомних кістяків. Це зменшує розмір електронної орбіти, але не змінює відстані між ядрами.

4.1.2. Двохатомні молекули галогенів

За будовою електронних оболонок атоми галогенів принципово відрізняються від атомів лужних металів. Якщо атоми лужних металів мають на один електрон більше, ніж потрібно для заповнення оболонок, то атомам галогенів не вистачає одного електрона для завершення заповнення електронних оболонок. У лужних металів валентний електрон визначає хімічну активність елемента. Очевидно, хімічна активність галогенів повинна визначатися відсутнім електроном. Якщо вважати, що при наближенні двох атомів галогенів вони старатимуться завершити заповнення своїх електронних оболонок за рахунок електрона іншого атома, то хімічна активність цих елементів також буде визначатися одним валентним електроном. При утворенні молекули хімічний зв'язок теж утворюється парою електронів по одному від кожного атома.

У цьому випадку кожний атом можна вважати складеним із атомного кістяка і одного валентного електрона. Валентний електрон рухається в самоузгодженому полі, створеному ядром і рештою електронів атома. Це дозволяє проводити обчислення молекул

галогенів так само, як це зроблено для молекул лужних металів. Використовуючи співвідношення, наведені у 4.1, ми провели обчислення молекул галогенів, результати подаємо у табл.4.3.

Хоча пояснення хімічного зв'язку галогенів прагненням заповнити електронні оболонки має низку суттєвих недоліків, наведені в табл. 4.3 результати розрахунку молекул галогенів доводять правдоподібність зроблених припущень. Одержані результати розрахунку з обчислювальною точністю збігаються з результатами експерименту.

Близькість хімічних властивостей галогенів найкраще характеризує Ефективний заряд ядра (Z_{eff} , табл. 4.3). Розрахунки показують, що галогени справді мають дуже близькі значення Ефективних зарядів ядра, тому вони мусять мати і дуже близькі хімічні властивості. Отже, незалежно від того, скільки електронів входить до складу атома (9 – як у F чи 53 – як у J), хімічні властивості цих елементів подібні, оскільки дуже близькі значення мають їх ефективні заряди, які визначають поведінку валентного електрона.

Таблиця 4.3. Параметри моделі двухатомних молекул галогенів

Молекула	α_1 , рад	α_2 , рад	α_3 , рад	r_e , Å	$r_1 = r_2$, Å	D, eV	Z_{eff} ядра	$n_1 = n_2$
F ₂	1,500707	0,384964	0,695182	1,4119	0,55626	1,602	1,29103	1,16187
Cl ₂	1,499528	0,387591	0,699243	1,9870	0,78821	2,4794	1,29073	1,38291
Br ₂	1,508744	0,366457	0,666354	2,2810	0,85504	1,9699	1,29264	1,44128
I ₂	1,515088	0,350997	0,641953	2,666	0,95665	1,5427	1,29326	1,52483

Зауважимо, що ефективний заряд атомного кістяка визначається властивостями обох атомів, які вступають у хімічний зв'язок. Адже перерозподіл електронної густини в міжатомному просторі внаслідок утворення зв'язку впливає на взаємне розміщення електронів атомного кістяка, а отже і на ефективний заряд. Тому ефективний заряд атомного кістяка має сенс лише тоді, коли вказано сполуку, до якої він належить. Одержані значення ефективного заряду атома не є універсальним параметром, який характеризує здатність атома вступати у хімічний зв'язок. Можна лише стверджувати, що ефективний заряд незначно змінюватиметься при переході від однієї молекули до іншої. А тому його можна вважати універсальною

характеристикою, яка визначає хімічну активність елемента в дімерах (двохатомних молекулах).

Цікаво порівняти ефективний заряд атомного кістяка для лужних металів і галогенів. Результати такого порівняння (див. табл. 4.1, 4.3) доводять, що в лужних металів він більший, ніж у галогенів. Це і зрозуміло, адже лужні метали розпочинають новий період системи елементів Менделєєва, тоді як галогени завершують попередній. У галогенів значно більше число електронів бере участь в екрануванні ядра, ніж у лужних металів. До того ж валентний електрон лужних металів набагато далі розміщується від ядра, ніж валентний електрон галогенів. У кожному періоді таблиці Менделєєва розмір атома зменшується при збільшенні порядкового номера елемента: найбільший розмір має елемент першої групи, а найменший – восьмої (див. розділ 2).

Зауважимо, що незважаючи на більший ефективний заряд атомного кістяка лужних металів, їх валентний електрон усе ж слабше зв'язаний з ядром, ніж у галогенів, оскільки валентний електрон атомів лужних металів більше віддалений від ядра, ніж в атомах галогенів. Якщо при утворенні зв'язку орбіти валентних електронів атомів лужних металів зміщуються вздовж лінії ядер до осі симетрії молекули, а валентні електрони обертаються в одному кільці (див. параметр α_3 , табл. 4.1), то в атомах галогенів це зміщення досить незначне (див. параметр α_3 , табл. 4.3). При утворенні молекули “валентні” електрони галогенів обертаються у паралельних площинах, залишаючись поблизу своїх ядер. Тому одержані нами результати не суперечать загальній думці про те, що атоми лужних металів легко “віддають” свій валентний електрон, а атоми галогенів легко “приймають” зайвий. Правильніше було б говорити про здатність атома удержувати електрон. Тоді можна сказати, що галогени сильніше утримують (або важче віддають) свій валентний електрон.

Як і в лужних металів, молекули галогенів можуть мати різні конфігурації, перебуваючи в основному стані. Інакше кажучи, існує багато способів реалізації основного квантового стану молекул галогенів. У табл. 4.4 наводимо інші допустимі параметри моделі молекул галогенів в основному квантовому стані. Для цієї моделі валентні електрони атомів зміщуються до осі симетрії молекули і обертаються в одній площині (див. параметри α_1 , α_2).

Таблиця 4.4. Параметри моделі двухатомних молекул галогенів

Молекула	α_1 , рад	α_2 , рад	α_3 , рад	r_e , Å	$r_1 = r_2$; Å	D , eВ	Z_{eff} , ядра	$n_1 = n_2$
F ₂	0,47961	0,47961	1,57080	1,4119	0,36718	1,602 1,602	5,5862	0,76692 9
Cl ₂	0,47732	0,47732	1,57080	1,9870	0,51385	2,47937 2,47942	5,6062	0,90159 0
Br ₂	0,49794	0,49794	1,57080	2,281	0,62001	1,97070 1,9699	5,4252	1,04508 3
I ₂	0,51689	0,51689	1,57080	2,666	0,75773	1,54238 1,5427	5,2564	1,20778 6

Значно більший ефективний заряд атомного ядра, характерний для цього способу реалізації основного квантового стану молекули, вимагає докорінної перебудови електронних оболонок атомного кістяка. Оскільки енергія системи залишається сталою, закон збереження енергії не виключає можливості її здійснення. Разом з цим зауважимо, що молекули, які характеризуються параметрами, наведеними у табл. 4.3, 4.4, можуть мати різні властивості і могли б бути ідентифіковані експериментально.

4.1.3. Двохатомні галогеніди лужних металів

Вище було показано, що атоми лужних металів і галогенів можна зобразити у вигляді атомного кістяка і одного валентного електрона. Це дало можливість пояснити механізм ковалентного зв'язку і змалювати наочну картину поведінки електронів. Одержані результати підтвердили правильність такого підходу і дозволили просунутися далі, створюючи наочну картину поведінки електронів при утворенні зв'язку в молекулах галогенідів лужних металів. Справді, якщо і атоми лужних металів, і атоми галогенів можна вважати побудованими із атомного залишку й валентного електрона, то утворення зв'язку між ними зводиться до вивчення поведінки пари електронів у полі двох атомних залишків.

Отже, в галогенідах лужних металів хімічний зв'язок з точки зору механізму його здійснення є ковалентним за посередництвом пари електронів. Хоча цей висновок і суперечить побутуючій нині

думці про іонний характер зв'язку у цих молекулах, але, всупереч усьому, так думати не тільки можна, а й треба. Про фундаментальні недоліки моделі іонного зв'язку сказано вже багато і не один раз (наприклад, [3]). Та все ж можна ще дещо додати. Кулонівські сили між протилежно зарядженими іонами – це лише сили притягання. Тому на будь-якій відстані між іонами рівновагу іонів (молекули) можуть забезпечити сили відштовхування неелектричної природи. Серед фундаментальних сил природи претендентів на роль таких сил немає. Тому всі спроби ввести такі сили у рівняння не мають стосунку до фізичної картини досліджуваного явища, а є суто бухгалтерським прийомом при зведенні балансу сил і енергій.

При утворенні зв'язків між атомами, які мають складну структуру атомного залишку (або кістяка), ефективний заряд, що діє на валентний електрон, залежить не лише від природи атома, якому належить цей електрон, але і від природи другого атома, що вступає з ним у хімічний зв'язок. Самоузгоджене поле, яке діє на валентний електрон кожного із взаємодіючих атомів, буде різним, якщо атоми різні. Тому параметри орбіт кожного електрона будуть свої. Це дещо ускладнює досліджувану модель. Тепер розташування електронних орбіт визначатиметься шістьма параметрами $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, r_1, r_2$. Вони отримуються внаслідок розв'язку системи шести рівнянь, які визначають рівновагу електронних орбіт і ядер (ці рівняння наведено у 4.1).

Ефективні заряди атомних кістяків залишаються варіаційними параметрами, які вибираються, виходячи з умови мінімального значення повної енергії молекули (енергії основного стану). Результати розрахунку для кількох типових представників молекул галогенідів лужних металів подаємо у табл. 4.5. Наведені в ній результати обчислення між'ядерної відстані і енергії зв'язку молекул засвідчують добрий їх збіг з експериментальними значеннями. Крім того, рівновага електронів на орбітах і рівновага ядер забезпечені з обчислювальною точністю (шостий-сьомий знак після коми). Це дозволяє зробити висновок про правдоподібність прийнятої моделі.

Таким чином, зв'язок між одновалентними атомами хімічних елементів є ковалентним за своєю природою і здійснюється парою електронів. Природа хімічного зв'язку одновалентних атомів у молекулі (механізм встановлення зв'язку) не залежить від хімічної природи взаємодіючих атомів: зв'язок у молекулах лужних металів такий самий, як і в молекулах галогенів або галогенідів лужних

металів. Цей зв'язок універсальний і здійснюється парою валентних електронів (по одному від кожного із взаємодіючих атомів). Від природи взаємодіючих атомів залежать лише ефективні заряди атомних кістяків – варіаційні параметри моделі.

Таблиця 4.5. Параметри моделі двохатомних молекул деяких галогенідів лужних металів

Молекула	α_1 , рад	α_2 , рад	α_3 , рад	α_4 , рад	α_5 , рад	r_e , Å	D, eВ	Z_{eff} ядра*
LiF	1,25701	0,79473 3	1,02070 7	0,86211	1,34343	1,563864	5,91	1,43 1,2875
NaF	1,42340 6	0,52703 0	0,99533 2	0,90436	1,20755	1,92594	5,3	1,551 1,2875
NaBr	1,41915 3	0,53287 8	0,99018 0	0,90853	1,21464	2,50203	3,74	1,55 1,29264
KJ	1,43904 1	0,52487 9	1,04777 7	0,80874	1,13670	3,04784	3,31	1,63 1,29326
CsCl	1,43977 6	0,56190 4	1,08569 5	0,71826	1,09493	2,90627	4,58	1,73 1,29073

Аналізуючи параметри електронних орбіт атомів у галогенідах лужних металів, зауважимо, що в усіх випадках площини орбіт валентного електрона лужного металу і галогену паралельні між собою, але розташовані на значній відстані одна від одної. Кожний електрон залишається на половині свого атома. Тому не може йтися про перезарядку галогена і лужного металу та утворення іонів.

Нам уже добре відомо, що основний стан може реалізуватися різними способами. Ще один можливий варіант наводимо у табл. 4.6. У цьому випадку електронні орбіти наближаються до лінії симетрії ядер настільки близько, що можна говорити про злиття електронних орбіт. Звернемо увагу на перший і другий рядки табл. 4.6, де подано результати обчислення молекули LiF. В обох випадках міжатомна відстань у молекулі й енергія зв'язку з абсолютною точністю збігаються з експериментальними значеннями. В обох випадках з точністю до шостого знаку після коми (з обчислювальною точністю) зрівноважені й електричні заряди системи. Якщо цей збіг вважати

критерієм істинності досліджуваної моделі, то, вочевидь, можуть реалізуватися на практиці обидві конфігурації молекули.

Таблиця 4.6. Основний стан молекул деяких галогенідів лужних металів

Молекула	α_1 , рад	α_2 , рад	α_3 , рад	α_4 , рад	α_5 , рад	r_e , Å	D, еВ	Z_{eff} ядра*
LiF ₉	0,870930	0,320992	1,563515	1,48095	1,50381	1,563864	5,91	1,45,5862
LiF ₅	0,458129	0,319471	1,471871	1,33888	1,47591	1,563864	5,91	2,44,5
NaF ₆	0,376946	0,386929	0,423142	0,41199	1,57009	1,92594	5,3	6,3966,1115
NaBr ₂	0,428441	0,440071	0,367116	0,35822	1,56863	2,50203	3,74	6,3966,12
KJ ₉	0,455180	0,467364	0,358354	0,35017	1,56767	3,04784	3,31	6,30456,045
CsCl ₂	0,354791	0,359652	0,469057	0,46227	1,56962	2,90627	4,58	6,2176,07

Нічого дивного у цьому результаті, звичайно, немає. Адже якщо енергія деякої системи зарядів визначається власною енергією цієї системи зарядів, то можливі різні взаємні розташування самих зарядів, які відповідають одній і тій же енергії. Але ж хімічні властивості молекули в одному та іншому станах повинні радикально відрізнятися: найбільший радіус електронної орбіти для одного з електронів у першому випадку 16,0612 Å, у другому – 4,662541 Å. Чи спостерігається така відмінність експериментально, чи ні, нам невідомо.

Висновки.

1. Спираючись на знання лише класичної фізики, вдалося пояснити природу гомеоплярного хімічного зв'язку – природу сил валентності.
2. Запропонована модель гомеоплярного зв'язку правильно відображає механізм зв'язування усіх одновалентних атомів як між собою Me–Me, Г–Г, так і в будь-якому поєднанні Me–Г. У цьому розумінні валентний зв'язок можна вважати універсальним.

3. Наповнено конкретним фізичним змістом поняття, яке у хімічній структурній формулі передається одним валентним штрихом: при утворенні зв'язку площини орбіт валентних електронів взаємодіючих атомів зміщуються вздовж лінії ядер і розміщені перпендикулярно до неї. Електрони на орбітах обертаються в одному напрямку, а фази відрізняються на півоберта.
4. Спрямованість валентностей виникає в процесі утворення зв'язку і є результатом взаємодії електричних зарядів атомів. В ізольованих атомах така спрямованість валентних зв'язків може і не проявлятися.

4.2. Подвійний гомеоплярний зв'язок (дві пари електронів на зв'язку)

Розглянемо гомеоплярний зв'язок, утворений двома парами електронів. Кожен із взаємодіючих атомів віддає два своїх електрони для здійснення зв'язку й утворення молекули. У структурній формулі молекули такий зв'язок передають двома валентними штрихами. Оскільки у двохатомній молекулі не існує додаткових взаємодій атомів, окрім валентних зв'язків, валентна схема може вважатися вичерпною.

Валентний зв'язок двома парами електронів досить поширений. Наприклад, такий зв'язок виникає у молекулах лужноземельних металів Me=Me (де Me - Be, Mg, Ca, Sr, ...); молекулах халькогенів X=X (де X - O, S, Se, Te, ...); молекулах халькогенідів лужноземельних металів Me=X. Кожен атом лужноземельних металів містить на два електрони більше, ніж це потрібно для завершення оболонки. Ці електрони слабше зв'язані з ядром, ніж решта електронів атома, внаслідок екрануючої дії електронів, розміщених ближче до ядра. Завдяки такій особливості будови електронних оболонок атома можна не досліджувати взаємодію всіх зарядів системи, а вважати, що зовнішні електрони рухаються у самоузгодженому полі, створеному ядром та електронами внутрішніх оболонок атома. У багатьох випадках самоузгоджене поле можна замінити полем ядра, якщо вважати, що заряд ядра дорівнює деякому ефективному зарядові. Використовуючи ефективний заряд ядра, багатеелектронна задача значно спрощується: вивчається поведінка чотирьох електронів у полі двох ядер, які мають деякий ефективний заряд. При такому підході

вдається запропонувати загальний алгоритм, який однаково підходить до розрахунку як молекул $Me=Me$, $X=X$, так і $Me=X$. Цей алгоритм є універсальним і не залежить від складності будови атомного кістяка.

Спираючись на результати вивчення гомеоплярного зв'язку парою електронів, поширимо розроблену методику обчислення міжатомної відстані у молекулі та енергію зв'язку на двохатомні молекули з подвійним зв'язком. Вважатимемо, що кожен атом молекули включає деякий атомний кістяк, який має ефективний заряд і два електрони, що рухаються в його полі.

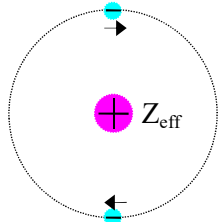


Рис. 4.2. Модель двовалентного атома

Для ізолюваного атома ефективний заряд ядра можна вважати центрально симетричним. Навколо ядра по колових орбітах обертаються два електрони, які розміщені на максимальній відстані один від одного, тобто на протилежних боках колової орбіти. Модель такого атома дуже подібна до моделі атома гелію і зображена на рис. 4.2.

Розглянемо два таких атоми, розміщених на відстані, великій у порівнянні з розміром електронної орбіти, і уявимо собі, що вони зближуються під дією зовнішніх сил. Вважаємо, що зміщення ядер відбувається так повільно, що динамічна рівновага електронів для будь-якого положення ядер буде такою ж, як і у випадку нерухомого ядра. Під впливом сил притягання до ядер електронні орбіти розташуються у паралельних площинах. Унаслідок взаємного відштовхування електрони розмістяться на максимальній відстані один від одного, тобто на протилежних сторонах електронних орбіт. З наближенням ядер орієнтація площини електронних орбіт і різниця фаз залишаються незмінними. При деякій відстані між ядрами система набуває конфігурації, при якій вона перебуватиме у рівновазі (за умови відсутності зовнішніх сил).

Модель молекули зображено на рис. 4.3. Центр електронної орбіти першого атома розташований у точці O_1 , а площина орбіти перпендикулярна до лінії ядер (рис. 4.3а). Пара електронів другого атома обертається на орбіті з центром у точці O_2 , а площина орбіти перпендикулярна до лінії ядер (рис. 4.3б). Для забезпечення максимальної відстані між електронами їхні фази відрізняються на

чверть оберта. Якщо атоми, які входять до складу молекули, тотожні, то в основному стані параметри електронних орбіт валентних електронів будуть однаковими, але орбіти обох пар електронів можуть залишитися просторово розділеними. Для визначення просторового розміщення електронних орбіт потрібні детальні обчислення молекул.

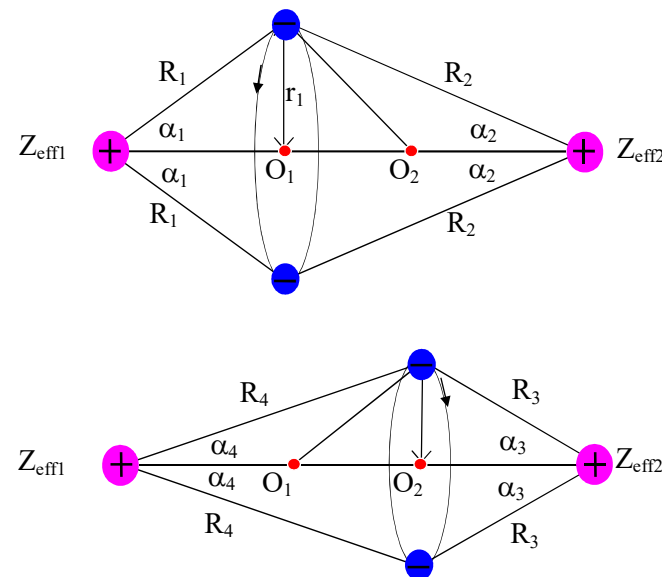


Рис. 4.3. Модель двохатомної молекули з парним гомеоплярним зв'язком у площині рисунка (а) і перпендикулярній площині (б)

Користуючись позначеннями, введеними на рис. 4.3, запишемо умови рівноваги електричних зарядів (електрона і ядра). Оскільки параметри електронних орбіт електронів кожної пари тотожні, достатньо записати умови рівноваги для одного електрона від кожної пари. Для горизонтальної складової сили, яка діє на електрони і ядра, відповідно:

$$Z_{eff1} \cdot q^2/R_1^2 \cos\alpha_1 + 2q^2/r_{13}^2 \cos\alpha_6 \cos\alpha_5 = Z_{eff2} \cdot q^2/R_2^2 \cos\alpha_2;$$

$$Z_{eff1} \cdot q^2/R_4^2 \cos\alpha_4 = 2q^2/r_{13}^2 \cos\alpha_5 \cos\alpha_6 + Z_{eff2} \cdot q^2/R_3^2 \cos\alpha_3;$$

$$2 \cdot Z_{eff1} \cdot q^2/R_1^2 \cos\alpha_1 + 2 \cdot Z_{eff1} \cdot q^2/R_4^2 \cos\alpha_4 = Z_{eff1} \cdot Z_{eff2} \cdot q^2/d^2;$$

$$2 \cdot Z_{eff2} \cdot q^2/R_3^2 \cos\alpha_3 + 2 \cdot Z_{eff2} \cdot q^2/R_2^2 \cos\alpha_2 = Z_{eff1} \cdot Z_{eff2} \cdot q^2/d^2.$$

Для вертикальної складової сили, яка діє на електрони:

$$Z_{\text{eff1}} \cdot q^2/R_1^2 \sin\alpha_1 + Z_{\text{eff2}} \cdot q^2/R_2^2 \sin\alpha_2 + 2 \cdot q^2/r_{13}^2 \cos\alpha_6 \sin\alpha_5 - q^2/4r_1^2 = mv_1^2/r_1.$$

$$Z_{\text{eff1}} \cdot q^2/R_4^2 \sin\alpha_4 + Z_{\text{eff2}} \cdot q^2/R_3^2 \sin\alpha_3 + 2 \cdot q^2/r_{13}^2 \cos\alpha_6 \sin\alpha_5 - q^2/4r_2^2 = mv_2^2/r_2.$$

У першому наближенні нехтуємо рухом ядер, тому не записуємо вертикальної складової сили для них. Використаний у цих співвідношеннях кут α_6 – це кут, який утворює відрізок r_{13} (r_{23} , r_{14} , r_{24}) з площиною рисунка.

Для виключення швидкості електрона на орбіті використаємо теорему віріала: для будь-якого стаціонарного стану системи частинок кінетична енергія дорівнює половині потенціальної енергії і має протилежний знак. Потенціальна енергія включає енергію парних взаємодій усіх зарядів системи:

$$U = -2q^2 \left(\frac{Z_{\text{eff1}}}{R_1} + \frac{Z_{\text{eff2}}}{R_2} + \frac{Z_{\text{eff1}}}{R_4} + \frac{Z_{\text{eff2}}}{R_3} \right) + q^2 \left(\frac{1}{2r_1} + \frac{1}{2r_2} + \frac{4}{2r_{13}} + \frac{Z_{\text{eff1}}Z_{\text{eff2}}}{d} \right)$$

Кінетична енергія є сумою кінетичної енергії електронів (кінетичною енергією протонів ми знехтували у першому наближенні):

$$T = 2 \cdot (mv_1^2/2) + 2 \cdot (mv_2^2/2) = -U/2.$$

Останню рівність записано з урахуванням теореми віріала.

Розмір електронної орбіти зв'язаний з міжатомною відстанню умовою, яка безпосередньо впливає з рис.4.3:

$$d = r_1/\text{tg}\alpha_1 + r_1/\text{tg}\alpha_2; \quad d = r_2/\text{tg}\alpha_3 + r_2/\text{tg}\alpha_4.$$

Запишемо також деякі співвідношення між параметрами моделі, які впливають із рис. 4.3:

$$O_1O_2 = r_1/\text{tg}\alpha_2 - r_2/\text{tg}\alpha_3;$$

$$\text{tg}\alpha_5 = r_1/O_1O_2 = r_1/(r_1/\text{tg}\alpha_2 - r_2/\text{tg}\alpha_3);$$

$$\text{tg}\alpha_6 = r_2/[r_1^2 + O_1O_2^2]^{1/2};$$

$$r_{13}^2 = r_{14}^2 = r_{23}^2 = r_{24}^2 = O_1O_2^2 + r_1^2 + r_2^2.$$

Після підстановки $R_1 = r_1/\sin\alpha_1$, $R_2 = r_1/\sin\alpha_2$, $R_3 = r_2/\sin\alpha_3$, $R_4 = r_2/\sin\alpha_4$ одержимо систему рівнянь, яку можна розв'язати і визначити

невідомі параметри $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5, \alpha_6, r_1, r_2$. Ефективні заряди атомів $Z_{\text{eff1}}, Z_{\text{eff2}}$ вважаємо варіаційними параметрами, які треба визначити в ході варіаційної процедури мінімізації енергії основного стану. Для основного стаціонарного стану повна енергія системи $E = U + T$ повинна мати мінімальне значення. Для його знаходження можна використати варіаційний принцип, який застосовується у квантовій механіці для наближеного розв'язування рівняння Шредінгера [1, 2]. Рівноважною конфігурацією основного стану буде та конфігурація, яка дає абсолютний мінімум електронної енергії системи.

Для двохатомних молекул, утворених із однакових атомів, число невідомих параметрів зменшується. Внаслідок симетрії задачі $Z_{\text{eff1}} = Z_{\text{eff2}}$ і параметри усіх чотирьох електронних орбіт однакові: $r_1 = r_2$, $\alpha_1 = \alpha_3$, $\alpha_2 = \alpha_4$. У цьому випадку достатньо обчислити параметри орбіти лише одного електрона. Така спрощена задача розв'язується для двохатомних молекул лужноземельних металів і халькогенів.

4.2.1. Двохатомні молекули лужноземельних металів

За будовою електронних оболонок атоми лужноземельних металів дуже подібні до атома гелію. Для них характерний певний атомний кістяк, який включає ядро і повністю заповнені електронні оболонки. Навколо цього кістяка обертаються два електрони, так само як і в атомі гелію. Електрони, які розпочинають заповнення нової оболонки, відрізняються від решти електронів атома і мають спеціальну назву – валентні електрони. Лужноземельні метали мають два валентних електрони, які розпочинають заповнення підоболонки ns і розташовані значно далі від ядра, ніж решта електронів атома. Валентні електрони визначають хімічні властивості атомів лужноземельних металів. Вводячи самоузгоджене поле, поведінку валентних електронів атомів лужноземельних металів можна описати так само, як це зробив Бор для єдиного електрона атома водню. А тому і молекули лужноземельних металів можна обчислити так само, як і молекулу водню. Ефективний заряд ядра атома вважаємо варіаційним параметром. Для безпосередніх обчислень використовувалися співвідношення, наведені вище (див. 4.2). Результати цих обчислень подаємо в табл. 4.7.

Для всіх лужноземельних металів одержано значення міжатомної відстані й енергії зв'язку в молекулі, які з обчислювальною точністю збігаються з результатами експерименту. Якщо цей збіг вважати єдиним критерієм правильності запропонованої моделі, то можемо стверджувати, що механізм ковалентного зв'язку двома парами електронів правильно відображає механіку гомеополарного зв'язку двовалентних атомів. Результатом встановлення зв'язку між атомами є перерозподіл електронної густини – збільшується електронна густина між ядрами. До такого ж висновку приходимо й у квантовій механіці. Тому константуємо збіг основних висновків квантової механіки і класичної фізики щодо механізму виникнення ковалентного зв'язку.

Таблиця 4.7. Параметри моделі двохатомних молекул лужноземельних металів

Молекула	α_1 , рад	α_2 , рад	α_5 , рад	α_6 , рад	r_e , Å	r_1 , Å	D, eВ	Z_{eff} , ядра
Be ₂	1,06938	1,06937	1,570779	0,78540	2,45	2,23480	0,098	1,7769
Mg ₂	1,03629	1,03628	1,57079	0,78540	3,89	3,28550	0,053	2,1152
Ca ₂	1,05390	1,05390	1,570795	0,78540	4,2773	3,76228	0,129	1,931
Sr ₂	1,05787	1,05784	1,570771	0,78540	4,45	3,95044	0,130	1,89096

Наочна класична модель дає набагато глибше розуміння механізму ковалентного зв'язку. Параметр α_5 , який визначає взаємне розташування площини орбіт, для всіх лужноземельних металів дорівнює $\pi/2$, тобто площини орбіт обох пар електронів зливаються: електрони обертаються в одній площині і в одному напрямку, але фази їх відрізняються на чверть оберта. Аналогічна картина спостерігалася у двохатомних молекул лужних металів, у яких обидва електрони оберталися в одній площині, а їхні фази відрізнялися на півоберта. У будь-який момент часу молекула нагадує октаедр, у чотирьох вершинах якого розміщуються електрони, а дві вершини зайняті атомними кістяками. Радіус електронної орбіти r_1 досить близький до відстані між ядрами.

Параметр α_6 визначає взаємне розташування електронів у площині орбіти. Як показали обчислення, електрони, які здійснюють зв'язок, розташовані у вершинах правильного квадрата, вписаного в

коло, радіус якого дорівнює радіусу електронної орбіти: усі чотири електрони обертаються в одному кільці у площині симетрії ядер.

Причину спільності хімічних властивостей лужноземельних металів найкраще ілюструє ефективний заряд атомних кістяків (табл. 4.7). Елементи Be, Mg, Ca, Sr мають майже однаковий ефективний заряд атомного кістяка, який і визначає властивості валентних електронів, а отже і хімічну активність цих елементів, їх здатність вступати у зв'язок з іншими атомами. Близькість ефективних зарядів атомного кістяка лужноземельних металів визначає подібність їх хімічних властивостей. У ряді Mg, Ca, Sr ефективний заряд атомного кістяка повільно зменшується, що повинно призвести до послаблення реакційної здатності. Така тенденція дійсно спостерігається експериментально. Ефективний заряд атома берилію “аномально” малий у порівнянні з іншими лужноземельними елементами, що, вочевидь, пов'язано з малим реальним зарядом ядра і малою густиною від'ємного заряду в атомі.

4.2.2. Двохатомні молекули халькогенів

За будовою електронних оболонок атоми халькогенів принципово відрізняються від атомів лужноземельних металів. Якщо атоми лужноземельних металів мають на два електрони більше, ніж потрібно для заповнення оболонок, то атомам халькогенів не вистачає двох електронів для завершення заповнення електронних оболонок. У лужноземельних металів валентні електрони визначають хімічну активність елемента. Очевидно, хімічна активність халькогенів повинна визначатися відсутніми електронами.

Якщо вважати, що при наближенні двох атомів халькогенів вони прагнуть до остаточного заповнення своїх електронних оболонок за рахунок електронів іншого атома, то хімічна активність цих елементів також визначатиметься двома електронами, яких бракує для того, щоб завершити заповнення електронних оболонок атома. При утворенні молекули хімічний зв'язок також утворюється двома парами електронів – по два електрони від кожного атома.

У цьому випадку кожний атом можна вважати складеним із атомного кістяка та двох валентних електронів. Валентні електрони рухаються у самоузгодженому полі, створеному ядром і рештою електронів атома. Це дозволяє проводити обчислення молекул халькогенів так само, як це зроблено для молекул лужноземельних

металів. Використовуючи співвідношення, наведені у 4.2, ми провели обчислення молекули халькогенів, а результати подаємо у табл.4.8.

Таблиця 4.8. Параметри моделі двохатомних молекул халькогенів

Молекула	α_1 , рад	α_2 , рад	α_5 , рад	α_6 , рад	r_e , Å	r_1 , Å	D, eB	Z_{eff} , ядра
O ₂	1,12127	1,12126	1,57080	0,78540	1,2075	1,251374	5,12	1,3128
S ₂	1,10867	1,10864	1,57077	0,78540	1,89	1,89713	4,37	1,4182
Se ₂	1,09430	1,09427	1,57075	0,78540	2,166	2,098085	2,9	1,54403
Te ₂	1,08542	1,08542	1,57079	0,78540	2,5574	2,424232	2,667	1,62478

Хоча пояснення хімічного зв'язку халькогенів своїм прагненням до заповнення електронних оболонок має низку суттєвих недоліків, наведені у табл. 4.8. результати розрахунку молекул халькогенів доводять правдоподібність зроблених припущень. Одержані результати розрахунку з обчислювальною точністю збігаються з результатами експерименту. При утворенні хімічного зв'язку площини електронних орбіт обох пар електронів зливаються. Чотири валентних електрони (по два від кожного атома) обертаються в одній площині, розташованій у площині симетрії ядер, а їх фази розходяться на чверть оберта. Цим халькогени відрізняються від галогенів, у яких площини обертання електронів хоча і зміщені в напрямку лінії до ядер, але розділені у просторі. Валентні електрони й атомні кістяки халькогенів, як і лужноземельних металів, у будь-який момент часу розміщуються у вершинах октаедра. Не виключено, що саме ця обставина визначає симетрію кристалічної структури, яка формується при встановленні зв'язку між молекулами.

Подібність хімічних властивостей галогенів найкраще характеризує ефективний заряд ядра (Z_{eff} , табл. 4.8.) Розрахунки показують, що халькогени справді мають дуже близькі значення ефективних зарядів ядра, тому вони повинні мати і дуже подібні хімічні властивості. Отже, незалежно від того, скільки електронів входить до складу атома (8 – як у O чи 52 – як у Te), хімічні властивості цих елементів подібні, оскільки дуже близькі значення мають їх ефективні заряди, які визначають поведінку валентних електронів. Ефективний заряд халькогенів повільно збільшується зі

зростанням порядкового номера елемента. Для лужноземельних металів тенденція була зворотною.

Зауважимо, що ефективний заряд атомного кістяка визначається властивостями обох атомів, які вступають у хімічний зв'язок. Адже перерозподіл електронної густини в міжатомному просторі (внаслідок утворення зв'язку) впливає на взаємне розміщення електронів атомного кістяка, а отже і на ефективний заряд. Тому одержані значення ефективного заряду атомного кістяка не є універсальною характеристикою, яка визначає хімічну активність атома. Ця величина має сенс лише тоді, коли вказано сполуку, до якої вона належить. У ряді однотипних сполук ефективний заряд усе ж може використовуватися для порівняння хімічної активності елементів у дімерах (двохатомних молекулах).

4.2.3. Двохатомні халькогеніди лужноземельних металів

Вище було показано, що і лужноземельні метали, і халькогени можна зображати у вигляді атомного кістяка і двох валентних електронів. Це дало змогу пояснити механізм подвійного (двома парами електронів) ковалентного зв'язку і змалювати наочну картину поведінки електронів. Одержані результати підтвердили правильність такого підходу. Це дозволяє просунутися далі і показати поведінку електронів при утворенні зв'язку в молекулах халькогенідів лужноземельних металів. Справді, якщо й атоми лужноземельних металів, і атоми халькогенів можна вважати побудованими із атомного кістяка та двох валентних електронів, то утворення зв'язку між ними зводиться до вивчення поведінки чотирьох електронів у полі двох атомних кістяків (core). Отже, у халькогенідах лужноземельних металів хімічний зв'язок, з точки зору механізму його здійснення, повинен бути ковалентним за посередництвом двох пар електронів.

При утворенні зв'язків між атомами, які мають складну структуру атомного залишку (або кістяка), ефективний заряд, який визначає поведінку валентних електронів атома, залежить не тільки від природи атома, котрому належать ці електрони, але і від природи іншого атома, котрий вступає з ним у хімічний зв'язок. Самоузгоджене поле, що діє на валентні електрони кожного із

взаємодіючих атомів, буде різним, якщо атоми різні. Тому параметри орбіт кожного електрона будуть власні. Це дещо ускладнює досліджувану модель. Тепер розташування електронних орбіт визначатиметься вісьмома параметрами $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5, \alpha_6, r_1, r_2$, два з яких – α_5 і α_6 – зв'язані з рештою параметрів співвідношеннями, наведеними у 4.2. Решта параметрів установлюється внаслідок розв'язку системи шести рівнянь, які визначають рівновагу електронних орбіт і ядер (ці рівняння наведено у 4.2). Ефективні заряди атомних кістяків залишаються варіаційними параметрами, які вибираються, виходячи з умови мінімального значення повної енергії молекули (енергії основного стану). Результати розрахунку для кількох типових представників молекул халькогенідів лужноземельних металів подаємо у табл. 3.9.

Таблиця 3.9. Параметри моделі двохатомних молекул халькогенідів лужноземельних металів

Молекула	α_1 , рад	α_2 , рад	α_3 , рад	α_4 , рад	α_5 , рад	α_6 , рад	r_e , Å	D, eВ	Z_{eff} ядра
BeS	1,05833	1,17911	1,17912	1,05834	1,570794 0,785403		1,74153	3,8	1,24161 1,418
CaO	1,12702	1,11201	1,11202	1,12703	1,570796 0,785402		1,8221	4,76	1,338 1,3162
MgO	1,13271	1,08405	1,08405	1,13271	1,570794 0,785398		1,749	3,53	1,45482 1,38497
MgS	1,16364	1,03991	1,04009	1,16357	1,570646 0,785479		2,1425	2,4	1,56174 1,38494
SrO	1,13382	1,10256	1,10276	1,13371	1,570603 0,785452		1,91983	4,88	1,36 1,3151
SrS	1,14381	1,07500	1,07501	1,14381	1,570792 0,785402		2,4405	3,48	1,46 1,361

Наведені у цій таблиці результати обчислення між'ядерної відстані й енергії зв'язку молекул засвідчують добрий їх збіг експериментальними значеннями. Крім того, рівновага електронів на орбітах і рівновага ядер забезпечені з обчислювальною точністю (шостий-сьомий знак після коми). Це дозволяє зробити висновок про правдоподібність прийнятої моделі.

Таким чином, зв'язок між двовалентними атомами хімічних елементів є ковалентним за своєю природою і здійснюється двома парами електронів, які розташовуються в одному кільці ($\alpha_5 = \pi/2$), а фаза відрізняється на чверть оберта. Природа хімічного зв'язку двовалентних атомів у молекулі (механізм встановлення зв'язку) не залежить від хімічної природи взаємодіючих атомів: зв'язок у молекулах лужноземельних металів такий самий, як і в молекулах халькогенідів або халькогенідів лужноземельних металів. Цей зв'язок універсальний і здійснюється двома парами валентних електронів по два від кожного із взаємодіючих атомів. Від природи взаємодіючих атомів залежать лише ефективні заряди атомних кістяків – варіаційні параметри моделі. Для халькогенідів лужноземельних металів також характерною є октаедрична симетрія: чотири валентні електрони й атомні кістяки розташовані у вершинах октаедра. Можна припустити, що при виникненні хімічних зв'язків між молекулами халькогенідів лужноземельних металів повинна формуватися високосиметрична кристалічна структура.

Аналізуючи параметри електронних орбіт атомів у халькогенідах лужноземельних металів, зауважимо, що в усіх обчислених молекулах електронна орбіта зміщується вздовж лінії ядер у бік одного із атомів. Розташування площини електронної орбіти на лінії ядер визначається ефективними зарядами взаємодіючих атомів. Зазначимо також, що самі ефективні заряди, у свою чергу, залежать від розташування валентних електронів. Тому при проведенні обчислень прагнуть одержати самоузгоджений розв'язок. Саме такі розв'язки і одержано.

З іншого боку, зауважимо, що самоузгоджений розв'язок не єдино можливий. Якщо спиратися лише на мінімальне значення енергії системи і міжатомну відстань у молекулі, то можна отримати низку самоузгоджених розв'язків. У попередньому параграфі (4.1) ми наводили кілька таких прикладів. Нічого дивного у цьому результаті, звичайно, немає. Адже енергія, яку визначають, є власною енергією зарядів, з яких побудована система. Оскільки власна енергія системи зарядів визначається їх взаємним розташуванням, то одна й та ж енергія може бути отримана практично нескінченним числом способів, якщо у системі – три або більше зарядів, тобто якщо система складніша, ніж атом водню. Достеменно відома також причина, чому число таких способів нескінченно велике: теорема віріала встановлює

лише співвідношення між кінетичною і потенціальною енергіями системи, але не задає одну з них.

Це однак не означає, що ситуація зовсім безнадійна. Наш вибір між допустимими моделями може бути зроблений при вивченні коливальних молекул. Адаже гармонічна сила, яка змушує атоми коливатися, може бути визначена як похідна від потенціальної енергії. Аналіз коливального спектру двохатомних молекул не входить у наші плани на цьому етапі дослідження. Можливо, ми ще повернемося до нього пізніше.

Література

До вступу

1. Пирога С.А. Самоорганізація квантових систем. Луцьк: 1998. Ред.-вид. відд. "Вежа" Волин. держ. ун-ту ім.Лесі Українки. 147 с.
2. Вернер Гейзенберг. Физика и философия. Часть и целое. М.: Наука, 1990. 400 с.
3. Wigner E.P., Seitz F. Solid State Physics N.Y. 1955, V.1, p.97.
4. Эйнштейн А., Подольский Б., Розен Н. Может ли квантовомеханическое описание физической реальности считаться неполным? //УФН. 1936. Т.16. С.440.
5. Садбери А. Квантовая механика и физика элементарных частиц. М.: Мир, 1989.
6. Ахиезер А.И., Половин Р.В. Почему невозможно ввести в квантовую механику скрытые параметры //УФН. 1972. Т.107, вып. 2. С.463-487.
7. Гриб А.А. Неравенства Белла и экспериментальная проверка квантовых корреляций на макроскопических расстояниях //УФН. 1984. Т.142, вып. 4. С.619-634.
8. Клышко Д.Н. Простой метод приготовления чистых состояний оптического поля, реализация эксперимента Эйнштейна, Подольского, Розена и демонстрация принципа дополнительности //УФН. 1988. Т.154, вып. 1. С.133-152.
9. Мах Э. Познание и заблуждение. –М.: Изд. Скирмунта, 1909.
10. Леггет А.Дж. Шредингеровская кошка и ее лабораторные сородичи //УФН. 1986. Т.148, вып. 4. С.671-688.
11. Эйнштейн А. Собрание научных трудов. Т.3, 4. М.: Наука, 1966, 1967.
12. Wittaker E.T. Aristotle, Newton, Einstein //Phil/ Mag. 1943. – V.34, N231. P.266-280.
13. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. М.: Наука, 1986.
14. Эйнштейн А. Влияние Максвелла на развитие представлений о физической реальности //Максвелл Д.К. Статьи и речи. М.: Наука, 1968.
15. Weizel W. Ableitung der Quantentheorie aus einem klassischen, kausal determinierten Modell //Zs. Phys. 1952/53, Bd. 134. S264-265.

16. Бом Д. О возможности интерпретации квантовой теории на основе представления о “скрытых” параметрах //Вопросы причинности в квантовой механике. М.: ИЛ, 1955. С.34-94.
17. Wiener N., Siegel A. The differential space theory of quantum systems //Suppl. Nuovo. Simento. 1955. V.2, N4. P.982-1002.
18. Фон Нейман И. Математические основы квантовой механики. М.: Наука, 1964.
19. Bell I.S. On the problem on hidden variables in quantum mechanics //Rev. Mod. Phys. 1966. V.38, N3. P.447.
20. Kochen S., Specker E.P. The problem on hidden variables in quantum mechanics //J. Math. Mech. 1967. V.16, N1. P.59-87.
21. Л. Де Бройль. Соотношение неопределенностей Гейзенберга и вероятностная интерпретация волновой механики. М.: Мир, 1986. 344 с.
22. Шредингер Э. Новые пути в физике. Статьи и речи. М.: Наука, 1971.

До розділу 1

1. Гейзенберг В. Физика и философия. Часть и целое. М.: Наука, 1989. 400 с.
2. Матвеев А.Н. Атомная физика. М.: Высш. шк., 1989. 439 с.
3. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. М.: Мир, 1977. В 9-ти т. Т.3-4. 496 с.
4. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. – М.: Мир, 1977. В 9-ти т. Т.8-9. 524 с.
5. Де Бройль Л. Соотношение неопределенности Гейзенберга и вероятностная интерпретация волновой механики. М.: Мир, 1986. 344 с.
6. Определенность и неопределенность в науке. Париж, 1966.
7. Бор Н. Избр. научн. тр. Статьи 1909-1925гг. М.: Наука, 1970. 583 с.
8. Пирога С.А. Самоорганизация квантовых систем. –Луцьк: 1998. Ред.-вид. відд. “Вежа” Волин. держ. ун-ту ім.Лесі Українки. 147 с.
9. Einstein A. und Born M. Briefwechse, 1916-1955.– Munchen, 1968.
10. Блан Д. Ядра, частицы, ядерные реакторы. М.: Мир, 1989. 336 с.
11. Сивухин Д.В. Общий курс физики.– М.: Наука, 1989. 416 с.

До розділу 2

1. Дирак П.-А.-М. К созданию квантовой теории поля: Основные статьи 1925-1958 гг. /Под ред. Б.В. Медведева. М.: Наука, 1990. 368 с.

2. Бор Н. Избр. научн. тр.: В 2-х т. Т.1 /Под ред. И.Е. Тамма, В.А. Фока, Б.Г. Кузнецова: М.: Наука, 1970. 583 с.
3. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Теоретическая физика: В 10-ти т. Т.2. Теория поля. М.: Наука, 1988. 512 с.
4. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Параметры атомов и атомных ионов: Справочник. М.: Энергоиздат, 1986. 344 с.
5. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике: В 8-ми т. М.: Мир, 1977. Т. 5. С.218.
6. Вихман Э. Квантовая физика /Пер. с англ. М.: Наука, 1986. 392 с.
7. Ehrenfest P. Bemerkung uber die angenaherte Gueltigkeit der klassischen Mechanik innerhalb der Quantenmechanik //Zs. F. Phys. 1927. V.45. P.455.
8. Шифф Л. Квантовая механика. М.: Ил., 1957.
9. Wigner E.P., Seitz F. //Solid State Physics. N.Y. 1955, V.1. P.97.
10. Elementary Excitations in Quantum Fluids /Eds. K.Ohbayashi, M.Watabe. – Berlin; Heidelberg; New York; London; Paris; Tokyo: Springer-Verlag, 1989. – 197 p.
11. Грошковский Я. Техника высокого вакуума. М.: Мир, 1975.
12. Королев Б.И. Основы вакуумной техники. М.: Энергия, 1964.
13. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Параметры атомов и атомных ионов: Справочник. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Энергоатомиздат, 1986. 344 с.
14. Хьюбер К.П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул: В 2-х ч. Ч.1. М.: Мир, 1984. 408 с.
15. Хьюбер К.П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул: В 2-х ч. Ч.2. М.: Мир, 1984. 368 с.
16. Матвеев А.М. Атомная физика. М.: Высш. шк., 1989. 439 с.
17. Бронштейн И.И., Семендяев К.А. Справочник по математике. М.: Высш. шк., 1957. 608 с.
18. Bonch-Bruevich V.A., Landsberg E.G. Recombination mechanism //Phys. Stat. Sol. 1968. V.29, N1. P.9-43.
19. Бонч-Бруевич В.А. Коэффициент рекомбинации при наличии кулоновского барьера //Физика твердого тела. М.: Изд.-во АН СССР, 1959. Вып.2. С.182-184.
20. Бор Н. Избр. научн.тр.: В 2-х т. Т1. Статьи 1909-1925 гг. М.: Наука, 1970. 583 с.

До розділу 3

1. Хьюбер К.П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул: В 2-х ч. Ч.1. М.: Мир, 1984. 408 с.

2. Хьюбер К.П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул: В 2-х частях. Ч.2. М.: Мир, 1984. 368 с.
3. Смирнов Б.М., Яценко А.С. Свойства димеров //УФН. 1966. Т.166, № 3. С.225-245.
4. Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей /Пер. с японск. М.: Мир, 1988. 461 с.
5. Татевский В.М. Строение молекул. М.: Химия, 1977. 512 с.
6. Гаудсмит С.А., Георг Э. Уленбек //УФН. 1967. **93**, вып. 1. С.151
7. Крейн Г. g-фактор электрона //УФН. 1968. Т.96, вып. 1. С.163-176.
8. Матвеев А.Н. Атомная физика. – М.: Высш. шк., 1989. 439 с.
9. Пирога С. Самоорганизация квантовых систем. Луцьк: Ред.-вид. відд. “Вежа” Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки, 1998. 147 с.
10. Динамическая теория и физические свойства кристаллов /Под ред. А.Н.Лазарева. С.-Петербург: Наука, 1992. 199с.
11. Лазарев А.Н., Миргородский А.П., Смирнов М.Б. Колебательные спектры и динамика ионно-ковалентных кристаллов. Л: Наука, 1985. 120с.
12. Lazarev A.N., Mirgorodsky A.P., Smirnov M.B. Vibrational spectra and dynamic pro-perties of ionic-covalent crystals //Solid State Commun. 1986. Vol. 58, N 6. P.371-377.
13. Миргородский А.П., Смирнов М.Б. Модель переменных зарядов в теории колебаний ионно-ковалентных кристаллов //Журн. физ. хим. 1985. Т. 59, N1. С.13-23.
14. Смирнов М.Б. Комплекс программ расчета динамических свойств кристаллов //Динамические свойства молекул и конденсированных систем. – Л.: Наука, 1988. С.95-105.
15. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М.. Фейнмановские лекции по физике: В 8 т. М.: Мир, 1977. Т. 5. 300 с.
16. Конвей Дж., Слоэн Н. Упаковка шаров, решетки и группы: В 2-х томах. М.: Мир, 1990. 387с.
17. Толпыго К.Б., Шелест В.В. Средние заряды полуполярных кристаллов со структурой каменной соли //ФТТ. 1986. Т. 28. С.2145.
18. Толпыго К.Б. Химическая связь в кристаллах полупроводников и полуметаллов. Минск: Наука и техника, 1973. С.196-201.
19. Харрисон У.Электронная структура и свойства твердых тел. М.: Мир, 1983. 322с.

20. Толпыго К.Б. Статистический метод вычисления интегралов нормировки и среднего ионного заряда не вполне полярных кристаллов типа NaCl //УФЖ. 1963. Т.8, N10. С.1051-1063.
21. Толпыго К.Б. Нахождение неполных интегралов и нормировки для электронов полуполярного кристалла типа NaCl при использовании неортогональных атомных функций //УФЖ. 1964. Т. 9, N7. С.715-732.
22. Толпыго К.Б. Волновая функция, нормировочные интегралы и средние заряды ионов не вполне полуполярных кристаллов типа NaCl //ФТТ. 1964. Т.6, N3. С.741-756.
23. Толпыго К.Б. Основы теории не вполне полярных кристаллов //Изв. АН СССР. Сер. физ. 1969. Т. 29, N2. С.192-201.
24. Толпыго К.Б. Поляризуемость кристаллов, слабо отличающихся от строгой гетерополярности //ФТТ. 1987. Т. 29, N10. С.2908-2912.
25. Толпыго К.Б. Титанат бария как не вполне полярный кристалл //ФТТ. 1990. Т. 32, N8. С.2205-2211.
26. Машкевич Е.С., Толпыго К.Б. Электрические, оптические и упругие свойства кристаллов типа алмаза. Энергия, безынерционная и инерционная поляризация гомеополярного кристалла //ЖЭТФ. 1957. Т. 32, N2. С.520.
27. Машкевич Е.С., Толпыго К.Б. Взаимодействие колебаний неполярных кристаллов с электрическими полями //ДАН СССР. 1956. Т. 111. С.575.
28. Толпыго К.Б. Дальнейшие силы и уравнения динамики гомеополярных кристаллов типа алмаза //ФТТ. 1961. Т. 3. С.943
29. Толпыго К.Б., Демиденко З.А. Дипольные моменты и некоторые решеточные суммы в кристаллах типа алмаза //ФТТ. 1964. Т. 6. С.3251.
30. Толпыго К.Б. Состояние теории поляризации идеальных ионов и валентных кристаллов //УФН. 1961. Т. 74. С.269.
31. Толпыго К.Б., Заславская И.Г. Спектр собственных колебаний NaCl с учетом деформации ионов //УФЖ. 1956. Т. 1. С. 226.
32. Толпыго К.Б. Применение теории колебаний кристаллической решетки с деформируемыми ионами и рассмотрение физических свойств бинарных кубических кристаллов //ФТТ. 1959. Т. 1. С. 211.
33. Толпыго К.Б. Временная дисперсия электронной поляризуемости и уравнения колебаний кристаллической решетки. //ФТТ. 1973. Т. **15**. С.2967.

34. Толпыго К.Б. Обменно-квадрупольные силы и фононная дисперсия для простейших кубических кристаллов. //УФЖ. 1973. Т. 18. С.1631-1639.
35. Толпыго К.Б., Демиденко З.А. Нормальные колебания щелочно-галоидных кристаллов с ионами, существенно различающимися по размерам. //ФТТ. 1961. Т. 3. С.3435.
36. Толпыго К.Б. Физические свойства решетки типа каменной соли, построенной из деформируемых ионов. //ЖЭТФ. 1950. Т. 20. С. 457
37. Толпыго К.Б., Болонин О.Н. Спектр собственных колебаний NaCl с учетом квадрупольной деформации атомов. //ФТТ. 1976. Т. 18. С.776-779.
38. Толпыго К.Б. Горбаченко Б.И. Врахування квадрупольних моментів деформованих іонів кристала в теорії градієнтного тензора //УФЖ. 1971. Т. 16, N1. С.1788-1797.
39. Толпыго К.Б., Зарецкий Г.А. Квадрупольные силы в кристаллах типа алмаза. //ФТТ. 1975. Т. 17. С.2457-2459.
40. Lax M. Lattice Dyynamics / Ed. Wallis R.F. – Oxford, 1965. – P. 123-127.
41. Толпыго К.Б., Белоголовский М.И., Троицкая Е.П. Исследование уравнений колебаний кристаллов элементов нулевой группы, учитывающих деформацию электронных оболочек. //ФТТ. 1971. Т. 13, N7. С.2109-2116.
42. Толпыго К.Б., Болонин О.Н. Квадрупольная деформация атомов в динамике решетки твердых благородных газов. //ФТТ. 1973. Т. 15, N6. С.1674-1681.
43. Толпыго К.Б., Зарецкий Г.А. Октупольное взаимодействие в кристаллах элементов нулевой группы. //ФТТ. 1975. Т. 17, N7. С.1983-1986.
44. Толпыго К.Б., Зарецкий Г.А. Октупольные силы в кристаллах типа алмаза. //ФТТ. 1975. Т. 17. С.2457.
45. Пирога С.А. Автореф дисертації докт. фіз.-мат. наук.- (Дисертація представлялася до захисту: м. Київ, 1998 р. (Інститут напівпровідників НАН України); м. Чернівці, 2000 р. (Чернівецький держуніверситеті ім. Федьковича), але знімалася з розгляду).

До розділу 4

1. Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей /Пер. с японск. М.: Мир, 1988. 461 с.
2. Татевский В.М. Строение молекул. М.: Химия, 1977. 512 с.

3. Пирога С.А. Самоорганізація квантових систем. Луцьк: Ред.-вид. відд. “Вежа” Волин. держ. ун-ту ім.Лесі Українки. 147 с.
4. А. Боум Квантовая механика: основы и приложения. М.: Мир, 1990. 720 С.
5. Давыдов А.С. Квантовая механика. М: Наука, 1979. 703с.

Резюме

В монографии с различных точек зрения проанализированы основные постулаты квантовой теории. Обоснован вывод, что квантовая механика в сущности не является физической теорией. В ее основе не содержится никаких новых физических идей, которые не могут быть интегрированы в классическую физику и поняты на уровне здравого смысла. Квантовомеханический подход к решению физических проблем является в сущности усеченным аналогом классической теории ошибок измерения применительно к мысленным экспериментам с микрочастицами.

Любая система электрических зарядов (в том числе атом, молекула, кристалл и т.д.) имеет внутреннюю энергию, величина которой определяется взаимным расположением этих зарядов. Поэтому понятие стационарного состояния предполагает, что взаимное расположение зарядов не зависит от времени, хотя сами заряды должны непрерывно двигаться (теорема Ирншоу). Понятие стационарного состояния уже предполагает, что обязана существовать классическая теория строения атома, молекулы, кристаллов и т.д. Понимая энергию атома как энергию системы зарядов, входящих в его состав, предложена классическая интерпретация фундаментальных понятий квантовой механики: состояния, волновой функции, соотношений неопределенности Гейзенберга, туннельного эффекта, спина, принципа Паули, химической (ковалентной) связи. Показано, в частности, что соотношения неопределенности Гейзенберга полностью тождественны постулатам Бора, а принцип Паули – это закон Ампера для полного тока.

Предложен универсальный классический алгоритм расчета энергетических спектров любого атома и рассчитаны спектральные термы элементов первого периода системы элементов Менделеева. Показано, что периодичность свойств элементов определяется соотношением сил, действующих на электроны со стороны ядра и остальных электронов атома. Это соотношение обеспечивает максимально плотную упаковку электрических зарядов в объеме атома. В пределах каждого периода увеличивающийся заряд ядра атома в состоянии компенсировать силы отталкивания между его электронами. Когда отталкивание между электронами превысит притяжение ядра, начинается новый период таблицы Менделеева.

Предложена классическая модель химической связи, которая позволяет производить расчет межатомного расстояния и энергии связи молекулы с абсолютной точностью. Приведены результаты расчета двухатомных молекул I, II, VI и VII периодов таблицы Менделеева в любом сочетании и обоснован единый механизм химической связи.

Пирога Степан Андрійович

Самоорганізація квантових систем

Монографія

У п'яти томах. Том II

Літературний редактор В.І.Гребенюк

Підп. до друку 28.11.2012. Формат 60×84 1/16
Папір офс. Гарн. Таймс. Друк цифровий.
Обсяг 9 ум. друк. арк., 8,1 обл.-вид. арк.
Наклад 500 пр. Зам. «Вежа»

До уваги читачів!

Автор готує до видання п'ятий том монографії.

Самоорганізація квантових систем V: монографія. – У 5-и т. Т.5.

– Луцьк: ВЕЖА-Друк, 2019. – 210 с.

ISBN

Монографію можна замовити електронною поштою з 1 вересня 2019 р.:

Pyroha302@rambler.ru

Висилається Новою поштою або іншою транспортною компанією (за домовленістю) після повної оплати. Ціна – 200 грн.

Обов'язкові безоплатні примірники видання, передбачені Постановою Кабінету Міністрів України від 10.05.2002 № 608 «Про порядок доставляння обов'язкових примірників документів», буде розіслано 03.09.19 р.

Анотація

Класичний варіант одноелектронного наближення є ідеальною копією квантовомеханічного аналога – самоузгодженого поля Хартрі-Фока. В обох випадках атомний остов можна характеризувати ефективним зарядом Z_{eff} , який зв'язаний з радіусом орбіти валентного електрона співвідношенням $Z_{\text{eff}} \cdot r_n = r_B \cdot n^2$, при $Z_{\text{eff}}/r_n = \text{const}$. Замість r_n у квантовій механіці використовується середня відстань електрона до ядра. Рівняння $Z_{\text{eff}} \cdot r_n = r_B \cdot n^2$ визначає «стаціонарний стан» з точністю до квантового числа n або один і той же стан можна реалізувати при різних значеннях n .

При утворенні хімічного зв'язку змінюється ефективний заряд атомних остовів і, відповідно, змінюються радіуси орбіт валентних електронів. Сума валентних радіусів визначає відстань між атомами у сполуці. Якщо молекула чи кристал побудовані з атомів одного сорту, розрахунок енергії зв'язку, міжатомної відстані і симетрії проводиться елементарно. При зв'язуванні різних атомів у нас немає фізичного обґрунтування величини ефективного заряду ядра кожного атома або співвідношення їх валентних радіусів.

Для обчислення енергії стаціонарних станів реальних атомів запропоновано використати штучні атоми, які не мають ядра. Енергія стаціонарного стану штучного атома дорівнює енергії сферичного конденсатора, внутрішня обкладинка якого відповідає радіусу орбіти

валентного електрона, а зовнішня – перебуває в нескінченності. Різниця енергій двох стаціонарних станів дорівнює енергії сферичного конденсатора, радіуси внутрішньої і зовнішньої обкладинок якого дорівнюють r_n і r_1 відповідно. З іншого боку, енергія стаціонарного стану дорівнює власній енергії заряду на сферичній поверхні і роботі, яка потрібна для перенесення заряду з нескінченності на поверхню відповідної сфери. За законом збереження енергії ця робота також дорівнює кінетичній енергії, яку матиме заряд на цій поверхні. Отже, є можливість статичного розрахунку кінетичної і потенціальної енергій електрона у кожному стаціонарному стані без аналізу взаємодії зарядів атома. Це означає, що зникають усі проблеми, для подолання яких створювалася квантова механіка.

Стаціонарний стан атома зазвичай можна представляти у вигляді власної енергії заряду на поверхні стиснутого чи розтягнутого сфероїда, але жодної практичної потреби у цьому немає. Єдине, що досягається у такий спосіб, – це формальна ідентифікація p , d , f , ...-станів квантової механіки. Однак, ні з фізичної, ні з математичної точки зору потреби у цьому немає.

У роботі з'ясована фізична природа спіна. Спін не є такою ж характеристикою електрона, як заряд чи маса, а визначається характером руху електрона, його хвильовою природою. Описуючи електрон як хвилю, квантова механіка не наділяє хвилю амплітудою, а використовує безрозмірну величину, яка тотожно дорівнює одиниці, тобто фактично електрон не ототожнюється з реальною хвилею. Амплітуда електронної хвилі – це саме та величина, яка дає фізичне обґрунтування спіна.

Борівська орбіта задає усереднену траєкторію електрона в атомі. Уздовж борівської орбіти поширюється хвиля, амплітуда і довжина якої дорівнюють комптонівській довжині. Усереднена траєкторія електрона на борівській орбіті створює орбітальний магнітний момент. Електронна хвиля створює додатковий магнітний момент, який зараз має назву спіна електрона. Орбітальний магнітний момент і спін мають лише дві можливі орієнтації, що відповідають двом можливим напрямкам обертання – за годинниковою стрілкою або проти. Можливі напрямки обертання не слід ототожнювати з квантовим числом $s = \frac{1}{2}$ і визначати спіновий момент електрона величиною $L_s = \sqrt{s(s+1)} \hbar = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar$. Двійка у знаменнику виразу $s = \frac{1}{2}$ і відповідно $L_s = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar$ вводить g-фактор електрона, а число $\sqrt{3}$ у

виразі для L_s визначає відношення магнетона Бора до власного магнітного моменту електрона або спіна.

Аномальний магнітний момент електрона також пов'язаний із особливостями його руху. На електронній орбіті послідовно накладаються хвилі, довжина яких задається рядом $r_m = \lambda_C \cdot \alpha^m$, для $m = 1, 2, 3, \dots$ (α – стала тонкої структури, λ_C – комптонівська довжина), а кожному члену ряду відповідає частота, пропорційна n^3/α^m . Цей ряд визначає аномальний магнітний момент електрона і поправки вищих порядків до нього.

Обґрунтування фізичної природи спіна електрона вимагає перегляду структури ядер. Встановлено, що протон являє собою нейтральний остов (ми називаємо його «легкий нейтрон», структура якого у роботі не досліджувалася), на сферичній поверхні якого знаходиться позитрон. Власна енергія позитрона на сферичній поверхні протона визначає його електромагнітну масу. Наявність електромагнітної маси електрона (позитрона) дозволяє обґрунтувати різницю мас зарядових мультиплетів елементарних частинок (нуклонів, π -, K- і D-мезонів) та визначити їх розміри (радіус сферичної поверхні, на якій розподілений одиничний заряд).

Нейтрон – це зв'язана система протона і електрона. Дейтрон – це два протони, зв'язок між якими здійснює електрон, який у вільному стані належить нейтрону. Загалом будь-яке ядро являє собою ядерну ґратку, у вузлах якої розміщуються протони, а електрони, які у вільному стані належать нейтронам, здійснюють зв'язок протонів у ядрі. Ядерна ґратка еквівалентна кристалічній ґратці металу, у вузлах якої розміщені іони, а електрони здійснюють між ними зв'язок. У ядерній ґратці електрони не вільні. Для визначення енергії зв'язку протонів у ядерній ґратці використано потенціали Ліенара-Віхерта для рухомих електронів і показано, що питома енергія зв'язку для кількох легких ядер (дейтрон, тритій, гелій три, гелій чотири, літій, берилій, бор ...) з обчислюваною точністю відповідає експериментальним значенням.

Уведено «базовий структурний елемент ядерної ґратки»: три протони, розміщені у вершинах правильного трикутника. Центр описаного кола є одночасно центром сферичної поверхні з радіусом 0,479 Фм, на якій довільним чином рухається електрон, який здійснює зв'язок протонів. За законом збереження енергії визначена швидкість електрона на сферичній поверхні, що дозволяє обчислити енергію зв'язку протонів у ядрі, використовуючи потенціали Ліенара-Віхерта.

Найбільш щільні упаковки цього структурного елемента визначають структуру легких ядер з масовим числом, меншим 50. Додавання нейтрона до ядра вносить додатковий зв'язок, а додавання протона викликає перерозподіл існуючих зв'язків у ядрі.

У монографії дається фізичне обґрунтування стаціонарних станів – квантування магнітного потоку в атомах. Стаціонарний стан, що характеризується головним квантовим числом n , захоплює n квантів магнітного потоку $\Phi = n \cdot h/e$ ($\Phi_0 = h/e$ – квант магнітного потоку). При випромінюванні (поглинанні) змінюється число захоплених квантів, яке дорівнює різниці квантових чисел тих станів, між якими здійснюється перехід. Швидкість зміни захопленого потоку визначає величину індукованого електромагнітного поля, яке і призводить до зміни параметрів електронних станів.

Борівську орбіту електрона в атомі можна вважати витком струму, який має певну індуктивність. Енергія магнітного поля цієї індуктивності точно дорівнює енергії стаціонарного стану. Електрична енергія стаціонарного стану дорівнює енергії сферичного конденсатора. Отже, стаціонарний стан можна ототожнити з коливальним контуром, у якому циркулює електромагнітна енергія без затухання. При переходах між стаціонарними станами змінюється енергія витка струму і енергія конденсатора. Різниця енергій стаціонарних станів, між якими здійснюється перехід, випромінюється (поглинається).

Електрон в атомі рухається по поверхні сфери, тому кожен стаціонарний стан можна ототожнити з об'ємним резонатором, розміри якого визначають можливі типи і частоти незатухаючих коливань. В атомі (як об'ємному резонаторі) циркулює потік електромагнітної енергії, величина якого дорівнює вектору Пойнтінга. Момент кількості руху циркулюючого потоку енергії електромагнітного поля кратний головному квантовому числу n ($L_{em} = n \cdot \hbar$). Повний момент кількості руху у стаціонарному стані дорівнює сумі моментів електрона і електромагнітного поля. При переходах між стаціонарними станами закон збереження моменту кількості руху вимагає врахування моментів усіх складових: фотона, електрона і електромагнітного поля атома. Врахування моменту електромагнітного поля в атомі скасовує правила відбору (фізичну причину для їх введення): переходи можливі між будь-якими станами, які існують в атомі. Заборонених переходів не існує.

Відкриття циркуляції електромагнітного поля в атомі забезпечує фізичне обґрунтування механізму випромінювання атома. Наочною ілюстрацією випромінювання атома є електромагнітні хвилі в об'ємному (сферичному) резонаторі. Залежно від радіуса сферичного резонатора (стаціонарного стану), у ньому циркулюють стоячі хвилі, частоти яких визначаються нулями функції Бесселя. Кожен стаціонарний стан характеризується певним набором стоячих хвиль. При переходах між стаціонарними станами змінюється набір частот електромагнітних хвиль, які можуть циркулювати без затухання. Ті частоти, на яких спостерігається затухання в кінцевому стані, і будуть випромінені атомом. Залежно від типу випромінених хвиль можна говорити про випромінювання електричного чи магнітного типів.

Різниця енергій стаціонарних станів поділена на швидкість потоку енергії визначає час переходу, який сьогодні називають часом життя у збудженому стані. Для атома водню обчислено часи життя для переходів зі збуджених станів (до $n = 6$ включно) в основний, які точно дорівнюють експериментальним значенням. Для переходів з вищих станів ($n > 6$) різниця між обчисленим і експериментальним значеннями поступово зростає і при $n = 12$ досягає величини 10,7 %.

Основний стан атома є особливо стабільним і принципово відрізняється від збуджених станів. Фізична причина особливої стабільності у тому, що з основного стану атома електрон може перейти тільки в один із станів ядра (електронне захоплення). Для атома водню енергія має змінитися на 0,8275 MeV: при цьому потік, захоплений орбітою, змінюється на величину h/e (без урахування потоку, захопленого орбітою електрона в ядрі). Швидкість зміни потоку створює електромагнітне поле, яке протягом часу переходу має змінити параметри атомної орбіти на ядерну.

Час, протягом якого здійснюється такий перехід, можливо (!?) визначити за співвідношенням невизначеності Гейзенберга $\Delta t = h/\Delta E$. При підстановці $\Delta E = 0,8275 \text{ MeV}$ одержимо $\Delta t = 7,964 \cdot 10^{-22} \text{ с}$. Отже, перехід електрона з основного стану атома водню в основний стан ядра має відбутися упродовж $7,964 \cdot 10^{-22} \text{ с}$. Цей час визначає швидкість зміни магнітного потоку h/e і величину індукованого електромагнітного поля, яке забезпечить необхідну зміну параметрів орбіти.

При електронному захопленні зміна енергії зв'язку ядра дорівнює різниці електромагнітних мас електрона у початковому і кінцевому ядрах. Використовуючи експериментальні значення різниці

мас материнського і дочірнього ядер, можна визначити радіус сфери, на поверхні якої захоплюється електрон. Розрахунки показують, що радіус сфери може у два-три рази перевищувати радіус протона. У цьому випадку електронне захоплення не може бути пояснене перетворенням протона на нейтрон, оскільки електрон захоплюється групою протонів. Захоплений електрон створює додатковий зв'язок у цій групі протонів. Відповідно збільшується енергія зв'язку ядра. Збільшення енергії зв'язку не означає підвищення стабільності ядра. Стабільність ядра визначається взаємодією електронів, які зв'язують протони в ядрі.