

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РФ**  
**Кемеровский технологический институт**  
**пищевой промышленности**

**Н.А. Бахтин, А.М. Осинцев**

## **ФИЗИКА**

**Курс лекций для студентов вузов**

**Часть 3. Строение и свойства вещества**

**Кемерово 2011**

УДК 53 (075)

ББК

Б 30

Рецензенты:

Профессор кафедры общей физики Кемеровского государственного университета, доктор физ.-мат. наук, профессор Польшгалов Ю.И.

Заведующий кафедрой физики Кузбасского государственного технического университета, доктор техн. наук Дырдин В.В.

Бахтин, Н.А. Физика. Курс лекций для студентов вузов. Часть 3. Строение и свойства вещества / Н.А. Бахтин, А.М. Осинцев; Кемеровский технологический институт пищевой промышленности. – Кемерово, 2011. – 192 с.

ISBN

Учебное пособие составлено на основе лекций, в течение многих лет читаемых авторами на механическом и технологическом факультетах Кемеровского технологического института пищевой промышленности. Выбранный авторами стиль конспекта лекций позволил изложить теоретический материал в достаточно свободной форме, снабдить его личными рассуждениями и замечаниями и, кроме того, достаточно широко проиллюстрировать историческими и другими интересными фактами. Представленный теоретический материал охватывает основы молекулярной физики, термодинамики, квантовой оптики, квантовой механики, квантовой статистики, зонной теории, физики ядра и элементарных частиц и соответствует образовательным стандартам технических и технологических направлений и специальностей по физике. Пособие предназначено для самостоятельной работы студентов.

ISBN

© КемТИПП, 2011

## Лекция 1

- *Атомы – бессмертные и неделимые.*
- *Вещество, как танцы атомов и молекул.*
- *Газовый хаос.*

## Молекулярно-кинетическая теория

### Введение

Нам, россиянам, родившимся в средних широтах, хорошо известно, что вода может существовать в трех разных состояниях: как жидкость – летом, в виде твердого льда или снега – зимой и в виде прозрачного пара, будучи выплеснутой на каменку банной печи. При этом, любой из нас может наблюдать переходы между этими состояниями: соприкасаясь с холодным воздухом, пар быстро превращается в мельчайшие капельки воды – туман, а снег и лед, нагретые лучами весеннего солнца, текут ручьями.

По-видимому, такие свойства воды были знакомы людям давно. Несмотря на то, что первые цивилизации зародились гораздо южнее, они были знакомы со льдом, лежащим на вершинах высоких гор. Возможно, что именно плавающий лед на вершине вулкана и вытекающая из него раскаленная жидкая магма, превращающаяся в камень, способствовали развитию представлений о переходах между различными *агрегатными состояниями* (лат. *aggrego* – присоединяю, связываю). Во всяком случае, древние греки, более двух с половиной тысяч лет назад, впервые подняли вопрос о *первооснове*, т.е. стали рассуждать над возможностью объяснения всего многообразия существующих форм вещества на основе одной или нескольких первоначальных, исходных форм. Интересно, что большинство из них склонялись к существованию четырех исходных форм – *стихий* (греч. *stoicheion* – первооснова, элемент): «Земля», «Вода», «Воздух» и «Огонь», которые очень хорошо соответствуют четырем известным в настоящее время агрегатным состояниям: твердое тело, жидкость, газ и плазма. Некоторые из них выбирали в качестве первоосновы какую-то одну из стихий, объясняя все другие ее сгущениями или разряжениями. Были и такие, кто выбирал в качестве первоосновы некую абстрактную, ненаблюдаемую сущность, например *анейрон* (греч. *ápeiron* – бесконечное) или *эфир* (греч. *aither* – верхний слой воздуха) – он же «*пятый элемент*».

## **Атомы и молекулы**

Самой важной идеей древних греков, с точки зрения дальнейшего изложения нашего курса, является идея атомов (греч. *atomos* – неделимый). Считается, что впервые ее высказал Демокрит, живший в V-IV веках до н. э. По Демокриту, мир в целом – это беспредельная пустота, в которой беспорядочно перемещаются атомы (как пылинки в солнечном луче). Атом – неделимая, плотная, непроницаемая, невидимая (из-за своего малого размера) частица вещества. Атомы никогда не возникают и никогда не погибают. В процессе движения в пустоте атомы сталкиваются друг с другом и сцепляются. Сцепление большого количества атомов составляет вещи. Возникновение и уничтожение вещей объясняется сложением и разделением атомов, изменение вещей – изменением порядка атомов. Атомы вечны и неизменны, вещи преходящи и изменчивы.

Идея атомов оказалась крайне плодотворной для науки. Правда, после Демокрита она была забыта более чем на два тысячелетия. Видимо, для расцвета идеи нужна определенная почва – мировоззрение.

По всей видимости, Демокрит считал, что атомы различных веществ отличаются друг от друга формой, размером и, возможно, даже запахом. Например, атомы земли тяжелые, с крючками, легко сцепляются между собой, образуя тяжелые твердые тела, а атомы огня легкие и гладкие. Вообще говоря, согласно таким представлениям различных сортов атомов столько же, сколько различных видов вещества.

Однако столетия алхимической, а затем и химической практики показали, что большинство веществ можно разложить на простые вещества, не поддающиеся дальнейшему разложению. Причем таких веществ оказалось не так уж и много – несколько десятков, и их стали называть *элементами* (лат. *elementum* – стихия, первооснова).

На протяжении всей истории развития естествознания, не раз высказывались мысли о том, что, помимо атомов, существуют и другие, более сложные частицы. Такие идеи развивались в работах французского ученого Пьера Гассенди (1592-1655), который и ввел термин молекула (лат. *molecula*, уменьшительное от *moles* – масса), Даниила Бернулли, Исаака Ньютона, Роберта Бойля, Михаила Васильевича Ломоносова и других. Однако четкое разграничение понятий атома и молекулы, как наименьшей частицы вещества, обладающей всеми его химическими свойствами, было закреплено лишь

в 1860 г. на Международном съезде химиков в Карлсруэ. Все вещества (жидкие, твердые, газообразные) стали представлять состоящими из молекул, которые, в свою очередь, образованы путем химического соединения из неделимых, неизменных атомов. Химические превращения вещества стали трактоваться как процессы перестройки атомов в молекулах.

### **Основные положения молекулярно-кинетической теории**

Наш курс отличается физической направленностью. Это означает, что мы, по крайней мере, на первом этапе знакомства с веществом и его свойствами, не будем касаться проблем, связанных со строением молекул и изменением их состава. Для нас молекулы, как и атомы Демокрита, будут пока неделимыми. Такой подход к изучению вещества называют *молекулярной физикой*. Основой для молекулярной физики служит *молекулярно-кинетическая теория* (МКТ), исходные положения которой заключаются в следующем:

- все тела в природе состоят из мельчайших дискретных частиц (молекул), настолько малых, что органы чувств человека воспринимают их как сплошные;
- эти частицы находятся в непрерывном хаотическом движении;
- между частицами вещества существуют силы притяжения и отталкивания, зависящие от расстояния между частицами.

Первые два из этих положений легко объясняют явление диффузии (лат. *diffusio* – распространение, рассеивание), в результате которой приведенные в контакт вещества проникают друг в друга. Явление диффузии проще всего наблюдать на примере жидкостей или газов, например, капля чернил, даже без перемешивания, через некоторое время равномерно окрашивает воду в стакане. Однако и твердые тела проникают друг в друга, но гораздо медленнее: в течение сотен или тысяч лет на глубину порядка долей миллиметра.

Наиболее ярким экспериментальным подтверждением молекулярного движения можно считать броуновское движение – хаотическое движение достаточно мелких частиц, взвешенных в жидкости или газе. Шотландский ботаник Роберт Броун (1773-1858) впервые наблюдал такое движение взвешенной в воде пыльцы растений в 1827 г. с помощью простейшего микроскопа.

Эксперимент показывает, что интенсивность диффузии или бро-

уновского движения заметно увеличивается с ростом температуры. Этот факт наталкивает на предположение о существовании прямой зависимости между интенсивностью хаотического движения молекул и температурой.

## Взаимодействие молекул

Чтобы понять особенности свойств вещества в разных агрегатных состояниях, проанализируем подробнее третье положение МКТ. Хорошо известно, что жидкости и твердые вещества почти не сжимаемы. Данный факт можно объяснить тем, что они состоят из практически недеформируемых молекул, которые достаточно плотно упакованы: любая попытка уменьшить объем жидкости или газа ведет к деформации молекул, а, следовательно, к отталкиванию между ними. Вместе с тем, молекулы твердых тел или жидкостей достаточно прочно связаны между собой, что позволяет им иметь фиксированный объем.

Если бы силы притяжения исчезли, то в результате хаотического движения молекулы разлетелись бы, занимая весь предоставленный объем – именно так ведут себя газы. Газы легко сжимаются, что означает наличие значительного расстояния между их молекулами.

На основании приведенных рассуждений можно сделать следующее предположение о характере взаимодействия молекул между собой: сильное отталкивание, если расстояние между «центрами» молекул становится меньше их размера; притяжение на расстояниях порядка размеров молекул и практически полное отсутствие взаимодействия на расстояниях, заметно превышающих размер молекул.

Возникает вопрос: силы какой природы могут обеспечить такой сложный характер взаимодействия? Качественный ответ таков: взаимодействие между молекулами имеет электромагнитную природу. Молекулы состоят из заряженных частиц, и заряды противоположных знаков могут не совмещаться в одной точке, образуя электрический диполь (см. Часть 2, лекция 3), вследствие чего, вокруг молекулы возникает электрическое поле. Когда молекулы приближаются друг к другу, то они разворачиваются противоположными полюсами и притягиваются друг к другу. Такие силы называются *дипольно-ориентационными*. неполярные молекулы могут поляризоваться при взаимном действии друг на друга при сближении. Силы, возникающие при этом, называются *дисперсионными*. Происхожде-

ние этого термина связано с тем, что поляризуемостью молекул определяется показатель преломления газа, т.е. оптическая дисперсия (см. Часть 2, лекция 13).

При малых расстояниях между центрами молекул внешние электроны соседних атомов начинают сильно отталкиваться.

Количественная теория межмолекулярного взаимодействия очень сложна. Она основывается на законах квантовой механики и дает возможность получить более-менее наглядный результат лишь для небольшого числа простых модельных систем. Поэтому для расчетов чаще используют феноменологические модели. Например, основным требованиям достаточно хорошо соответствует сила взаимодействия между двумя молекулами, если их потенциальная энергия имеет форму *потенциала Леннарда-Джонса* (Джон Эдвард Леннард-Джонс (1894-1954) – английский физик и химик теоретик):

$$\Pi(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}, \quad (1.1)$$

где  $A$  и  $B$  – константы, а  $r$  – расстояние между центрами сферических молекул.

Как мы выяснили (см. «Механика», лекция 6), сила связана с потенциальной энергией соотношением  $\vec{F} = -\text{grad}\Pi$ , т.е. первое слагаемое выражения (1.1) соответствует отталкиванию молекул, а вто-

рое – притяжению. График функции  $\Pi(r)$  представлен на рис. 1.1.

Как видно из рисунка, существует равновесное расстояние  $r_0 = \sqrt[6]{2A/B}$ , находясь на котором молекулы не притягиваются и не отталкиваются. Уменьшение расстояния между молекулами ведет к быстро возрастающему отталкиванию, а увеличение – к достаточно быстро ослабевающему притяжению.

Если полная энергия молекулы  $W = K + \Pi$  положительна, ей доступно все свободное пространство (не занятое другими молекулами), что соответствует газу. Ес-

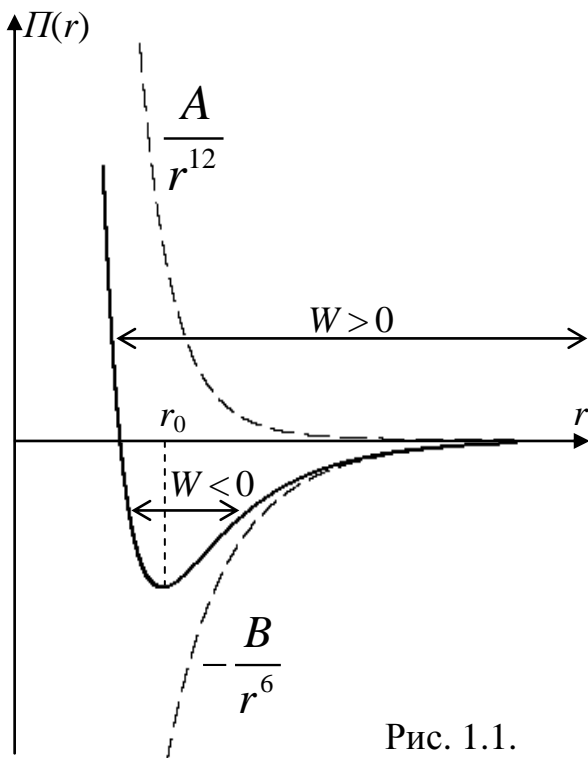


Рис. 1.1.

ли же  $W$  отрицательна, молекулы оказываются связанными (их движение ограничено небольшой областью вблизи  $r_0$ ), что соответствует твердому телу или жидкости.

К сожалению, различие между жидкостями (принимающими форму сосуда) и твердыми телами (имеющими фиксированную форму) невозможно объяснить без учета электронной структуры молекул, т.е. квантовомеханического рассмотрения.

Говоря упрощенно, молекулы способны образовывать связи лишь в некоторых определенных направлениях, в результате чего образуются жесткие структуры определенной формы (например, кристаллы льда в виде снежинок).

Однако, как будет показано чуть позже (см. лекцию 2), в результате хаотического движения не все молекулы обладают одинаковыми энергиями, некоторая часть из них может обладать энергией достаточной для разрыва связи, что приводит к перескокам молекул из одного положения равновесия в другое. Таких молекул тем больше, чем выше средняя энергия молекул, если их достаточно много, тело не может сохранять форму, оно «течет».

Подведем небольшой итог. Как мы отметили выше, интенсивность хаотического движения молекул, а, следовательно, и их энергия, увеличивается с ростом температуры. Поэтому при низких температурах все вещества становятся твердыми. Увеличение температуры приводит к росту доли молекул, энергия которых достаточна для «перескока» в новое положение равновесия, и вещество становится жидким – течет. Дальнейшее нагревание приводит, в конце концов, к тому, что средняя энергия молекул становится положительной, они разлетаются, занимая весь предоставленный объем, вещество превращается в газ.

Зная о молекулах и их взаимодействии, мы без труда догадаемся, что при растяжении твердого тела расстояние между молекулами увеличится. В соответствии с вышесказанным, это приведет к притяжению между молекулами, и, как следствие, возникновению силы, стремящейся противодействовать растяжению (при сжатии возникнет противоположный эффект). Анализируя кривую потенциальной энергии, можно заметить, что *при очень малых смещениях от точки равновесия* форма кривой почти такая же, как у параболы:  $\Pi(r) \approx a(r - r_0)^2 + b$ . С учетом соотношения  $\vec{F} = -\text{grad}\Pi$ , для силы получим:  $F(r) = -2a(r - r_0) = -k\Delta r$ . Следовательно, при небольших рас-



тяжениях и сжатиях тела возникает сила пропорциональная деформации, а это и есть закон Гука.

Мы только что на самых простых примерах продемонстрировали, насколько плодотворной может быть правильная (хотя и неочевидная, на первый взгляд) гипотеза. Вот что сказал по этому поводу известный американский ученый Ричард Фейнман в своих знаменитых «Лекциях»:

«Если в результате какой-то мировой катастрофы все накопленные научные знания оказались бы уничтоженными, и к грядущим поколениям живых существ перешла бы только одна фраза, то, какое утверждение, составленное из наименьшего количества слов, принесло бы наибольшую информацию? Я считаю, что это *атомная гипотеза* (можете называть ее не гипотезой, а фактом, но это ничего не меняет): *все тела состоят из атомов, маленьких телец, которые находятся в непрерывном движении, притягиваются на небольшом расстоянии, но отталкиваются, если одно из них плотнее прижать к другому*. В одной этой фразе, как вы убедились, содержится невероятное количество информации о мире, стоит лишь приложить к ней немного воображения и чуть соображения».

### **Основное уравнение МКТ для идеального газа**

Как мы выяснили, газообразное состояние характеризуется тем, что молекулы вещества большую часть времени находятся далеко друг от друга. Силы взаимодействия между ними возникают только при сближении, которое иногда происходит в результате хаотического движения. Само слово «газ» (*gas*) было введено фламандским ученым Жаном Баптистом ван Гельмонтом (1580-1644), как созвучное древнегреческому слову «хаос» (*chaos*).

Из-за практического отсутствия взаимодействий между молекулами, газ может служить хорошей моделью для молекулярной физики. Введя ряд дополнительных упрощений, можно прийти к модели *идеального газа*:

- собственным объемом молекул пренебрегаем по сравнению с объемом сосуда;
- взаимодействие молекул происходит только при столкновениях;
- столкновения молекул между собой и со стенками сосуда являются упругими.

Последнее утверждение требует пояснений. То, что столкновения молекул между собой являются упругими, отражает их «элементарность», отсутствие структуры. Энергии просто некуда деваться, она может лишь перераспределяться между сталкивающимися молекулами. Столкновения со стенками сосуда можно считать упругими, если энергия молекул после столкновения не изменяется. Это понятие сложнее, так как стенки сосуда, согласно нашим представлениям, тоже состоят из молекул. Тем не менее, если температура газа и стенок не меняется, то энергия их молекул остается постоянной. Как будет показано далее, температура определяется средней энергией молекул. Поэтому речь идет о сохранении энергии молекул после столкновения лишь в среднем. Только в этом смысле можно говорить об упругости столкновений молекул со стенками.

### Столкновения молекул со стенкой

Пронаблюдаем за движением одной молекулы, летящей слева направо со скоростью  $\vec{v}$ . После удара о стенку молекула отскочит назад (рис. 1.2), в результате чего ее импульс получит приращение:

$$\Delta p_0 = p_{0_2} - p_{0_1} = -m_0 v - m_0 v = -2m_0 v.$$

(Мы спроецировали импульсы на первоначальное направление движения молекулы). Импульс, переданный одной молекулой стенке, в соответствии с третьим законом Ньютона, будет иметь противоположный знак  $\Delta p_0^{(ст.)} = 2m_0 v$ .

Согласно второму закону Ньютона, передача молекулами импульса стенке эквивалентна действию на стенку со стороны молекул средней силы:  $F = \frac{\Delta p_0^{(ст.)}}{\Delta t} N = \frac{2m_0 v}{\Delta t} N$ , где  $N$  – число молекул, ударяющихся о стенку за время  $\Delta t$ .

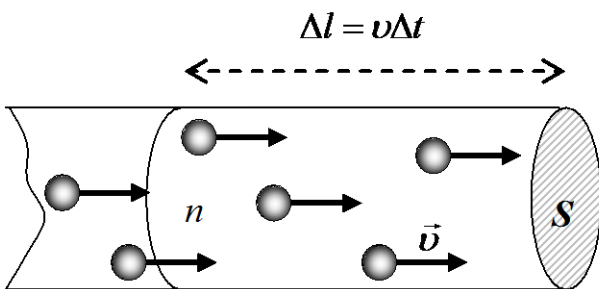


Рис. 1.3.

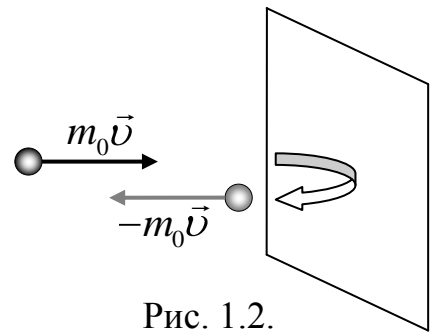


Рис. 1.2.

За это время о стенку, площадью  $S$ , ударятся те молекулы, которые успеют долететь до нее. Если считать, что все молекулы движутся в одном направлении с одинаковой скоростью  $\vec{v}$ , то число таких молекул (рис. 1.3):

$$N^* = n \cdot \Delta V = n \cdot S \cdot v \cdot \Delta t,$$

где  $n$  – концентрация молекул.

Из-за полной беспорядочности движения можно считать, что лишь 1/6 всех молекул, в среднем, движется слева направо (1/6 – справа налево, 1/6 движется снизу вверх и т.д.), поэтому

$$N = \frac{N^*}{6} = \frac{n \cdot S \cdot v \cdot \Delta t}{6}.$$

Следовательно, средняя сила, действующая на стенку,  $F = \frac{1}{3} n \cdot m \cdot v^2 \cdot S$ , а оказываемое газом давление:

$$P = \frac{F}{S} = \frac{1}{3} n \cdot m_0 \cdot v^2.$$

Строго говоря, полученное выражение представляет собой давление, оказываемое на стенку газом, в котором все молекулы движутся с одинаковыми скоростями, что не соответствует действительности. Тем не менее, это выражение оказывается абсолютно правильным, если квадрат скорости молекул  $v^2$  заменить средним квадратом скорости  $\langle v^2 \rangle$ :

$$P = \frac{1}{3} n \cdot m_0 \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} n \left\langle \frac{m_0 v^2}{2} \right\rangle = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_0 \rangle, \quad (1.2)$$

где  $\langle \varepsilon_0 \rangle$  – средняя кинетическая энергия молекулы газа. Выражение (1.2) получило название *основного уравнения МКТ*.

### Физический смысл давления

Величина  $w_{\text{пост.}} = n \langle \varepsilon_0 \rangle$  – это кинетическая энергия поступательного движения всех молекул газа в единице объема (т.е. плотность энергии), поэтому

$$P = \frac{2}{3} w_{\text{пост.}} \quad (1.3)$$

Формула (1.3) позволяет понять физический смысл давления. Давление – есть физическая величина, пропорциональная плотности кинетической энергии поступательного движения молекул. Ранее мы говорили, что давление определяется отношением силы и площади, но при этом не задумывались, почему сила – векторная величина, а давление – скалярная. Теперь мы знаем, что давление пропорционально плотности энергии, а энергия – величина скалярная.

## Экспериментальные газовые законы

Молекулярно-кинетическая модель идеального газа позволяет понять, например, возникновение давления в газе. Однако пока остается непонятным, насколько эта модель соответствует реально существующим газам.

Некоторое количество газа характеризуется следующими четырьмя величинами: массой  $m$ , занимаемым объемом  $V$ , давлением  $P$  и температурой  $T$ . Все эти величины зависят друг от друга: при изменении одной изменяются другие. Выражение, закономерно связывающее эти величины, называется *уравнением состояния*.

Прежде чем записать уравнение состояния газа, приведем простые эмпирические закономерности, относящиеся к газам.

### Закон Бойля-Мариотта

Для данной массы газа при *постоянной температуре* произведение давления газа на его объем есть величина постоянная:

$$PV = \text{const.} \quad (1.4)$$

Так как процесс происходит при постоянной температуре, то он называется *изотермическим*.

### Законы Гей-Люссака и Шарля

Давление данной массы газа при *постоянном объеме* изменяется линейно с температурой (*изохорный процесс*) (греч. *chora* – занимаемое место, объем):

$$P = P_0(1 + \alpha t). \quad (1.5)$$

Объем данной массы газа при *постоянном давлении* изменяется линейно с температурой (*изобарный процесс*) (греч. *baros* – тяжесть, давление):

$$V = V_0(1 + \alpha t). \quad (1.6)$$

В уравнениях (1.5) и (1.6) температура измеряется по шкале Цельсия (см. лекцию 4);  $P_0$  и  $V_0$  – давление и объем при  $0^\circ\text{C}$ ; коэффициент  $\alpha = 1/273,15 \text{ (}^\circ\text{C)}^{-1}$ .

При температуре  $t = -1/\alpha = -273,15^\circ\text{C}$ , как видно из выражений (1.5) и (1.6), давление и объем газа должны обратиться в ноль. Замена:

$$T = t + 1/\alpha \quad (1.7)$$

соответствует переходу к *термодинамической шкале температур* или шкале Кельвина.

Введя в формулы (1.5) и (1.6) термодинамическую температуру, законам Гей-Люссака и Шарля можно придать более простой вид:

$$\frac{V}{T} = const, \text{ при } P = const, \quad \frac{P}{T} = const, \text{ при } V = const. \quad (1.8)$$

### **Закон Авогадро**

Моли любых газов при одинаковых температурах и давлениях занимают одинаковые объемы. При нормальных условиях  $P = 1,013 \cdot 10^5$  Па;  $T = 273,15$  К этот объем равен  $V_\mu = 22,42 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/моль.

В одном моле различных веществ содержится одинаковое количество молекул, называемое числом Авогадро:  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>.

Логика, которая привела его к этому открытию, была проста: превращаясь в пар, жидкость увеличивается в объеме в сотни и тысячи раз. Следовательно, расстояние между молекулами газа значительно превышает их собственные размеры. А раз так, то масса, заключенная в единице объема газа, измеренная при определенной температуре и давлении, прямо пропорциональна массе одной молекулы.

### **Закон Дальтона**

Давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений входящих в нее газов, т.е.

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots \quad (1.8)$$

Парциальным называется давление, которое создавал бы газ, если бы он один занимал весь объем смеси при данной температуре.

### **Уравнение Менделеева-Клапейрона**

Пользуясь приведенными выше законами, можно найти следующую связь между параметрами газа:

$$\frac{PV}{T} = const.$$

Это уравнение Клапейрона, в котором константа имеет различное значение для различных газов.

Менделеев объединил уравнение Клапейрона с законом Авогадро. Согласно закону Авогадро, при одинаковых давлении и температуре моли всех газов занимают одинаковые объемы  $V_\mu$ , поэтому для одного моля уравнение Клапейрона примет вид:

$$PV_\mu = RT. \quad (1.9)$$

Постоянная  $R = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$  одинакова для всех газов, поэтому она называется *универсальной газовой постоянной*.

Если при некоторых условиях один моль газа занимает объем  $V_\mu$ , то при тех же условиях масса газа  $m$  занимает объем  $V = \frac{m}{\mu} V_\mu$ , где  $\mu$  – молярная масса газа.

Величина  $\nu = \frac{m}{\mu}$  – количество вещества. Подставив  $V_\mu = \frac{\mu}{m} V$  в уравнение для одного моля, получим:

$$PV = \frac{m}{\mu} RT. \quad (1.10)$$

Это соотношение носит название *уравнения Менделеева-Клапейрона*.

В физике часто используется другая форма этого уравнения. Введем в (1.10) постоянную Больцмана, которая определяется так:  $k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$ . Тогда уравнение (1.10) примет вид:

$$P = nkT, \quad (1.11)$$

где  $n = \frac{N_A}{V_\mu}$  – концентрация молекул.

Как следует из полученного выражения, давление газа при данной температуре пропорционально концентрации молекул.

### **Молекулярно-кинетический смысл температуры**

Интересно отметить, что формула (1.11) хорошо согласуется с результатом, полученным в рамках МКТ (см. выражение (1.2)), если считать, что:

$$kT = \frac{1}{3} m_0 \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} \langle K_0 \rangle. \quad (1.12)$$

Таким образом, *температура есть мера средней кинетической энергии молекул*, что как раз и соответствует высказанным выше и основанным на анализе наблюдаемых фактов соображениям о связи интенсивности движения молекул и температуры.

На самом деле, понятие температуры намного сложнее. Его определение затрагивает другое важное понятие – тепловое равновесие. Подробнее об этом в четвертой лекции.

## Реальные газы

Уравнения (1.10) или (1.11) абсолютно точно описывают состояние идеальных газов. Модель идеального газа является приближенной моделью реального газа. Только при высоких температурах и низких давлениях поведение реальных газов подчиняется уравнению Менделеева-Клапейрона. Кроме того, реальные газы могут быть переведены в жидкое и твердое состояние. Если бы газы подчинялись строго уравнению (1.10), то такой переход был бы невозможен.

Например, для газов с низкой температурой сжижения (He, H<sub>2</sub>, Ne, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar,) при давлении, в 10 раз превышающем атмосферное, отклонения от идеальности не превышают 2%. Легко конденсирующиеся газы (CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>Cl, CF<sub>4</sub>) уже при атмосферном давлении обнаруживают отклонения более 2%.

### Уравнение Ван-дер-Ваальса.

Самым простым и вместе с тем дающим достаточно хорошие результаты приближением, описывающим отклонение реальных газов от идеальности, оказалось уравнение, предложенное нидерландским физиком Иоханнесом Дидериком Ван-дер-Ваальсом (1837-1923).

Уравнение Ван-дер-Ваальса получается путем внесения поправок в уравнение Клапейрона (1.10) и имеет следующий вид:

$$\left( P + \frac{a}{V_{\mu}^2} \right) \cdot V_{\mu} - b = RT, \quad (1.13)$$

где  $a$  и  $b$  – константы Ван-дер-Ваальса, имеющие для различных газов различные значения, определяемые опытным путем.

Какова физическая природа поправок? Они учитывают притяжение молекул на больших расстояниях и отталкивание – на малых.

Из-за взаимного притяжения между молекулами газ как бы сжимается большим давлением, чем давление, оказываемое им на стенки. Заметное взаимодействие молекул происходит лишь на небольших расстояниях называемых *радиусом молекулярного действия*. Рассмотрим два элементарных объема, имеющих размеры порядка радиуса молекулярного действия и находящихся на таком же расстоянии друг от друга. Сила взаимного притяжения этих объемов пропорциональна числу молекул, как в первом, так и во втором объеме. Каждое из этих чисел определяется концентрацией  $n$ , т.е.  $F \sim n^2$ . Концентрация обратно пропорциональна объему газа, а дополни-

тельное давление пропорционально силе притяжения. Этими простыми соображениями вводится поправка на *внутреннее давление*  $P = a/V_\mu^2$ .

Влияние сил отталкивания учтено введением в рассмотрение собственного объема молекул, которые представляются в виде твердых шариков. Наличие собственного объема молекул делает для них недоступной часть объема сосуда. Этот факт учитывается константой  $b$ .

### Изотермы Ван-дер-Ваальса

Изотермы идеального газа, согласно (1.4), в координатах  $P(V)$  имеют вид гипербол, асимптотами которых являются оси координат. Иначе обстоит дело с изотермами, описываемыми уравнением Ван-дер-Ваальса. Это уравнение третьей степени относительно  $V$  (в этом легко убедиться, если раскрыть в (1.13) скобки и освободиться от  $V$  в знаменателе).

Как известно из алгебры, уравнение третьей степени имеет три корня. Это значит, что график зависимости  $P(V)$  может дважды менять направление (если все три корня действительны).

Построим несколько графиков зависимости  $P=f(V)$  при различных  $T = \text{const}$  ( $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$ ). Как видно из рис. 1.4, при высоких температурах изотермы Ван-дер-Ваальса мало отличаются от изотерм идеального газа. В этом случае уравнение имеет один вещественный корень при любых давлениях. Но с понижением температуры зависимость давления от объема все более уклоняется от гиперболы. При достаточно низких температурах в средней части графика образуется «завиток» с минимумом и максимумом. При некоторой промежуточной температуре  $T_K$  (на рисунке  $T_K = T_3$ ) три корня становятся равными. Такая температура и соответствующая ей изотерма называется критической. Критическая изотерма всюду монотонно опускается вниз за исключением одной точ-

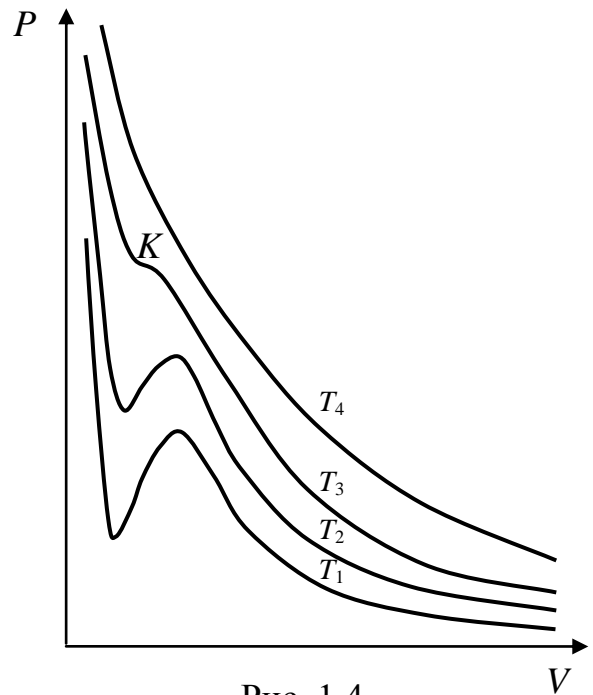


Рис. 1.4.



ки  $K$ , являющейся точкой перегиба изотермы. В ней касательная к изотерме горизонтальна. Точка  $K$  называется критической точкой. Соответствующие ей давление  $P_K$ , объем  $V_K$  и температура  $T_K$  называются критическими.

Записав уравнение Ван-дер-Ваальса в критической точке, можно найти, что:

$$V_K = 3b; \quad P_K = \frac{a}{3V_K^2} = \frac{a}{27b^2}; \quad T_K = \frac{3V_K - b}{R} \frac{P_K}{R} = \frac{8a}{27bR}. \quad (1.14)$$

При температурах  $T > T_K$  экспериментальные изотермы реальных газов похожи на изотермы идеального газа. При более низких температурах характер изотерм изменяется.

Схематически экспериментальная изотерма для  $T < T_K$  представлена кривой  $LMNO$  на рис. 1.5. Участок  $MABN$  соответствует аналогичной изотерме Ван-дер-Ваальса.

Участок реальной изотермы  $MN$ , которому соответствует давле-

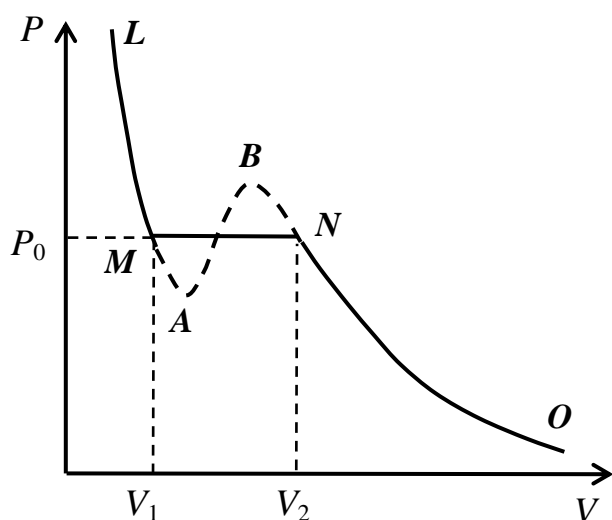


Рис. 1.5.

ние  $P_0$ , характеризует фазовый переход «жидкость-газ». Давление  $P_0$ , при котором происходит ожижение, носит название *давления насыщенных паров* при данной температуре  $T$ . В области между точками  $M$  и  $N$  на графике вещество находится в двух агрегатных состояниях или, как говорят, в двух фазах – жидкой и газообразной.

Сравнение экспериментальных изотерм с теоретиче-

скими изотермами Ван-дер-Ваальса показывает, что область горбов  $MABN$  относится к переходу вещества из жидкого состояния в газообразное. Интересно, что состояния, соответствующие участкам  $MA$  и  $BN$ , могут наблюдаться экспериментально: первое соответствует *переохлажденной жидкости*, второе – *перегретому пару*.

При температурах выше критической, вещество может существовать только в газообразном состоянии. Газ, температура которого выше  $T_K$ , не может быть переведен в жидкое состояние. В критической точке пропадает всякое различие между жидкостью и паром.

## Лекция 2

- *Правила игры в молекулярную рулетку.*
- *Распределения молекул по координатам и скоростям.*
- *Состояние статистической системы.*

## Молекулярная статистика

### Введение

Развитие науки показало, что все тела состоят из громадного числа атомов. Если считать каждый атом маленьким твердым шариком, то, с первого взгляда, задача описания свойств вещества кажется простой, по крайней мере, теоретически. Действительно, с точки зрения механики, которую мы уже «изучили» и в точности которой не сомневаемся, задача нахождения состояния частицы сводится к интегрированию дифференциальных уравнений второго порядка (см. Часть 1, лекция 4, стр. 44-46). Если известны координаты и скорости всех частиц в некоторый момент времени (т.е. задано начальное состояние системы), и заданы взаимодействия частиц, то можно найти состояние системы (координаты и скорости частиц) в любой другой момент времени. Конечно, есть трудности количественного характера. Например, чтобы просто сосчитать молекулы, содержащиеся в одном моле вещества, называя, предположим, целых десять за одну секунду (!), потребуется примерно  $6 \cdot 10^{23} : 10 : 3600 : 24 : 365 \approx 1,9 \cdot 10^{15}$  или почти 2 миллиона миллиардов лет, что примерно в сто тысяч раз превышает оцененный на сегодня возраст Вселенной (!!!).

Но, по словам французского ученого Пьера Симона Лапласа (1749-1827): «Разум, который для какого-то данного момента времени знал бы все силы, действующие в природе, и относительное расположение всех ее частей, если бы он, кроме того, был бы достаточно обширен, чтобы подвергнуть эти данные анализу, обнял бы в единой формуле движения самых огромных тел во Вселенной и самого легкого атома».

Такое представление о природе вошло в историю под названием «лапласовский детерминизм» (лат. *determino* – определяю). Оно предполагает полную предопределенность развития мира, без шансов изменить судьбу даже самой маленькой частички. К счастью, в природе не все так жестко предопределено, у нее имеется шанс на развитие.

В действительности, системы, состоящие из огромного числа взаимодействующих частиц, ведут себя так, что ничтожные неточности в задании начальных условий экспоненциально увеличиваются с течением времени, так что уже через короткий, по меркам системы, промежуток времени ее состояние становится совершенно неопределенным. Если учесть к тому же, что, согласно современным квантовомеханическим представлениям, положения и скорости частиц не могут быть заданы одновременно сколь угодно точно, то не остается никакой возможности для механистического описания молекулярных систем. Например, уже после пары столкновений молекула газа при нормальных условиях «не помнит» своего недавнего прошлого.

Следовательно, понятие состояния для молекулярных систем должно быть пересмотрено. Существует два основных метода описания состояний молекулярных систем и их эволюции: *статистический* и *термодинамический*. С первым мы познакомимся прямо сейчас, а второму посвятим следующую лекцию.

### **Статистический подход**

Предметом статистической физики является изучение закономерностей, которым подчиняются системы, состоящие из громадного числа частиц. Эти закономерности, называемые статистическими, проявляются, например, в том, что с большой точностью после миллиона подбрасываний монеты «решка» выпадет примерно в половине случаев или в том, что, если 37 миллионов раз закрутить колесо рулетки, то примерно в миллионе случаев выпадет «зеро», или в том, что в двух половинах сосуда в условиях равновесия найдется одинаковое количество молекул, обладающих скоростями в интервале от 100 м/с до 200 м/с.

Последнюю закономерность лучше описывать, используя понятие *плотности вероятности* или *функции распределения*. Пусть все направления в системе равновероятны. Пусть  $N$  – полное число частиц в системе, а  $dN_v$  – число частиц имеющих модуль скорости в диапазоне от  $v$  до  $v+dv$ . Учитывая, что для бесконечно малых диапазонов скоростей число частиц  $dN_v$  пропорционально  $dv$ , получим следующее выражение для вероятности нахождения частиц со скоростями, имеющими значения от  $v$  до  $v+dv$ :

$$dp_v = \frac{dN_v}{N} = F(v)dv. \quad (2.1)$$

Функция  $F(v)$  называется плотностью вероятности обнаружения частиц со скоростями от  $v$  до  $v+dv$  или *функцией распределения молекул по скоростям*. Аналогично можно ввести понятие о функции распределения молекул по координатам, или плотности распределения вероятности обнаружения частицы в заданном месте.

Функция распределения позволяет находить *средние* значения любых параметров молекул, зависящих от скорости. Например, среднюю скорость можно найти следующим образом:

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v F(v) dv, \quad (2.2a)$$

а средний квадрат скорости:

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 F(v) dv, \quad (2.2b)$$

Еще раз подчеркнем, что статистические закономерности определяют состояние систем, состоящих из очень большого числа частиц. Если же перейти к системам, состоящим из нескольких частиц, то эти закономерности теряют всякий смысл.

### **Распределение Больцмана**

Сначала рассмотрим вопрос о распределении молекул газа по координатам. Очевидно, что такое распределение возможно только в случае, когда имеется какое-то силовое поле, стремящееся собрать молекулы вместе. Иначе, они все разлетелись бы, равномерно заполнив все доступное им пространство.

### **Барометрическая формула**

При отсутствии силы тяжести земная атмосфера рассеялась бы в космическом пространстве. Сила тяжести исполняет роль «верхней стенки сосуда» для земной атмосферы. Эта сила сама по себе при отсутствии теплового движения молекул атмосферы привела бы к оседанию атмосферы на поверхность Земли. Тепловое движение препятствует этому, стремясь, наоборот, рассеять молекулы по всему пространству. Одновременное наличие этих двух противоположных факторов приводит к неравномерному распределению молекул по высоте.

Выделим в атмосфере цилиндр, пронизывающий всю атмосферу, с основанием  $S$ , находящимся на поверхности Земли (рис. 2.1). Вы-

делим в этом цилиндре элемент объема, который представляет собой цилиндрик высотой  $dh$ . Нижнее основание его находится на высоте  $h$ , а верхнее на высоте  $h + dh$ . Обозначим атмосферное давление на высотах  $h$  и  $h + dh$  соответственно через  $P$  и  $P + dP$ . Разность сил, действующих сверху и снизу, уравнивается весом этого элемента:  $mg = -S \cdot dP$ , где  $m$  – масса газа в элементе объема,  $g$  – ускорение свободного падения. Приращение давления является отрицательной величиной, т.к. атмосферное давление уменьшается с высотой. Массу газа на высоте  $h$  выразим через уравнение Менделеева-Клапейрона:  $m = \frac{PV\mu}{RT} = \frac{PSdh\mu}{RT}$ . Комбинируя два последних выражения, после соответствующих преобразований, получим дифференциальное уравнение  $\frac{dP}{P} = -\frac{\mu g}{RT} dh$ , интегрирование которого в случае изотермической атмосферы ( $T = \text{const}$ ) дает:  $\ln P = -\frac{\mu g}{RT} h + C$ .

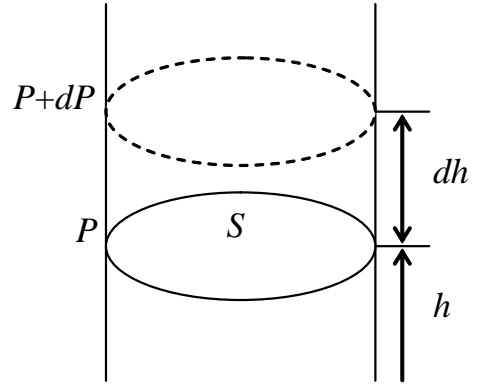


Рис. 2.1.

Постоянную интегрирования найдем из условия равенства  $P = P_0$  на поверхности Земли ( $h = 0$ ):  $\ln(P_0) = 0 + C$ , т.е.  $C = \ln(P_0)$ . После подстановки этой константы получим следующее выражение:

$$P = P_0 e^{-\frac{\mu g h}{RT}}, \quad (2.3)$$

называемое *барометрической формулой*. Из нее следует, что атмосферное давление убывает с высотой по экспоненциальному закону.

Барометрическую формулу можно преобразовать, если воспользоваться законом Менделеева-Клапейрона в виде (1.11):  $n = n_0 e^{-\frac{\mu g h}{RT}}$ .

Принимая во внимание равенство  $\frac{\mu}{RT} = \frac{m_0}{kT}$ , где  $m_0$  – масса молекулы, и учитывая, что  $m_0 g h = \Pi_0$  – потенциальная энергия молекулы на высоте  $h$ , получим:

$$n = n_0 e^{-\frac{\Pi_0}{kT}}. \quad (2.4)$$

Это выражение носит название *распределения Больцмана*. Распределение Больцмана справедливо не только для гравитационного поля, но для любого потенциального поля.

Нетрудно заметить, что распределение Больцмана определяет вероятность  $dp$  нахождения частицы вблизи некоторой точки  $(x, y, z)$ .

Учитывая, что  $n(x, y, z) = \frac{dN(x, y, z)}{dV}$  и  $dV = dx \cdot dy \cdot dz$ , запишем:

$$dp(x, y, z) = \frac{dN(x, y, z)}{N} = \frac{n_0}{N} e^{-\frac{\Pi_0(x, y, z)}{kT}} dV = f(x, y, z) dx dy dz, \quad (2.5)$$

где  $N$  – полное число молекул в системе. Функция  $f(x, y, z)$  является *функцией распределения молекул по координатам*.

### Закон Кюри

При изучении свойств магнетиков (см. Часть 2, лекция 6) мы обещали проиллюстрировать теорию Ланжевена, приводящую к обоснованию закона Кюри (см. Часть 2, лекция 6, выражение (6.15)). Теперь у нас есть возможность выполнить обещание. Рассмотрим молекулы, обладающие магнитным дипольным моментом  $\vec{p}_m$  и находящиеся в магнитном поле  $\vec{B}$ .

Согласно выражению (5.4) из второй части курса, на каждую из таких молекул действует момент сил  $\vec{M} = \vec{p}_m \times \vec{B}$ , стремящийся развернуть дипольный момент молекулы вдоль направления  $\vec{B}$ .

Проекция момента силы на ось вращения равна:  $M = -p_m B \cdot \sin \theta$ , где  $\theta$  – угол между направлениями  $\vec{B}$  и  $\vec{p}_m$ , а знак минус означает, что отклонение  $\vec{p}_m$ , например, от  $\vec{B}$  «вправо», вызовет момент силы, стремящийся повернуть  $\vec{p}_m$  «влево».

Такое поведение чем-то напоминает пружину, а, следовательно, молекула, обладающая магнитным моментом, в магнитном поле получает дополнительную потенциальную энергию. Рассчитать эту энергию можно, воспользовавшись определениями (6.11) и (7.12) из первой части нашего курса:

$$A = \Pi_1 - \Pi_2 = \int_{\theta_1}^{\theta_2} M d\theta = -p_m B \cdot \int_{\theta_1}^{\theta_2} \sin \theta d\theta = -p_m B \cdot \cos \theta_1 - \cos \theta_2 .$$

То есть, потенциальная энергия магнитного диполя во внешнем магнитном поле:

$$\Pi = -p_m B \cdot \cos \theta \quad (2.6)$$

Это означает, что в условиях теплового равновесия дипольные молекулы в магнитном поле распределяются в соответствии с выражением (2.4):  $n(\theta) = n_0 e^{\frac{p_m B \cdot \cos \theta}{kT}}$ , где  $n_0$  – концентрация молекул, магнитные моменты которых направлены вдоль поля.

Упростим задачу, учитывая, что для не слишком сильных магнитных полей и для не очень низких температур  $\frac{p_m B}{kT} \ll 1$ . В этом случае можно воспользоваться приближением:  $e^x \approx 1 + x$  при  $x \ll 1$ . Тогда  $n(\theta) \approx n_0 \left( 1 + \frac{p_m B \cdot \cos \theta}{kT} \right)$ .

Если проинтегрировать последнее выражение по всем доступным (в пространстве) углам  $\theta$ , получится полная концентрация молекул  $n$ . Интеграл от  $\cos \theta$  по всем доступным углам равен нулю, т.к.  $\cos \theta$  с равной вероятностью принимает как положительные, так и отрицательные значения. Интеграл от «единицы» даст полный телесный угол, видимый из точки, в которой находится диполь. Этот угол равен  $4\pi$  (см. Часть 2, лекция 9, рис. 9.3 и пояснения к нему). Следовательно,  $n = 4\pi n_0$  или  $n_0 = \frac{n}{4\pi}$ .

Таким образом, число молекул в единице объема, дипольный момент которых составляет угол  $\theta$  с направлением магнитного поля:  $n(\theta) \approx \frac{n}{4\pi} \left( 1 + \frac{p_m B \cdot \cos \theta}{kT} \right)$ . Точнее говоря, данное выражение определяет число молекул в единице объема, магнитный дипольный момент которых попадает в телесный угол  $d\omega$  с раствором  $d\theta$  (см. рис. 2.2).

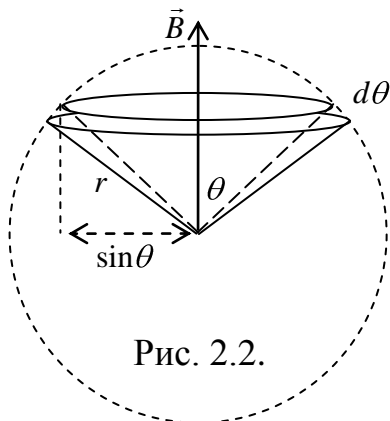


Рис. 2.2.

Величина телесного угла, как видно из рисунка,

$$d\omega = \frac{2\pi r \sin \theta \cdot r d\theta}{r^2} = 2\pi \sin \theta d\theta$$

Намагниченность вещества характеризуется суммарным магнитным моментом единицы объема вещества (см. Часть 2, лекция 6, выражение (6.4)). Каждая молекула вносит в проекцию вектора намаг-

ниченности на направление внешнего поля вклад:  $p_m \cos \theta$ . Следовательно:

$$J = \int p_m \cos \theta \cdot n(\theta) d\omega = \frac{p_m n}{2} \int_0^\pi \left( 1 + \frac{p_m B \cos \theta}{kT} \right) \cos \theta \sin \theta \cdot d\theta = \frac{np_m^2 B}{3kT}.$$

Надеемся, что вы, как и мы, легко справились с интегрированием!

Вспомним, что, согласно выражению (6.11) из второй части нашего курса, намагниченность пропорциональна напряженности магнитного поля:  $J = \chi H$ , и, кроме того, что для парамагнетиков  $B \approx \mu_0 H$ . Окончательно для магнитной проницаемости получим выражение:

$$\chi = \frac{\mu_0 np_m^2}{3kT},$$

полностью совпадающее с законом Кюри (см. Часть 2, выражение (6.15)).

### **Распределение Максвелла**

Теперь, займемся подсчетом числа молекул газа, обладающих некоторой скоростью. Еще раз отметим, что предыдущую фразу следует понимать только в вероятностном смысле. Конечно, вероятность обнаружения молекулы с точно заданной скоростью, строго говоря, равна нулю. Но, в то же время, имеется смысл говорить о вероятности обнаружить молекулу, обладающую скоростью в диапазоне от  $v$  до  $v+dv$ . Именно она определяется выражением (2.1).

Пусть имеется сосуд, содержащий  $N$  молекул газа при температуре  $T$ . В силу независимости и равновероятности различных направлений в газе при равновесии полная функция распределения может быть представлена произведением одинаковых функций, описывающих распределения проекций скоростей. Причем очевидно, что плотность вероятности  $f(v)$  должна определяться только модулем скорости  $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ .

Если  $dN(v_x, v_y, v_z)$  – число молекул, имеющих скорости, проекции которых лежат в диапазонах:  $v_x \div v_x + dv_x$ ,  $v_y \div v_y + dv_y$ ,  $v_z \div v_z + dv_z$ , то

$$\begin{aligned} \frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N} &= dp(v_x, v_y, v_z) = f(v) \cdot dv_x dv_y dv_z = \\ &= \varphi(v_x) \varphi(v_y) \varphi(v_z) \cdot dv_x dv_y dv_z \end{aligned} \quad (2.7)$$



Рассмотрим задачу в воображаемом пространстве скоростей (рис. 2.3). Координатами точки этого пространства являются компоненты скорости молекул  $v_x$ ,  $v_y$ ,  $v_z$ . При изотропном распределении по скоростям удобнее перейти от прямоугольного элемента объема в этом пространстве  $dv_x dv_y dv_z$  к сферическому. Молекулы, имеющие скорости в пределах от  $\bar{v}$  до  $\bar{v} + d\bar{v}$ , попадают в область, лежащую между сферами радиусов  $v$  и  $v + dv$ . Объем этой области равен  $4\pi v^2 \cdot dv$ . Тогда, учитывая, что функция  $f(v)$  в пространстве скоростей задает плотность точек, запишем вероятность обнаружить молекулу со скоростью, лежащей в диапазоне от  $v$  до  $v + dv$ , следующим образом:

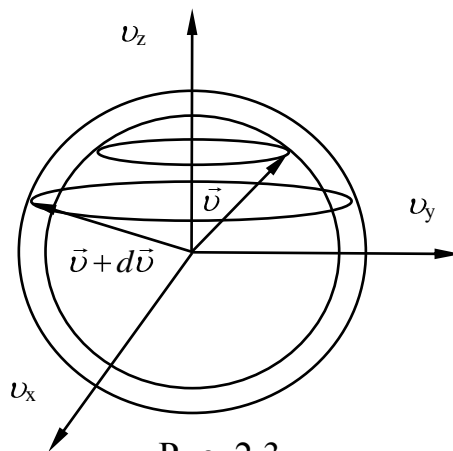


Рис. 2.3.

$$\frac{dN(v)}{N} = dp(v) = f(v) \cdot 4\pi v^2 dv = F(v) \cdot dv \quad (2.8)$$

Сравнение выражений (2.7) и (2.8) показывает, что для определения функции  $F(v)$  достаточно установить вид какой-нибудь функции распределения проекций скоростей, например  $\varphi(v_z)$ , для чего можно воспользоваться распределением Больцмана.

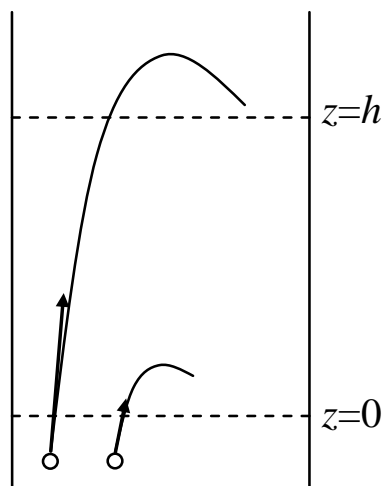


Рис. 2.4

Пусть в достаточно высоком сосуде находится газ при температуре  $T$ . Распределение молекул по скоростям должно зависеть только от температуры и быть одинаковым на разных высотах. Сравним число молекул, пересекающих два сечения сосуда в единицу времени на разных

высотах:  $z=0$  и  $z=h$  (рис. 2.4). Очевидно, что второго сечения могут достигнуть лишь те молекулы, для которых  $z$ -проекция скорости превышает величину  $u$ , определяемую соотношением:

$$\frac{m_0 u^2}{2} = m_0 g h. \quad (2.9)$$

Число молекул  $\mathcal{N}_h(v_z > 0)$ , пересекающих в единицу времени сечение на высоте  $h$  с проекцией скорости  $v_z > 0$ , равно числу молекул  $\mathcal{N}_0(v_z > u)$ , пересекающих сечение на высоте  $z=0$  с проекцией скорости  $v_z > u$  (т.к. при равновесии концентрация молекул газа, заключенного между этими сечениями, не изменяется). С другой стороны,  $\mathcal{N}_h(v_z > 0)$  определяется концентрацией молекул  $n(h)$  на высоте  $h$ , а число молекул  $\mathcal{N}_0(v_z > 0)$ , пересекающих нижнее сечение с проекцией скорости  $v_z > 0$ , определяется концентрацией  $n_0$  на нулевой высоте. Поэтому, в соответствии с распределением Больцмана (2.5) и равенством (2.9):

$$\frac{\mathcal{N}_0(v_z > u)}{\mathcal{N}_0(v_z > 0)} = \frac{\mathcal{N}_h(v_z > 0)}{\mathcal{N}_0(v_z > 0)} = \frac{n(h)}{n_0} = e^{-m_0gh} = e^{-\frac{m_0u^2}{2kT}}$$

Учитывая, что распределение молекул по скоростям не зависит от высоты, можно записать:

$$\mathcal{N}(v_z > u) \sim e^{-\frac{m_0u^2}{2kT}}. \quad (2.10)$$

Число молекул, пересекающих в единицу времени некоторое горизонтальное сечение, может быть записано с помощью функции распределения молекул по  $z$ -проекциям скорости:

$$\mathcal{N}(v_z > u) \sim \int_u^\infty v_z \varphi(v_z) dv_z \quad (2.11)$$

Комбинируя выражения (2.10) и (2.11), запишем:

$$\int_u^\infty v_z \varphi(v_z) dv_z = C e^{-\frac{m_0u^2}{2kT}}$$

или:

$$\mathcal{N}(v_z > 0) - \int_0^u v_z \varphi(v_z) dv_z = C e^{-\frac{m_0u^2}{2kT}}. \quad (2.12)$$

Продифференцируем (2.12) по  $u$ , учитывая, что  $\mathcal{N}(v_z > 0)$  от нее

не зависит:  $-u\varphi(u) = -C \frac{m}{kT} u e^{-\frac{m_0u^2}{2kT}}$  или

$$\varphi(u) = A e^{-\frac{m_0u^2}{2kT}}, \quad (2.13)$$

где  $A$  – постоянная, определяемая из условия нормировки:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(u) du = 1,$$

выражающего тот факт, что для молекулы вероятность иметь хоть какую-нибудь  $z$ -проекцию скорости равна единице. Следовательно:

$$A \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m_0 v_z^2}{2kT}} dv_z = 1.$$

Интеграл вида  $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$  известен в математике как интеграл Пуассона.

Между прочим, Уильям Томсон (лорд Кельвин) говорил, что математик – это тот, для кого это равенство очевидно, как « $2 \times 2 = 4$ ».

Таким образом:  $A = \sqrt{\frac{m_0}{2\pi kT}}$ .

Вид функций распределения для других проекций скоростей должен быть точно таким же, как и для  $z$ -проекции. Тогда, в соответствии с (2.7):

$$f(v) = \varphi(v_x)\varphi(v_y)\varphi(v_z) = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m_0(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2kT}} = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}}$$

и, в соответствии с (2.8):

$$F(v) = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} \quad (2.14)$$

Вид этой функции был впервые теоретически получен Максвеллом в 1859 году.

### Средняя арифметическая скорость

Воспользуемся выражением (2.2а), подставив в него (2.14). Перейдя к новой переменной  $x = v^2$  и, интегрируя по частям, получим

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}}. \quad (2.15)$$

### Средняя квадратичная скорость

Средняя квадратичная скорость молекулы, в соответствие с (2.2б), определяется по формуле

$$v_{\text{KB}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\int_0^{\infty} v^2 F(v) dv} = \sqrt{4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^4 e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} dv}.$$

Интеграл в этом выражении можно взять следующим образом. Обе части интеграла Пуассона можно рассматривать как функцию параметра  $\alpha$ . Продифференцируем по этому параметру обе части равенства:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} x^2 dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}.$$

Дифференцирование по  $\alpha$  еще раз да-

$$\text{ет: } \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} x^4 dx = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^5}}.$$

Учитывая далее, что  $\alpha = \frac{m_0}{2kT}$ , получим сле-

дующее выражение:

$$v_{\text{KB}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}. \quad (2.16)$$

### Наиболее вероятная скорость

Величина скорости, при которой функция  $F(v)$  максимальна, называется наиболее вероятной скоростью. Обозначим ее через  $v_e$ . Экстремум функции определим, приравняв нулю производную:

$$\left. \frac{d}{dv} \left( v^2 e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} \right) \right|_{v=v_e} = \left( 1 - \frac{m_0 v_e^2}{2kT} \right) e^{-\frac{m_0 v_e^2}{2kT}} = 0, \text{ откуда}$$

$$v_e = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}. \quad (2.17)$$

Все полученные выше из распределения Максвелла характери-

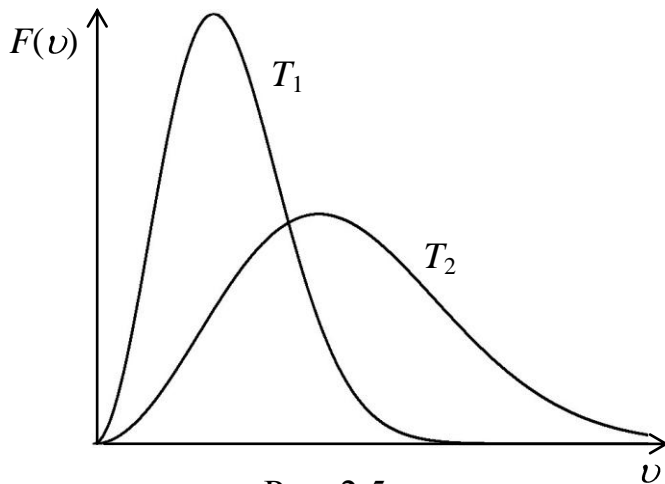


Рис. 2.5.

стические скорости молекул ( $v_{\text{KB}} > v_{\text{CP}} > v_e$ ) отличаются друг от друга множителем порядка единицы и могут служить для общего представления о скоростях движения молекул.

Распределение Максвелла для двух различных температур ( $T_2 > T_1$ ) представлен на рис. 2.5. Как

видно из рисунка, с ростом температуры увеличивается доля молекул с более высокими скоростями и уменьшается число медленных молекул. Однако полное число молекул остается неизменным (площадь под кривой распределения постоянна и равна единице).

### Распределение молекул по кинетическим энергиям

Распределение (2.14) можно трактовать и как распределение молекул по кинетическим энергиям. Действительно, учитывая, что

$$F(v)dv = F_K(\varepsilon_0)d\varepsilon_0, \quad \varepsilon_0 = \frac{m_0 v^2}{2} \quad \text{и} \quad d\varepsilon_0 = m_0 v dv,$$

проведем простые преобразования в (2.14) и получим:

$$F_K(\varepsilon_0) = 2\sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\pi k^3 T^3}} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \quad (2.18)$$

Как видите, молекулы в газе при равновесии обладают различными кинетическими энергиями, среднее значение которой, конечно же, равно  $\langle \varepsilon_0 \rangle = \frac{m_0 v_{\text{кв}}^2}{2}$ . При любой температуре часть молекул могут иметь энергию, превышающую среднюю. Именно этот факт, как отмечалось в лекции 1, и приводит к существованию жидкого состояния веществ при температурах, находящихся в диапазоне между температурами твердого и газообразного состояний вещества.

### Экспериментальная проверка распределения Максвелла.

Прямое измерение скоростей атомов впервые было выполнено в 1920 году немецким физиком Отто Штерном (1888-1969).

Упрощенно схема его опыта может быть описана следующим образом (рис. 2.6). Платиновая нить  $H$ , покрытая снаружи тонким слоем серебра, располагалась вдоль оси цилиндра  $\mathcal{C}$ , воздух из которого откачивался, непрерывно работающим насосом. При нагревании серебро интенсивно испарялось, и его атомы разлетались от нити к стенкам цилиндра. На пути атомов помещался внутренний цилиндр с узкой щелью  $\mathcal{W}$ , вырезавший узкий атомный пучок. Всю систему можно было приводить во вращение. Когда система была неподвижна, атомы серебра, пройдя через щель (показано пунктиром), давали ее

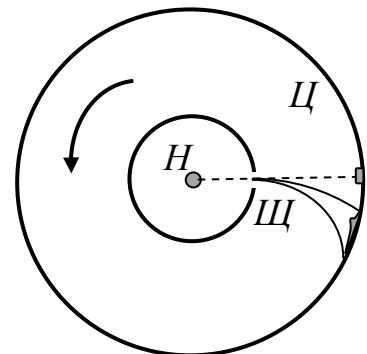


Рис. 2.6.

резкое изображение на стенке цилиндра. Затем система приводилась во вращение. В результате изображение щели смещалось и размывалось. Размытие указывает на то, что атомы серебра в пучке движутся с различными скоростями.

Максимальная температура в опытах Штерна составляла около  $1200^{\circ}\text{C}$ . Для оценки наиболее вероятной скорости молекул получались значения от 560 до 640 м/с, что находилось в хорошем согласии с выводами кинетической теории газов.

### ***Состояние статистической системы***

Как уже отмечалось (см. Часть 1, лекция 4), понятие состояния физической системы является одной из наиболее общих идей, объединяющих все физические теории в единое научное мировоззрение.

В механике состояние системы определяется значениями координат и скоростей (импульсов) всех точек системы.

В электродинамике, для определения состояния, кроме положений и скоростей зарядов необходимо задать значения величин, характеризующих непрерывно распределенные в пространстве электрические и магнитные поля.

Максвелл первым понял, что при рассмотрении систем, состоящих из огромного числа частиц нужно ставить задачу совсем иначе, чем это делается в механике Ньютона. Необходимо ввести принципиально новую характеристику состояния. Состояние системы следует характеризовать не набором значений координат и импульсов всех частиц, а вероятностью того, что эти значения лежат внутри определенных интервалов. На примере распределения молекул по скоростям Максвелл показал, что эту вероятность можно однозначно определить.

Координатная часть состояния молекулярной системы задается распределением Больцмана.

Таким образом, знание функций распределения скоростей и координат молекул однозначно задает *состояние статистической системы*.

Однозначно определяются также средние значения физических величин, вычисляемых с помощью функции распределения.

## Лекция 3

- *Наука о течении тепла.*
- *Энергия сохраняется!*

### Первое начало термодинамики

#### Введение

Научный подход к описанию свойств вещества зародился раньше, чем молекулярно-кинетическая теория стала общепризнанной. Первые теории, относящиеся к свойствам вещества, носили *феноменологический* характер (греч. *phainomenon* – явление и *lógos* – учение), иначе говоря, представляли собой математическое обобщение опытных данных.

В частности, теория упругости (например, закон Гука) является феноменологической теорией. Гук вряд ли всерьез задумывался о молекулярном устройстве тел, но, тем не менее, сумел построить теорию, которая и до сих пор успешно используется для описания свойств тел при небольших деформациях, например, при распространении упругих волн (см. Часть 1, лекции 5 и 10).

Изучением различных свойств тел, связанных с тепловыми эффектами, занимается феноменологическая наука о свойствах вещества – *термодинамика* (греч. *therme* – тепло). По распространенным в XVIII веке воззрениям, причиной всех тепловых явлений служит присутствие в каждом теле *теплорода*, особой невесомой жидкости, способной перетекать из одного тела в другое при их контакте. Отсюда и название науки о течении такой жидкости, по аналогии с гидродинамикой.

В XIX веке ошибочная концепция теплорода была вытеснена молекулярно-кинетической теорией. Однако некоторые понятия, введенные во времена теплорода, остались неизменными, например: теплоемкость, теплопроводность, да и сама термодинамика. Мы до сих пор говорим о перетекании тепла от более нагретых тел к менее нагретым и т.п.

Современная термодинамика имеет дело с *термодинамической системой* – совокупностью макроскопических тел, которые взаимодействуют и обмениваются веществом и энергией, как между собой, так и с другими телами. Основа термодинамического метода – определение *состояния термодинамической системы*.

Состояние системы задается *термодинамическими параметрами*, которые представляют собой непосредственно или косвенно измеряемые физические величины. Например, для описания состояния некоторой массы газа достаточно задать его температуру, давление и объем.

Связь между термодинамическими параметрами системы в некотором состоянии определяет *уравнение состояния* системы. По сути, уравнение Менделеева-Клапейрона и есть *уравнение термодинамического состояния идеального газа*.

Процесс перехода от одного состояния системы к другому называется *термодинамическим процессом*. Например, закон Бойля-Мариотта описывает изотермический процесс.

В основе термодинамики лежат несколько установленных на основе большой совокупности опытных фактов фундаментальных законов, называемых *началами термодинамики*.

*Первое начало термодинамики* представляет собой закон сохранения энергии для систем, в которых существенное значение имеют тепловые процессы. Первое начало было установлено в результате экспериментальных и теоретических исследований в области физики, химии, медицины.

### **Внутренняя энергия системы**

Под внутренней энергией системы  $U$  понимают часть ее полной энергии, остающуюся после вычета кинетической энергии центра масс системы и потенциальной энергии системы в поле внешних сил.

Следовательно, внутренняя энергия складывается из кинетической энергии хаотического движения молекул, потенциальной энергии взаимодействия между ними и внутримолекулярной энергии.

В самом общем случае внутренняя энергия тела определяется знаменитой формулой Эйнштейна  $U=mc^2$ , где  $m$  – масса (покоящегося) тела. Однако большая часть этой энергии приходится на внутримолекулярную. Например, при перестройке молекул может выделяться или поглощаться *химическая энергия*, при внутриядерных процессах – *ядерная энергия* и т. д.

В рамках молекулярной физики, молекулы – неделимы. Следовательно, на данном этапе, нас будет интересовать лишь энергия хаотического движения молекул и потенциальная энергия их взаимодействия.



## Внутренняя энергия идеального газа

Для начала найдем внутреннюю энергию самой простой термодинамической системы – идеального газа.

Пусть газ состоит из  $N$  молекул. Так как молекулы в идеальном газе не взаимодействуют между собой,

$$U = N \langle \varepsilon_0 \rangle, \quad (3.1)$$

где  $\langle \varepsilon_0 \rangle$  – средняя кинетическая энергия одной молекулы.

### Распределение энергии по степеням свободы молекул

Как следует из выражения (1.12), кинетическая энергия поступательного движения одной молекулы в среднем равна  $\langle \varepsilon_0 \rangle = \frac{3}{2} kT$ .

Этот факт можно представить несколько иначе:

$$\frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{m_0 \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} kT$$

Основной предпосылкой молекулярно-кинетической теории газов является предположение о полной беспорядочности движения молекул. Все направления движения равноправны, следовательно,  $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$ . Поэтому

$$\frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3m_0 \langle v_x^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} kT \quad \text{или} \quad \frac{m_0 \langle v_x^2 \rangle}{2} = \frac{1}{2} kT$$

Такой результат получен в предположении, что молекула может двигаться в трех независимых направлениях или, что – то же самое, положение молекулы задается тремя независимыми координатами.

Число независимых координат, которые необходимо ввести, чтобы полностью определить положение тела в пространстве называют *числом степеней свободы* тела.

Таким образом, мы только что показали, что *на каждую степень свободы молекулы при тепловом равновесии приходится в среднем одинаковая энергия, равная  $\frac{1}{2} kT$ .*

Если молекула газа состоит не из одного атома, то появляется смысл говорить о ее вращении. А, как известно из механики, вращающееся тело также обладает кинетической энергией. Это обстоятельство необходимо учесть при оценке внутренней энергии молекул. При тепловом равновесии нет причин, считать какой-либо тип

движения выделенным. Следовательно, на вращательные степени свободы молекул также должна в среднем приходиться энергия, равная  $kT/2$ .

Приведем примеры расчета числа степеней свободы молекул. Задать положение жесткой многоатомной молекулы можно следующим образом. Три координаты задают положение центра масс, описывая поступательное движение (три *поступательных* степени свободы). Любое вращение такой молекулы может быть представлено как результат поворота вокруг трех произвольных взаимно перпендикулярных осей (три *вращательных* степени свободы). Полное число степеней свободы такой молекулы – шесть.

Для жесткой *линейной* молекулы (все атомы на одной прямой) говорить о вращении вокруг оси, проходящей через атомы, не имеет смысла, поэтому число степеней свободы у такой молекулы равно 5: три поступательных и две вращательных.

Если связи в молекуле нежесткие, то к поступательным и вращательным степеням свободы добавляются *колебательные*. Число колебательных степеней свободы определяется числом независимых (т.е. не являющихся комбинациями других) колебаний. Например, в простейшем случае двухатомной молекулы имеется всего одна колебательная степень свободы (колебания вдоль линии связи).

С учетом сказанного выше, для  $\nu$  молей идеального газа, молекулы которого имеют  $i$  степеней свободы, внутренняя энергия может быть представлена так:

$$U = N \langle \varepsilon_0 \rangle = \nu N_A \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} \nu RT \quad (3.2)$$

Отметим одну важную особенность: на каждую колебательную степень свободы приходится, в среднем, в два раза больше энергии, чем на поступательную или вращательную ( $kT/2$  – на кинетическую энергию колебаний, плюс  $kT/2$  – на потенциальную). Поэтому можно считать, что:

$$i = i_{\text{поступ.}} + i_{\text{вращ.}} + 2 i_{\text{колеб.}} \quad (3.3)$$

Как видно из выражения (3.2), внутренняя энергия данного количества идеального газа зависит только от его температуры.

Внутренняя энергия является функцией состояния системы, т.е. любому заданному состоянию однозначно соответствует определенная внутренняя энергия.

## **Количество теплоты и работа**

Как изменить внутреннюю энергию тела? Ответ очевиден – нагреть. Однако нагреть тело можно различными способами.

Можно просто привести тело в контакт с другим телом, более нагретым. При этом *в результате теплообмена* тело получит некоторое количество энергии. Полученную таким способом энергию называют *количеством теплоты*. Количество теплоты не является функцией состояния системы, а характеризует протекающий процесс. При переводе системы из одного состояния системы в другое различными способами, потребуется различное количество теплоты (внутренняя энергия при этом меняется одинаково).

Можно нагреть тело, деформируя его, например, ударяя молотком. В этом случае над телом *совершается работа*, а внутренняя энергия увеличивается за счет превращения механической энергии (энергии упорядоченного движения) в тепловую (энергию неупорядоченного, хаотического движения молекул). Работа, совершенная над системой, как и количество теплоты, не является функцией состояния, а характеризует протекающий процесс.

Можно нагреть систему, проведя в ней, например, экзотермическую химическую реакцию. Однако мы в дальнейшем, считая молекулы неизменными, не будем рассматривать таких сложных процессов, оставив их химикам.

## **Формулировка первого начала термодинамики**

К середине XIX века в результате работ немецкого врача и естествоиспытателя Юлиуса Роберта фон Майера (1814-1878), английского физика Джеймса Прескотта Джоуля (1818-1889) и немецкого физика и физиолога Германа Людвиг Фердинанда фон Гельмгольца (1821-1894) была установлена эквивалентность различных форм энергии, и сформулирован закон, утверждавший, что при переходе энергии из одной формы в другую ее общее количество остается неизменным. *Энергия, с учетом ее различных форм, сохраняется.*

В применении к термодинамической системе это означает, что, если внутренняя энергия системы изменяется за счет передачи ей некоторого количества тепла  $Q$  и совершения над ней работы  $A^*$ , то:

$$\Delta U = Q + A^*. \quad (3.4)$$

Первое начало термодинамики чаще формулируют, используя величину работы системы над внешними силами  $A$ . Учитывая, что силы, действующие со стороны системы на внешние тела, и силы, действующие со стороны внешних тел на систему, являются силами действия и противодействия, согласно третьему закону Ньютона, можем записать, что  $A = -A^*$ .

Преобразуя (3.4) с учетом последнего равенства, получим:

$$Q = \Delta U + A. \quad (3.5)$$

То есть, *теплота, переданная системе, идет на изменение ее внутренней энергии и/или совершение системой работы против внешних сил.*

Для бесконечно малого изменения состояния системы первое начало будет иметь вид:

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (3.6)$$

В этом выражении  $dU$  является полным дифференциалом, а  $\delta Q$  и  $\delta A$  таковыми не являются. Это означает, что переходу системы из одного состояния в другое соответствует однозначно определенное изменение внутренней энергии, тогда как совершенная работа и переданное количество теплоты зависят от вида протекающих процессов.

### **Работа расширения газа**

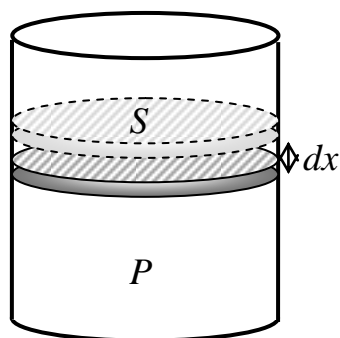


Рис. 3.1.

Пусть в цилиндре под поршнем, площадью  $S$ , находится газ при давлении  $P$  (рис. 3.1). Если поршень сместится на малую величину  $dx$ , то газ совершит работу

$$\delta A = F \cdot dx = PS \cdot dx = PdV. \quad (3.7)$$

При расширении работа, совершаемая газом, положительна, при сжатии – отрицательна. В общем случае при переходе из некоторого начального состояния с объемом  $V_1$  в конечное состояние с объемом  $V_2$  работа

газа выражается формулой:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV \quad (3.8)$$

Как уже отмечалось, работа не является характеристикой состояния системы, она зависит от вида проводимого процесса. Найдем работу, совершаемую газом при различных изопроцессах.

**Работа при изохорном процессе**

Т.к.  $V = \text{const}$ , то  $dV = 0$ , следовательно, и  $dA = 0$ . Поскольку изменения объема нет, то работа при изохорном процессе не совершается.

$$A_V = 0.$$

**Работа при изобарном процессе**

Т.к.  $P = \text{const}$ ,

$$A_P = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P (V_2 - V_1) = P \Delta V.$$

**Работа при изотермическом процессе**

Выразим давление из уравнения Менделеева-Клапейрона и учтем, что  $T = \text{const}$ .

$$A_T = \int_{V_1}^{V_2} \nu \frac{RT}{V} dV = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3.9)$$

где  $\nu$  – количество газа.

**Теплоемкость**

Теплоемкостью тела называют величину, характеризующуюся количеством теплоты, необходимым для изменения его температуры на единицу.

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

На практике удобнее пользоваться теплоемкостью единицы массы или количества вещества.

Удельная теплоемкость вещества – величина, численно равная количеству теплоты, необходимому для нагревания единицы массы вещества на единицу температуры:

$$c = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dT}. \quad (3.10)$$

В системе СИ единица удельной теплоемкости Дж/(кг·К).

Молярная теплоемкость – величина, численно равная количеству теплоты, необходимому для нагревания единицы количества вещества на единицу температуры:

$$C = \frac{1}{\nu} \frac{\delta Q}{dT} = \frac{\mu}{m} \frac{\delta Q}{dT}. \quad (3.11)$$

В системе СИ единица удельной теплоемкости Дж/моль·К.

Сравнение выражений (3.10) и (3.11) показывает, что удельная и молярная теплоемкости связаны соотношением:

$$C = \mu c. \quad (3.12)$$

где  $\mu$  – молярная масса вещества.

### Теплоемкости идеальных газов

Так как в определение теплоемкости входит количество теплоты, зависящее от вида процесса, каждому процессу соответствует своя теплоемкость. Для газов обычно используют теплоемкости при постоянном объеме и при постоянном давлении (или изохорную и изобарную теплоемкости). Вычислим их и найдем связь между ними.

В соответствии с (3.6), (3.2) и (3.7) для идеального газа первое начало термодинамики можно записать следующим образом:

$$\delta Q = \frac{i}{2} \nu R dT + P dV. \quad (3.13)$$

Для изохорного процесса  $dV = 0$ , т.е.  $\delta Q_V = dU = \frac{i}{2} \nu R dT$ . И, в соответствии с (3.7)

$$C_V = \frac{1}{\nu} \frac{\delta Q_V}{dT} = \frac{i}{2} R. \quad (3.14)$$

Принимая во внимание (3.14), выражение для внутренней энергии идеального газа (3.2) можно переписать, используя изохорную молярную теплоемкость:

$$\begin{aligned} U &= \nu C_V T, \\ dU &= \nu C_V dT. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Для изобарного процесса величину элементарной работы найдем, взяв полный дифференциал от обеих частей уравнения Менделеева-Клапейрона с учетом постоянства давления:  $P dV = \nu R dT$ . Тогда  $\delta Q_P = \frac{i}{2} \nu R dT + \nu R dT = \frac{i+2}{2} \nu R dT$ , И, в соответствии с (3.11)

$$C_P = \frac{1}{\nu} \frac{\delta Q_P}{dT} = \frac{i+2}{2} R. \quad (3.16)$$

Последнее выражение, с учетом (3.10), можно записать и так:

$$C_P = C_V + R. \quad (3.17)$$

Это выражение носит название *уравнения Майера*.

## Адиабатический процесс

Адиабатическим (греч. *adiabatos* – непереходимый) называется процесс, протекающий без теплообмена с внешней средой.

В реальных процессах процесс теплообмена происходит всегда. Но часто можно принять предположение о том, что в быстропротекающих процессах теплообмен не успевает произойти. Примером такого процесса может служить распространение звука в воздухе (см. Часть 1, лекция 10) или процесс расширения горючей смеси в цилиндре двигателя внутреннего сгорания.

Для адиабатического процесса  $\delta Q = 0$ , поэтому первое начало термодинамики (3.6), с учетом (3.7) и (3.15), примет вид:

$$\nu C_V dT + PdV = 0. \quad (3.18)$$

По сути, данное уравнение представляет собой дифференциальное уравнение адиабатического процесса. Чтобы решить его, уменьшим число переменных. Исключим, например, из уравнения (3.18) температуру  $T$ . Для этого возьмем дифференциал от обеих частей уравнения Менделеева-Клапейрона:

$$PdV + VdP = \nu R dT \quad \text{или} \quad dT = \frac{PdV + VdP}{\nu R}.$$

Подставим выражение для  $dT$  в (3.14):

$$\frac{C_V}{R} PdV + VdP + PdV = 0.$$

Умножим последнее на  $R$  и преобразуем, помня, что, согласно (3.17),  $C_P = C_V + R$ :

$$C_V VdP + C_P PdV = 0.$$

Чтобы выделить полный дифференциал, разделим последнее уравнение на произведение  $C_V PV$ :

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0,$$

где  $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$  – показатель адиабаты (или коэффициент Пуассона).

Нетрудно заметить, что левая часть последнего выражения представляет полный дифференциал:  $d \ln PV^\gamma = \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V}$ .

Поэтому:  $\ln PV^\gamma = const$ . Или, что то же самое:

$$PV^\gamma = const. \quad (3.19)$$

Полученное выражение и есть уравнение адиабатического процесса, которое также носит название *уравнения Пуассона*.

Так как  $\gamma > 1$ , в координатах  $p, V$  адиабата изображается кривой, спадающей более круто, чем изотерма. Это означает, что при увеличении объема без подвода тепла температура системы уменьшается (рис. 3.2).

Можно записать уравнение адиабаты и в других координатах, исключив переменную  $P$  или  $V$  в уравнении (3.19) или воспользовавшись уравнением Менделеева-Клапейрона. Например, в координатах  $V, T$  уравнение Пуассона выглядит следующим образом:

$$TV^{\gamma-1} = const. \quad (3.20)$$

Выражение (3.20) мы вам предлагаем, в качестве тренировки элементарных математических навыков, получить самостоятельно. Надеемся, что процесс вывода вам понравится, и вы с удовольствием продолжите его, получив уравнение адиабаты в координатах  $P, T$ .

### Работа расширения газа при адиабатическом процессе

Из уравнения Пуассона  $PV^\gamma = const = P_1V_1^\gamma$ , где  $P_1$  и  $V_1$  – параметры газа в начальном состоянии, получаем  $P = \frac{P_1V_1^\gamma}{V^\gamma}$ . Для вычисления работы воспользуемся определением (3.8):

$$\begin{aligned} A &= P_1V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{P_1V_1^\gamma}{1-\gamma} V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma} = \frac{P_1V_1^\gamma}{\gamma-1} \left( \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_2^{\gamma-1}} \right) = \\ &= \frac{P_1V_1^\gamma}{\gamma-1} \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \left( 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right) = \frac{P_1V_1}{\gamma-1} \left( 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right) = \frac{\nu RT_1}{\gamma-1} \left( 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right). \end{aligned}$$

Можно посчитать работу и по-другому, используя уравнение (3.18), согласно которому  $\delta A = PdV = -\nu C_V dT$ :

$$A = -\nu C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = \nu C_V T_1 - T_2 = -\Delta U.$$

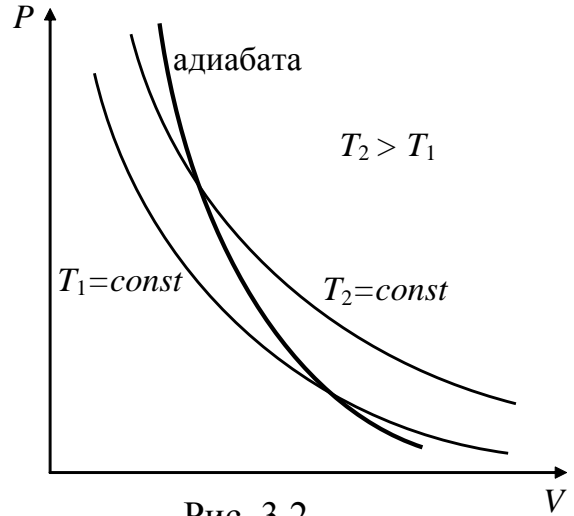


Рис. 3.2.



## Политропический процесс

*Политропический* (или *политропный*) процесс – это такое изменение состояния физической системы, при котором сохраняется постоянной ее теплоемкость ( $C = const$ ).

Согласно (3.7),  $\delta Q = \nu C dT$ . Поэтому  $\nu C dT = \nu C_V dT + PdV$  или  $\nu C - C_V dT = PdV$ . Выразим, как и при выводе уравнения адиабаты,  $dT$  из уравнения Менделеева-Клапейрона, но учтем еще, что, согласно уравнению Майера (3.17)  $R = C_P - C_V$ :  $dT = \frac{PdV + VdP}{\nu(C_P - C_V)}$ . То-

гда:  $\frac{C - C_V}{C_P - C_V} PdV + VdP = PdV$  или  $\frac{C - C_P}{C_P - C_V} PdV + \frac{C - C_V}{C_P - C_V} VdP = 0$ .

Чтобы выделить полный дифференциал, разделим последнее уравнение на произведение  $\frac{C - C_V}{C_P - C_V} PV$ :

$$n \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0,$$

где

$$n = \frac{C - C_P}{C - C_V} \quad (3.21)$$

показатель политропы.

Последнее уравнение абсолютно аналогично соответствующему уравнению, полученному при выводе уравнения адиабаты. Поэтому сразу можно записать решение

$$PV^n = const. \quad (3.22)$$

Предельными частными явлениями политропного процесса являются изотермический процесс и адиабатный процесс. В случае идеального газа изобарный процесс и изохорный процесс также являются политропическими. Видимо, с этим связано и его название (греч. *polýs* – многий и *tropos* – направление).

## Изотермический процесс

Фактически, теплоемкость для изотермического процесса – величина бессмысленная (теплоемкость определяется через изменение температуры  $dT$ , но как быть с постоянством температуры). С формальной же точки зрения:  $PV^1 = const$ , согласно (3.22),  $n = 1$  и, со-

гласно (3.21),  $C = \infty$ . Все разумно: сколько тепла не закачивай, температуру не изменишь!

### ***Адиабатический процесс***

Здесь все также: с формальной точки зрения:  $PV^\gamma = const$ , согласно (3.22),  $n = \gamma$  и, согласно (3.21),  $C = 0$ . Фактически – та же бессмыслица. Теплоемкость определяется переданным количеством теплоты  $\delta Q$ , но теплообмен-то отсутствует! Что ж, лишний раз убедились, что нагрев возможен и без передачи тепла!

### ***Изобарный процесс***

В этом случае все одинаково неплохо как с формальной, так и с фактической точки зрения:  $P = PV^0 = const$ , согласно (3.22),  $n = 0$  и, согласно (3.21),  $C = C_p$ .

### ***Изохорный процесс***

С точки зрения определения теплоемкости все просто:  $C = C_v$  и, согласно (3.21),  $n = \infty$ . Несколько сложнее показать, что уравнения  $PV^\infty = const$  и  $V = const$  с формальной точки зрения эквивалентны. Надеемся, что вам, любителям математики, это лишь еще один повод потренироваться!

### ***Внутренняя энергия реальных газов***

Внутренняя энергия реального газа кроме кинетической энергии теплового движения молекул включает в себя и потенциальную энергию их взаимодействия. Как видно из рис. 1.1, потенциальная энергия взаимодействия молекул, по мере их удаления друг от друга, увеличивается (отрицательное значение уменьшается по абсолютной величине). Это означает, что силы притяжения между молекулами ослабевают. Таким образом, внутренняя энергия реального газа зависит не только от его температуры, но и от объема.

Рассмотрим зависимость внутренней энергии реальных газов от объема на примере газа Ван-дер-Ваальса. Как отмечалось в лекции 1, взаимодействие между молекулами в таком газе вводится как дополнительное давление  $P^* = \frac{a}{V_\mu^2}$ , возникающее из-за притяжения между

молекулами. При расширении газа работа против сил, вызываемых этим дополнительным давлением, пойдет на увеличение потенциальной части внутренней энергии:

$$d\Pi = \delta A^* = P^* dV = \frac{a}{V_\mu^2} dV.$$

Проинтегрируем это выражение:  $\Pi = -\frac{a}{V_\mu} + const.$

Полная внутренняя энергия одного моля газа определяется кинетической энергией движения его молекул и потенциальной энергией их взаимодействия:  $U_\mu = N_A \langle K_0 \rangle + \Pi$ . Или учитывая определения (3.2) и (3.15), а также только что полученное выражение для потенциальной энергии молекул, то  $U_\mu = C_V T - \frac{a}{V_\mu} + const.$

При стремлении объема реального газа к бесконечности, взаимодействие между его молекулами стремится к нулю, а он сам приближается по свойствам к идеальному газу, для которого  $U_\mu^{(идеал)} = C_V T$ , поэтому  $const = 0$ . Следовательно:

$$U_\mu = C_V T - \frac{a}{V_\mu}. \quad (3.23)$$

### Расширение газа в пустоту

Различие между свойствами реального и идеального газа очень наглядно можно представить путем проведения мысленного эксперимента, связанного с расширением газа в вакуум.

Пусть имеется теплоизолированный сосуд, разделенный перегородкой на две половины, одна из которых заполнена молем газа, а другая пуста (рис. 3.3). В некоторый момент уберем перегородку между половинами сосуда. Ясно, что теперь объем газа вдвое больше:  $V_2 = 2V_1$ . А какой стала его температура  $T_2$ ?

Согласно первому началу термодинамики, количество теплоты  $Q$ , подведенное к газу, идет на увеличение его внутренней энергии  $\Delta U$  и на работу по его расширению  $A$ . Однако, в нашем случае  $Q = 0$  (сосуд теплоизолирован) и, кроме того, работа не совершается, потому, что газ расширяется в вакуум, со стороны которого не встречает силы сопротивления. А раз нет силы, работа равна нулю:

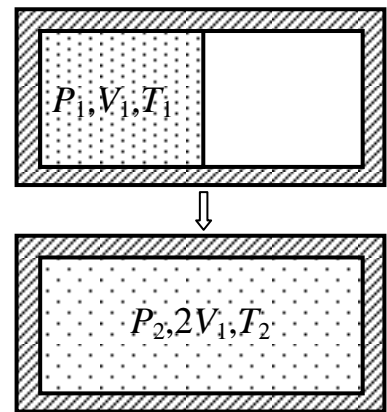


Рис. 3.3.

$A = 0$ . Следовательно, и изменение внутренней энергии тоже равно нулю:  $\Delta U = 0$ .

В случае идеального газа внутренняя энергия зависит только от температуры, а, значит, температура не изменится:  $T_2 = T_1$ .

Для газа Ван-дер-Ваальса (как примера реального газа) из (3.23):

$$\Delta U = C_v T_2 - \frac{a}{2V_1} - \left( C_v T_1 - \frac{a}{V_1} \right) = 0.$$

Откуда:  $C_v T_2 - T_1 = \frac{a}{2V_1} - \frac{a}{V_1}$  или  $T_2 = T_1 - \frac{a}{2C_v V_1}$ .

Таким образом, температура реального газа при его расширении в вакуум понижается.

### Теплоемкость реальных газов

В соответствии с выражением (3.10), молярная теплоемкость газа определяется только числом степеней свободы молекул и не зависит от температуры. Однако этот вывод молекулярно-кинетической теории справедлив в достаточно широком интервале температур лишь для одноатомных газов. Уже двухатомные газы ведут себя так, будто число степеней свободы их молекул зависит от температуры. На рис. 3.4 показана несколько идеализированная зависимость молярной изохорной теплоемкости реального двухатомного газа от температуры.

При очень низких температурах она практически совпадает с теплоемкостью одноатомного газа, молекулы которого обладают всего

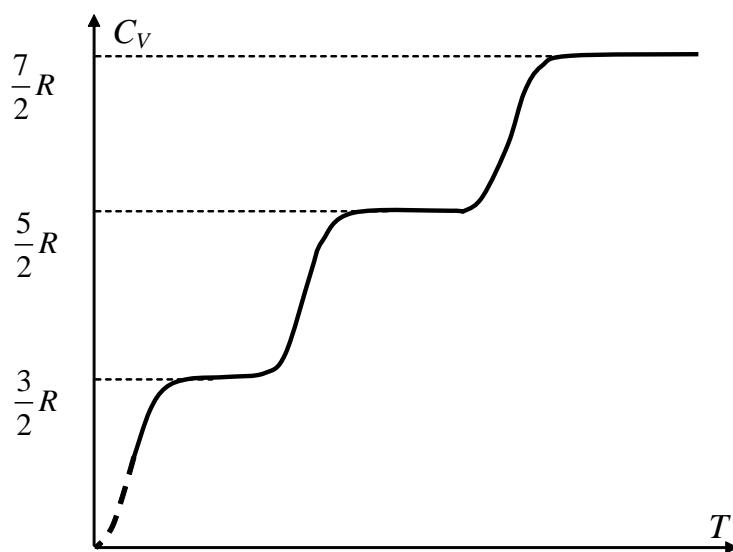


Рис. 3.4.

три поступательными степенями свободы

$$\left( C_v = \frac{3}{2} R \right).$$

При повышении температуры примерно до комнатной, она становится равной теплоемкости идеального газа, состоящего из жестких двухатомных молекул

$$\left( C_v = \frac{5}{2} R \right).$$

Дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению значения теплоемкости до  $C_V = \frac{7}{2}R$ . Это можно объяснить, предположив, что к трем поступательным и двум вращательным добавляется еще и колебательная степень свободы.

К концу XIX века стало понятно, что гипотеза о равномерном распределении энергии по степеням свободы не может объяснить поведения реальных молекулярных систем. Возникает впечатление, что степени свободы как бы «замораживаются». Подобное поведение молекул удалось понять только в рамках квантовой механики.

### Закон Дюлонга-Пти

Теорему о равномерном распределении энергии по степеням свободы можно применить и к кристаллическим твердым телам, в которых атомы совершают колебания около положений равновесия. Каждый атом в кристаллической решетке может колебаться в трех взаимно перпендикулярных направлениях, т.е. он имеет три колебательные степени свободы. Так как на каждую колебательную степень свободы приходится средняя энергия  $kT$ , внутренняя энергия одного моля твердого вещества равна:  $U = 3N_A kT = 3RT$ . Поэтому молярная теплоемкость вещества в твердом состоянии равна:

$$C = 3R. \quad (3.24)$$

Это соотношение называется *законом Дюлонга-Пти* (так как твердые тела практически несжимаемы  $C \approx C_V \approx C_P$ ).

Опыт показывает, что у многих твердых тел, имеющих одноатомную кристаллическую решетку, молярная теплоемкость при комнатных температурах действительно близка к  $3R$ . Однако при низких температурах наблюдаются значительные расхождения между теорией и экспериментом. Непонятно также, почему для проводников, например для меди, отсутствует вклад в теплоемкость со стороны свободных электронов, каждый моль которых при тепловом равновесии должен обладать кинетической энергией, равной  $\frac{3}{2}RT$ .

Это еще раз показывает, что гипотеза о равномерном распределении энергии по степеням свободы является приближением, а проблема теплоемкости не может быть решена в рамках классической физики.

## Лекция 4

- *Perpetuum mobile I и Perpetuum mobile II.*
- *Мир – необратим!*
- *Идеальная тепловая машина.*
- *А в фарадгейтах мы гораздо горячее!*

## Второе начало термодинамики

### Введение

Как мы выяснили на прошлой лекции, первым началом термодинамики является закон сохранения энергии. В курсе механики мы уже имели возможность познакомиться с гипотетическим устройством, нарушающим закон сохранения энергии. Его называют «вечным двигателем» или на латыни *perpetuum mobile* (см. Часть 1, лекция 8).

Если система периодически возвращается в первоначальное состояние, то изменение ее внутренней энергии  $\Delta U = 0$ , и тогда, согласно первому началу,  $A = Q$ . Таким образом, первое начало термодинамики запрещает постройку такого периодически действующего двигателя, который совершал бы работу большую, чем количество переданной ему тепловой энергии.

Но можно ли в действительности абсолютно все подведенное к такому периодически действующему двигателю тепло превратить в работу? Вселенная обладает, с практической точки зрения, бесконечным запасом тепловой энергии. Поэтому создание устройства, превращающего все подведенное тепло в механическую работу, было бы эквивалентно созданию вечного двигателя. Такой «вечный» двигатель не нарушает первого начала термодинамики (или закона сохранения энергии), поэтому его называют *вечным двигателем второго рода* (или *perpetuum mobile II*). Классический же «вечный двигатель», нарушающий закон сохранения энергии, принято называть *вечным двигателем первого рода* (или *perpetuum mobile I*).

Так все-таки, возможен ли вечный двигатель второго рода? Оказывается, этот вопрос эквивалентен вопросу о возможности самопроизвольной передачи тепла от менее нагретых тел более нагретым или об *обратимости тепловых процессов*. Все эти вопросы являются предметом *второго начала термодинамики*.

## **Обратимые и необратимые процессы**

В принципе, обратимым можно назвать любой процесс, который может протекать как в прямом, так и в обратном направлении. Химики именно так и поступают, определяя обратимую химическую реакцию. Мы же, считая себя физиками, подойдем к этому вопросу несколько иначе.

Под обратимостью в физике понимают инвариантность основных законов природы относительно обращения времени. Другими словами, если во всех формулах поменять  $t$  на  $-t$ , то все законы останутся теми же самыми. Конечно, скорости всех тел изменятся на противоположные, весь мир начнет двигаться «в обратную сторону», но по тем же самым правильным законам.

Объясним на примере. Снимем на видео небольшой фильм об упругом столкновении двух жестких шаров. Покажем его зрителям в прямом направлении и в обратном. Вряд ли они смогут решить, какой из двух показанных сюжетов – «правильный». Действительно, если трение при движении шаров невелико, то оба фильма демонстрируют законы сохранения энергии и импульса и абсолютно не вызывают сомнения в «правильности» происходящего. Это и есть пример обратимого физического процесса.

Если же столкновение неупругое, то все совсем не так. Например, столкновение двух автомобилей, снятое на видео и показанное в «прямом» и «обратном» направлениях, вряд ли вызовет сомнение в нелепости последнего. Столь же нелепо выглядит «обратное» видео скользящего по поверхности стола и останавливающегося под действием силы трения бруска. Оба этих случая объединяет тот факт, что часть механической энергии во время процесса превращается в тепло, что наталкивает на мысль о необратимости тепловых процессов.

Мы уже знаем, что тепловые процессы связаны с хаотическим движением молекул. Действительно, такие процессы чаще всего необратимы. Попробуйте, например, посмотреть «обратное» видео процесса растворения капли чернил в стакане с водой.

Классический пример необратимости – теплообмен между двумя телами. Самопроизвольно тепло всегда перетекает от более нагретого тела к менее нагретому. Никто никогда не наблюдал обратного

процесса, хотя он и не нарушает закона сохранения энергии (первого начала термодинамики) или других законов сохранения.

Необратимость тепловых явлений является фактом настолько важным, что он был возведен в ранг закона – второго начала термодинамики. Немецкий физик Рудольф Юлиус Эммануэль Клаузиус (1822-1888) сформулировал второе начало термодинамики так:

*Невозможен процесс, единственным результатом которого являлась бы передача тепла от более холодного тела к более горячему.*

Можно, конечно, нагреть горячее тело или охладить холодное, но для этого нужны какие-то внешние воздействия. Например, в бытовом холодильнике переход тепла от охлажденных продуктов к теплоте комнатному воздуху сопровождается потреблением электроэнергии от сети для работы электрического двигателя.

### Равновесные и неравновесные процессы

Параметры состояния могут не всегда иметь одинаковые значения в любой части термодинамической системы. Например, телу, подогреваемому с одной стороны и охлаждаемому с другой, нельзя приписать определенное значение температуры. *Состояния, в которых хотя бы один из параметров не имеет определенного значения, называется неравновесным.*

Переход системы из одного состояния в другое всегда связан с нарушением равновесия системы. Например, чтобы уменьшить объем газа в цилиндре, можно вдвигать в него поршень. При этом газ будет сжиматься, но давление в первую очередь начнет повышаться вблизи поршня. Это означает, что равновесие системы нарушено.

Если систему, находящуюся в неравновесном состоянии, предоставить самой себе, то она перейдет в равновесное состояние. Такой переход называется *релаксацией*. Процессы, связанные с переходом системы из неравновесного состояния в равновесное – это необратимые процессы. Например, выравнивание температуры в системе происходит в процессе теплообмена, который, как было отмечено выше, – необратим.

Тем не менее, имеется способ (по крайней мере, теоретический) перевести систему из одного состояния в другое обратимо. Для этого нужно лишь, чтобы каждое промежуточное состояние системы было



равновесным. Тогда ее, в принципе, одинаково возможно «сдвинуть» в любом «направлении».

Нетрудно заметить, что в приведенном выше примере с газом в цилиндре под поршнем нарушение равновесия будет тем значительнее, чем быстрее перемещается поршень. Поэтому, если вдвигать поршень очень медленно (в нашем случае со скоростью много меньшей скорости распространения волны давления, т.е. скорости звука в газе), то равновесие нарушается незначительно, и давление в разных точках будет мало отличаться от равновесного значения, отвечающего данному объему газа.

В пределе, при бесконечно медленном изменении состояния газа его термодинамические параметры будут в каждый момент времени иметь определенные значения. Следовательно, бесконечно медленный процесс окажется *состоящим из последовательности равновесных состояний*. Такой процесс называется *равновесным* или *квазистатическим*.

При изменении направления равновесного процесса (например, при замене сжатия газа расширением) система будет проходить через те же равновесные состояния, но в обратной последовательности. Поэтому *равновесные процессы являются обратимыми*.

### **Тепловые машины**

Второе начало термодинамики получило свое теоретическое обоснование в результате анализа работы тепловых машин. Рассмотрим поэтому принцип действия тепловой машины. Прежде всего, определим, что тепловой машиной называется устройство, способное преобразовывать переданное ему тепло в механическую работу. Говоря иначе, тепловая машина умеет превращать энергию хаотического движения молекул в энергию упорядоченного движения, т.е. в механическую энергию.

Тепловые машины можно разделить на два класса: тепловые машины однократного действия и циклические машины. Примером машины однократного действия служит пушка, превращающая тело от сгоревшего пороха в кинетическую энергию снаряда и пушки (без отдачи нельзя, импульс должен сохраняться).

Основные тепловые машины, которыми пользуется человечество – это паровые двигатели и двигатели внутреннего сгорания. Они

представляют собой циклические машины, в которых система периодически совершает работу, после чего возвращается в исходное состояние.

*Круговым процессом* или *циклом* называется такой процесс, при котором система, пройдя ряд состояний, возвращается в исходное.

### КПД тепловой машины

Давайте вновь вернемся к вопросу о возможности превращения всего подведенного к машине тепла в механическую работу. Предположим, что такой процесс возможен. Пусть наша гипотетическая тепловая машина, способная работать циклически, получает от выбранного тела некоторое количество тепла и за цикл полностью превращает его в работу. Проведем один цикл. После его завершения машина вернется в исходное состояние. Мы же, воспользовавшись совершенной ей работой, можем изменить механическую энергию какого-нибудь тела, например грузика на пружинке, заставив его колебаться. Пусть грузик, совершающий колебания, трется о другое тело, температура которого выше, чем температура тела, от которого машина получила тепло. Из-за трения колебания скоро затухнут, а их энергия превратится в тепло, нагрев второе тело. В итоге, единственным результатом данной последовательности процессов является передача тепла от менее нагретого тела более нагретому.

Мы только что показали, что существование устройства, полностью превращающего полученное тепло в механическую работу и не производящее в окружающем мире, кроме этого, никаких изменений, эквивалентно возможности самопроизвольной передачи тепла от холодных тел горячим, что противоречит второму началу термодинамики в формулировке Клаузиуса.

Поэтому второе начало термодинамики можно сформулировать и так: *«Невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения теплового резервуара»*. Эта формулировка принадлежит Уильяму Томсону (лорду Кельвину) (1824-1907).

Итак, мы выяснили, что все подведенное к тепловой машине тепло не может быть превращено в механическую работу. Т.е. *perpetuum mobile II* так же невозможен, как и *perpetuum mobile I*. Тогда нам осталось выяснить, какая часть подведенного к тепловой машине тепла может быть превращена в работу? Для этого можно использовать первое начало термодинамики.

Пусть рабочее тело тепловой машины подвержено циклическому процессу. Изобразим цикл на диаграмме в координатах  $P, V$  (рис. 4.1) (строго говоря, изображать на диаграмме линиями можно лишь равновесные процессы, для которых состояние определено в каждой точке).

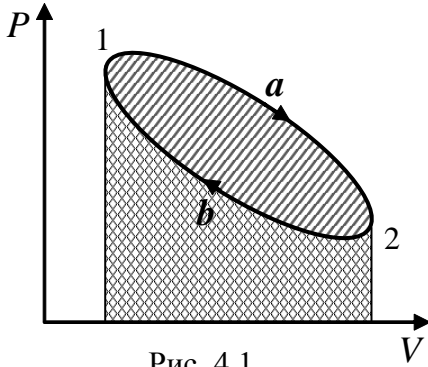


Рис. 4.1.

Разобьем цикл на два процесса: расширения  $1a2$  и сжатия  $2b1$ . В соответствии с определением (3.8), работа при изменении объема в координатах  $P, V$  определяется площадью под кривой процесса. Для участка  $1a2$ , соответствующего расширению, работа  $A_1$  положительна ( $dV > 0$ ). При сжатии работа определяется площадью под кривой  $2b1$ . Эта работа отрицательна ( $-A_2$ ) т.к.  $dV < 0$ . Полная совершаемая за цикл работа равна  $A = A_1 - A_2$ . Как видно из рисунка, работа, совершаемая за цикл равна площади, охватываемой кривой, описывающей цикл.

Чтобы работа за цикл была больше нуля, давление, а, следовательно, и температура в процессе расширения должна быть больше, чем при сжатии. Для этого рабочему веществу во время расширения нужно сообщать тепло ( $Q_1$ ), а в ходе сжатия – отнимать ( $-Q_2$ ).

Напишем уравнение первого начала для обеих частей цикла:

$$Q_1 = U_2 - U_1 + A_1, \quad -Q_2 = U_1 - U_2 - A_2.$$

Складывая эти уравнения, получим:

$$A = A_1 - A_2 = Q_1 - Q_2. \quad (4.1)$$

Коэффициентом полезного действия (КПД) тепловой машины называется отношение совершенной работы к полученному машиной количеству теплоты:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (4.2)$$

Очевидно, что КПД как раз и характеризует долю подведенного к тепловой машине тепла, которая может быть превращена в работу.

Хотелось бы, конечно, понять, каким требованиям должна удовлетворять тепловая машина, чтобы ее эффективность была максимальной. Эту задачу впервые решил французский инженер Николя Леонар Сади Карно (1796-1832) в своей единственной дошедшей до нас научной работе: «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу».

## Обратимые и необратимые тепловые машины

Пусть имеется две разные тепловые машины, получающие за цикл от общего нагревателя одинаковые количества теплоты  $Q_1$ . Предположим, что рабочий цикл первой машины состоит только из обратимых (равновесных) процессов. Такая идеальная машина называется *обратимой*. Если она совершает за цикл работу  $A$ , то, согласно (4.1), должна отдать охладителю (тоже общему для обеих машин) количество теплоты  $Q_2$ .

В цикл второй машины могут входить и необратимые процессы, т.е. она может быть *необратимой*. Предположим, что эта машина может совершать за цикл работу  $A^* > A$ , т.е. работать с КПД более высоким, чем у обратимой машины. Тогда, согласно (4.1), вторая машина должна отдавать за цикл охладителю количество теплоты  $Q_2^* < Q_2$ .

Запустим вторую машину. После завершения ее цикла будет совершена работа  $A^*$ . Распорядимся ей следующим образом: часть работы  $A$  используем для запуска первой машины в обратном направлении (она же обратима!). Она отнимет у охладителя тепло  $Q_2$  и за счет совершенной над ней работы вернет нагревателю тепло  $Q_1$ . Так как  $A^* > A$ , остаток  $A^* - A$ , используем «в личных целях».

Единственный результат работы такой составной машины: тепло  $Q_2 - Q_2^*$ , взятое у охладителя, полностью превращено в работу  $A^* - A$ , что противоречит формулировке Томсона для второго начала термодинамики.

Таким образом, КПД любой тепловой машины, получающей от нагревателя некоторое количество тепла, не может превышать КПД идеальной обратимой машины, получающей от нагревателя такое же количество тепла.

Очевидно, что, в силу приведенных рассуждений, КПД двух любых идеальных обратимых тепловых машин, получающих от нагревателя одинаковое количество тепла, должны быть одинаковыми. Рассмотрим одну из таких машин.

### Машина Карно

Рабочим веществом в машине Карно является идеальный газ. Рабочее вещество попеременно приводится в контакт с двумя тепловыми резервуарами – нагревателем с температурой  $T_1$  и охладителем с температурой  $T_2$ .

В начале процесса газ имеет температуру нагревателя  $T_1$ . Затем ему изотермически передается количество теплоты  $Q_1$ . При этом объем газа увеличивается от значения  $V_1$  до  $V_2$  (рис.4.2).

Затем рабочее тело отсоединяется от нагревателя и продолжает расширяться адиабатически до объема  $V_3$ , понижая при этом свою температуру до температуры холодильника  $T_2$ .

Далее газ приводится в контакт с охладителем и начинает изотермически сжиматься до объема  $V_4$ , отдавая количество теплоты  $Q_2$ .

Наконец, рабочее тело отсоединяется от охладителя и сжимается адиабатически до объема  $V_1$ , повышая при этом свою температуру до температуры нагревателя  $T_1$ .

Найдем КПД идеальной тепловой машины Карно. При адиабатическом расширении на участке 2-3 и адиабатическом сжатии на участке 4-1 теплообмен отсутствует.

При изотермическом процессе на участке 1-2 внутренняя энергия газа остается постоянной, поэтому количество теплоты  $Q_1$ , полученное газом от нагревателя равно работе  $A_{1,2}$ , которая определяется выражением (3.9):

$$Q_1 = A_{12} = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

На участке 3-4 при изотермическом сжатии теплота, отданная охладителю, равна работе внешних сил, сжимающих газ:

$$Q_2 = -A_{34} = \nu RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}.$$

Согласно (4.2), КПД цикла равен:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{\nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - \nu RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{\nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}.$$

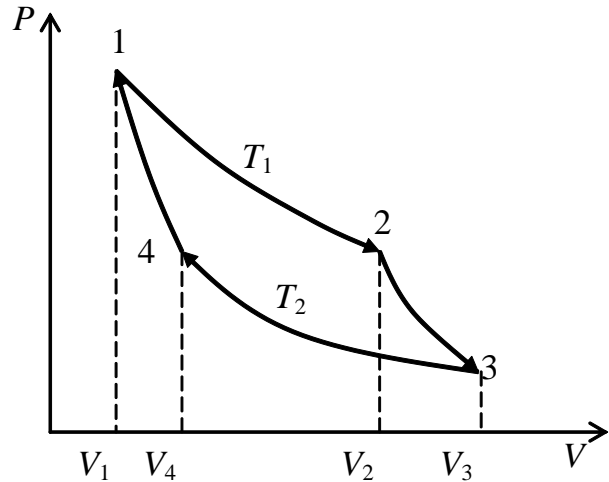


Рис. 4.2.

Состояния 2 и 3, также как 4 и 1, являются крайними точками соответствующих адиабат, заканчивающихся и начинающихся на изотермах. Поэтому, согласно (3.20):

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \quad \text{и} \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}.$$

Разделив первое из этих равенств на второе, получим условие замкнутости цикла:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}.$$

Подставив это равенство в выражение для КПД, получим:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (4.3)$$

Из последнего выражения видно, что КПД тепловой машины Карно зависит только от температур нагревателя и холодильника. Кроме того, из него следует, что КПД равен единице только в том случае, если температура холодильника равна абсолютному нулю.

Иногда невозможность равенства единице КПД цикла Карно (в силу второго начала в формулировке Томсона) объясняют, как недостижимость абсолютного нуля. Однако это не совсем так. Дело в том, что при  $T_2 = 0$  машина Карно принципиально не может работать из-за того, что ее цикл при таких условиях либо нельзя замкнуть, либо он вырождается в совокупность двух совпадающих адиабат и изотерм. Недостижимость же абсолютного нуля – это предмет третьего начала термодинамики.

### Холодильная машина

Обратный цикл тепловой машины, по сути, представляет собой *холодильный цикл*. Машину, работающую по такому циклу, называют *холодильной машиной* или в быту чаще *холодильником*.

Холодильная машина отнимает тепло у холодного тела и передает его горячему за счет совершения работы внешними силами.

Идеальная холодильная машина работает по обратному циклу Карно, отнимая у охлаждаемого тела количество тепла  $Q_2$  и передавая тепловому резервуару количество тепла  $Q_1$ . При этом внешние силы совершают над рабочим телом машины работу  $A$ .

Эффективность работы холодильника характеризуется *холодильным коэффициентом*, показывающим, какую долю от затраченной энергии (т.е. внешней работы, совершенной над машиной) составляет отнятое тепло. Например, для холодильной машины Карно:

$$\beta = \frac{Q_2}{A} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \quad (4.4)$$

Как видно из определения,  $\beta$  может быть как меньше, так и больше единицы.

### Тепловой насос

Устройство, работающее по холодильному циклу, может иметь еще одно предназначение. Если полезным эффектом является передача некоторого количества тепла  $Q_1$  нагреваемым телам (например, воздуху в помещении) за счет изъятия некоторого количества тепла  $Q_2$  у теплового резервуара (воздуха за окном) и совершения внешними силами работы  $A$  над машиной, то такое устройство называется *тепловым насосом*. Эффективность работы теплового насоса может быть определена *коэффициентом трансформации тепла*  $\beta^*$  как отношение переданного количества тепла к затраченной энергии (работе, совершенной над машиной). Например, для холодильной машины Карно:

$$\beta^* = \frac{Q_1}{A} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} = \frac{1}{\eta}. \quad (4.5)$$

Как видно из определения,  $\beta^*$  является величиной обратной КПД, поэтому он всегда больше единицы.

Иногда, особенно люди далекие от физики, говорят, что тепловой насос производит тепла больше, чем затрачивает энергии. Мы-то с вами понимаем, что это неправда. Он производит тепла не больше затраченной энергии, но вдобавок, будучи обратной тепловой машиной, *перекачивает* от охладителя нагревателю некоторое дополнительное количество тепла.

### **Термодинамическая температура**

Поскольку температура не является непосредственно измеряемой величиной, то ее значение определяют по температурному изменению какого-либо удобного для измерения физического свойства термометрического тела (термометра). При этом используется тот факт, что два тела с разными температурами, приведенные в тепловой контакт, через некоторое время приходят в тепловое равновесие. По сути, температура и есть характеристика этого равновесия (лат. *temperatura* – надлежащее смешение, нормальное состояние).

В 1848 году У. Томсон (лорд Кельвин) поставил вопрос о необходимости разработки принципа измерения температуры, результаты которого не зависели бы от природы термометрического тела. Исследование этого вопроса привели его к идее измерения абсолютной температуры с использованием идеальной машины Карно, эффективность работы которой не зависит от природы рабочего вещества.

КПД идеального цикла Карно можно представить двумя способами, с одной стороны, как КПД любой тепловой машины, он определяется выражением (4.2), с другой – выражением (4.3):

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Разделив правую часть на  $Q_1$ , а левую на  $T_1$  и, преобразовав, получим

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1}{Q_2}. \quad (4.6)$$

Далее можно предложить такую процедуру. Некоторое стандартное тело в определенном состоянии (например, вода, кипящая при атмосферном давлении) выбирается в качестве нагревателя. Другое стандартное тело (например, лед, тающий при атмосферном давлении) выбирается в качестве холодильника. Разность температур  $T_1 - T_2$  (сами температуры пока неизвестны) делятся на произвольное число частей (скажем, на сто частей), чем устанавливается значение градуса (лат. *gradus* – деление, шаг, ступень):

$$T_1 - T_2 = 100^\circ. \quad (4.7)$$

Имеем два уравнения (4.6) и (4.7), позволяющие определить температуры *реперных* (фр. *repère* – исходная точка) точек  $T_1$  и  $T_2$ .

Если теперь взять некое тело при неизвестной температуре  $T$  и использовать его в качестве нагревателя при прежнем холодильнике (температура  $T_2$ ), то, проведя цикл Карно и измеряя  $Q_1^*$  и  $Q_2^*$ , можно

записать  $\frac{T}{T_2} = \frac{Q_1^*}{Q_2^*}$ . Откуда находится искомая температура  $T$ :

$$T = T_2 \frac{Q_1^*}{Q_2^*}. \quad (4.8)$$

Машина Карно позволяет лишь принципиально построить температурную шкалу. Для практических измерений температуры она непригодна.



## Практические температурные шкалы

В настоящее время в мире практически используются, в основном, три температурных шкалы: шкала Цельсия, шкала Фаренгейта и абсолютная термодинамическая шкала (шкала Кельвина).

**Шкала Цельсия** названа в честь шведского астронома, геолога и метеоролога Андерса Цельсия (1701-1744), предложившего в 1742 году новую шкалу для измерения температуры. Изначально за ноль по шкале принималась температура кипения воды при стандартном атмосферном давлении, а за  $100^{\circ}$  – температура плавления льда (поэтому шкалу иногда называют *стоградусной*). Лишь позднее современник Цельсия, Карл Линней (1707-1778), шведский врач и натуралист, «перевернул» эту шкалу.

Первоначальное определение градуса Цельсия зависело от определения стандартного атмосферного давления, потому что и температура кипения воды и температура таяния льда зависят от давления. Это не очень удобно для стандартизации единицы измерения. Поэтому после принятия в системе единиц СИ кельвина, в качестве основной единицы температуры, определение градуса Цельсия было пересмотрено.

Согласно современному определению, градус Цельсия точно равен одному кельвину, а ноль шкалы Цельсия установлен таким образом, что температура тройной точки воды равна  $0,01^{\circ}\text{C}$ . В итоге, шкалы Цельсия и Кельвина сдвинуты на 273,15:

$$t^{\circ}\text{C} = T \text{ К} - 273,15. \quad (4.9)$$

**Шкала Фаренгейта** долгое время была основной в англоговорящих странах, но во второй половине XX века она была практически полностью вытеснена шкалой Цельсия. Только на Ямайке, в США и Белизе шкала Фаренгейта до сих пор широко используется в бытовых целях.

Шкала названа в честь предложившего ее в 1724 году польского ученого немецкого происхождения Габриеля Фаренгейта (1686-1736). Ноль на этой шкале определялся по температуре замерзания смеси воды, льда и нашатыря (около  $-18^{\circ}\text{C}$ ), а за  $100^{\circ}\text{F}$  была принята температура человеческого тела (по одной из версий за 100 градусов температурной шкалы Фаренгейт принял температуру тела своей жены, которая в момент измерения температуры была больна лихорадкой).

В настоящее время в качестве реперных точек шкалы Фаренгейта приняты: точка таяния льда, равна  $+32^{\circ}\text{F}$ , и точка кипения воды (при нормальном атмосферном давлении), равная  $+212^{\circ}\text{F}$ . Один градус Фаренгейта установлен равным  $1/180$  разности этих температур (н.е.  $1^{\circ}\text{C} = 1 \text{ K} = 9/5^{\circ}\text{F}$ ). Поэтому:

$$t^{\circ}\text{C} = \frac{5}{9} t^{\circ}\text{F} - 32 \quad (4.10)$$

Любопытно отметить, что температура  $-40^{\circ}\text{F}$  точно соответствует температуре  $-40^{\circ}\text{C}$ .

У шкалы Фаренгейта существует и абсолютная модификация – *шкала Ранкина*. Она начинается при температуре абсолютного нуля, точка замерзания воды соответствует  $491,67^{\circ}\text{Ra}$ , а точка кипения воды  $671,67^{\circ}\text{Ra}$ . Поэтому

$$T^{\circ}\text{Ra} = t^{\circ}\text{F} + 459,67.$$

*Абсолютная шкала температуры* называется так, потому что ее первая реперная точка – абсолютный ноль, то есть наиболее низкая возможная температура, при которой в принципе невозможно извлечь из вещества тепловую энергию. Понятие абсолютной температуры было введено Томсоном (Кельвином), в связи с чем абсолютную шкалу называют шкалой Кельвина или термодинамической температурной шкалой. Единица абсолютной температуры – кельвин (К). Абсолютный ноль определен как 0 К, что равно  $-273,15^{\circ}\text{C}$  (точно).

Масштаб шкалы Кельвина привязан к тройной точке воды ( $273,16 \text{ K}$ ), при этом от нее зависит постоянная Больцмана. Сейчас рассматривается возможность перехода к новому определению кельвина и фиксации постоянной Больцмана, вместо привязки к температуре тройной точки.

Итак, мы рассмотрели ряд вопросов, относящихся ко второму началу термодинамики. Его основная идея заключается в том, что существует некоторое естественное направление самопроизвольного протекания всех процессов. В мире, хотя он и описывается обратимыми физическими законами, присутствует необратимость. Наша следующая лекция как раз и будет посвящена более глубокому анализу проблемы необратимости мира.

## Лекция 5

- Мера необратимости.
- Мера хаоса.
- Смертна ли Вселенная?

## Энтропия

### Введение

Вы, видимо, уже заметили, что все самые важные физические законы можно записать в виде формулы. Иначе говоря, существуют аналитические выражения физических законов, определяющие количественные связи между некоторыми параметрами. Например, первое начало термодинамики выражается вполне понятной формулой (3.6) или (3.5). Со вторым началом все обстоит не так. Мы всю предыдущую лекцию говорили именно о нем, но ничего похожего на формулу, выражающую его суть, так и не получили. Нам удалось записать только формулировки, запрещающие некоторые процессы или работу определенных устройств.

Проблема в том, что у нас просто до сих пор не было подходящей физической величины, способной дать количественную характеристику необратимости. Как и сама необратимость, такая величина достаточно сложна для непосредственного восприятия, но теперь у нас есть средства для ее выражения. Эта величина называется *энтропией*. Попробуем понять, что это такое.

### Неравенство Клаузиуса

Понятие энтропии было введено Клаузиусом в 1865 году (в прошлой лекции мы упоминали его, как автора одной из формулировок второго начала).

Перепишем выражение (4.6) для КПД цикла Карно в виде:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (5.1)$$

Отношение  $\frac{Q}{T}$  Клаузиус назвал *приведенной теплотой*. Он обратил внимание на то, что соотношение (5.1) похоже на закон сохранения.

Величина приведенной теплоты  $\frac{Q_1}{T_1}$ , «отобранной» рабочим телом у

нагревателя, равна величине приведенной теплоты  $\frac{Q_2}{T_2}$ , переданной холодильнику. Если считать теплоту, отданную системой, отрицательной (т.е. считать  $Q$  алгебраической величиной), то выражение (5.1) примет вид:  $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$ . Т.е. алгебраическая сумма приведенных теплот, переданных обратимой тепловой машине, равна нулю.

Далее Клаузиус обобщает полученный результат на произвольные обратимые циклы. Для этого он предлагает произвольный обратимый цикл разбить бесконечно близкими изотермами и адиабатами на элементарные циклы Карно. Для каждого из элементарных циклов справедливо равенство  $\frac{dQ}{T} = 0$ . С учетом этого, для произвольного обратимого цикла, имеем:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0. \quad (5.2)$$

Математически выражение (5.2) означает, что существует некоторая функция, изменение которой определяется параметрами начала и конца процесса или цикла и не зависит от способа перехода системы из одного состояния в другое. Таким образом, эта функция является функцией состояния термодинамической системы. Клаузиус предлагает использовать эту функцию для характеристики тепловых процессов. Полный дифференциал этой функции равен:

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (5.3)$$

Клаузиус назвал функцию  $S$  *энтропией*. Слово *trope* в переводе с греческого – превращение. Клаузиус добавил к этому слову еще две начальные буквы «эн», чтобы слово «энтропия» стало подобным слову «энергия». Сам он пишет об этом так: «Обе величины, названные этими словами, настолько близки друг к другу по их физической значимости, что известное сходство в названиях кажется мне целесообразным».

Иначе обстоит дело, если цикл, по которому работает тепловая машина, является необратимым. КПД реальной тепловой машины всегда меньше КПД машины Карно:  $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ .

После преобразования этого неравенства получим:  $\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < 0$ ,  
или, вновь считая  $Q$  алгебраической величиной ( $Q_2 < 0$ ):

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0. \quad (5.4)$$

Выражение (5.2) означает, что приведенная теплота, переданная охладителю, больше, чем соответствующая величина, полученная от нагревателя. Этот факт легко понять, вспомнив, что работа, полученная в необратимом цикле, меньше работы, полученной в обратимом цикле. Поэтому, согласно (4.1), при той же температуре, охладителю отдается больше тепла, чем в обратимом цикле.

Вычислим изменение энтропии при обратимых и необратимых процессах. Первое сделать очень просто. В силу определений (5.2) и (5.3), при переходе системы из состояния А в состояние В:

$$\int_{AB} \frac{dQ}{T} = \int_{AB} dS = S_B - S_A. \quad (5.5)$$

Это выражение часто называют *равенством Клаузиуса*.



Рис. 5.1.

Для нахождения изменения энтропии при необратимом процессе рассмотрим гипотетический необратимый цикл А1В2А (рис. 5.1). Причем необратимость цикла обусловлена участком А1В, который на рисунке изображен пунктиром (т.к. необратимый процесс не может быть представлен линией на диаграмме). Участок В2А будем считать обратимым процессом.

Согласно свойствам интегралов и неравенству (5.4):

$$\oint_{A1B2A} \frac{dQ}{T} = \int_{A1B} \frac{dQ}{T} + \int_{B2A} \frac{dQ}{T} < 0.$$

Для обратимого процесса В2А, согласно (5.5), можно записать:

$$\int_{B2A} \frac{dQ}{T} = S_A - S_B.$$

Подставив последнее выражение в предыдущее, получим знаменитое неравенство Клаузиуса, для неравновесных процессов:

$$\int_{AB} \frac{dQ}{T} < S_B - S_A. \quad (5.6)$$

## **Энтропия, как мера необратимости процессов**

Выражения (5.5) и (5.6) можно объединить в одно:

$$\Delta S = S_B - S_A \geq \int_{AB} \frac{dQ}{T}, \quad (5.7)$$

где знак равенства относится к равновесным, а неравенства – к неравновесным процессам.

Последнее выражение можно толковать так. Если системе в процессе теплопередачи (в нашем случае – рабочему телу тепловой машины) передается приведенное тепло, то для обратимых процессов изменение энтропии системы точно равно количеству переданного приведенного тепла. Для необратимых же процессов изменение энтропии превышает количество переданного приведенного тепла. Т.е. в необратимых процессах происходит как бы дополнительное производство энтропии.

Это и есть отличие обратимых процессов от необратимых. Если все процессы в системе обратимы, то энтропия лишь «перетекает» от одних тел системы к другим, не изменяя значения энтропии системы, как целого. В необратимых процессах производится дополнительная энтропия, причем ее прирост и есть количественная мера необратимости процессов в системе.

Заметим, что выражение (5.7) записано только для одного тела – рабочего тела тепловой машины. Оно не учитывает изменения энтропии тепловых резервуаров, с которыми осуществляется теплообмен. Если система (в нашем случае – одно тело) может обмениваться с окружающими телами энергией и/или веществом, она называется *открытой*.

Системы, которые не могут обмениваться с внешней средой веществом, называются *закрытыми*. Системы, которые не могут обмениваться с внешней средой ни энергией, ни веществом, называются *изолированными*.

Для изолированных систем  $\delta Q = 0$  и выражение (5.7) принимает следующий вид:

$$\Delta S \geq 0. \quad (5.7)$$

Это и есть аналитическая форма второго начала термодинамики: *в изолированной системе энтропия не уменьшается*.

Возрастание энтропии при необратимых процессах является обязательным законом лишь для изолированных систем. Если система не изолированная, то возможно и понижение ее энтропии ( $\delta Q < 0$ ).

Аналитическая форма записи второго начала термодинамики позволяет предсказывать направление самопроизвольного протекания процессов между двумя состояниями, рассчитав значения энтропий обоих состояний: самопроизвольно будет протекать процесс с увеличением энтропии.

### Третье начало термодинамики

Чтобы рассчитать значение энтропии какого-то состояния, достаточно знать энтропию начального состояния и воспользоваться формулой (5.5), взяв интеграл по какому-нибудь подходящему обратимому процессу (напомним, что энтропия – функция состояния, поэтому ее изменение не зависит от вида процесса).

В принципе, для расчетов достаточно знать лишь изменение энтропии, поэтому знание ее абсолютных значений не требуется. Ситуация с энтропией в некотором смысле аналогична ситуации с потенциальной энергией – начало отсчета можно выбирать произвольно. Тем не менее, для потенциальной энергии вполне разумно выбирать нулевое значение в таком состоянии, когда тела не взаимодействуют. Можно ли выбрать подобную точку отсчета для энтропии?

Ответ на этот вопрос дает *третье начало термодинамики*.

Немецкий физико-химик Вальтер Фридрих Герман Нернст (1864-1941) в 1906 году доказал теорему, согласно которой, энтропия любой системы стремится к конечному пределу, не зависящему ни от каких параметров системы, при стремлении температуры к абсолютному нулю.

В 1911 году немецкий физик Макс Карл Эрнст Людвиг Планк (1858-1947) сформулировал третье начало термодинамики как условие обращения в нуль энтропии всех тел при стремлении температуры к абсолютному нулю:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0. \quad (5.8)$$

Отметим, что третье начало термодинамики, как и первые два, является результатом обобщения значительного количества экспериментальных данных.

### Энтропия и равновесие

Как мы выяснили, энтропия – мера необратимости. Но необратимые процессы возникают при нарушении термодинамического равновесия. Эти процессы стремятся вернуть систему в состояние равновесия, повышая при этом ее энтропию. Что же происходит с

энтропией при достижении равновесия? Ответ очевиден: энтропия достигает максимального для данных условий значения. Равновесное состояние системы соответствует максимальному значению ее энтропии.

### Изоэнтропический процесс

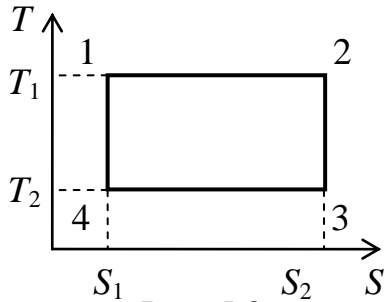


Рис. 5.2.

Нетрудно заметить, что адиабатический процесс протекает без изменения энтропии:  $\delta Q = 0$ , значит  $\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = 0$ . Поэтому его можно считать изоэнтропическим. Так что адиабатический процесс – тоже входит в число изопроцессов, но не так очевидно. Например, цикл Карно в координатах  $T, S$  выглядит совсем просто (рис. 5.2), а площадь под кривой в этих координатах равна переданному системе количеству теплоты:  $Q = \int T dS$ .

Кстати, если в цикле Карно  $T_2 = 0$ , то, согласно (5.8),  $S_1 = 0$ . Но тогда изоэнтропический процесс 4-1 – невозможен, т.к. при  $T_1 \neq 0$ ,  $S_1 \neq 0$ . Поэтому одним из следствий третьего начала термодинамики является невозможность охлаждения тела до абсолютного нуля температуры (*принцип недостижимости абсолютного нуля*).

### Статистический смысл энтропии

Итак, мы более-менее вникли в термодинамическую сущность понятия энтропии. Конечно, она не столь очевидна, потому что в отличие от температуры или давления энтропию не «ощутишь кожей». Но есть еще более глубокая физическая сущность у всех перечисленных величин – их молекулярно-кинетический (или статистический) смысл. Температура, как выяснилось, есть мера средней кинетической энергии молекул, а давление газа пропорционально плотности поступательной кинетической энергии молекул и является следствием ударов молекул о стенки сосуда.

В чем же состоит молекулярный смысл энтропии? Это мы и попытаемся выяснить прямо сейчас.

### Термодинамическая вероятность

Введем несколько новых и достаточно очевидных понятий. Будем теперь называть состояние системы, заданное с помощью термодинамических параметров, *макросостоянием* системы. Тем самым



мы будем отличать его от состояния, характеризуемого состоянием каждой входящей в систему молекулы и потому называемого *микросостоянием*.

Так как молекулы макроскопически неразличимы, то их перестановка, отвечающая различным микросостояниям, определяет одно и то же макросостояние. Таким образом, имеется огромное число микросостояний, соответствующих одному и тому же макросостоянию. Это число называется *термодинамической вероятностью* или *статистическим весом* макросостояния. Обозначим его  $\Omega$ .

Рассмотрим простой пример. Пусть имеется «совсем небольшой» изолированный сосуд, в котором находятся всего четыре молекулы при постоянной температуре  $T$  (рис. 5.3). Предположим, что у нас есть возможность измерять давление отдельно в левой ( $P_1$ ) или правой ( $P_2$ ) половинах сосуда. Разумеется, что при равновесии эти давления одинаковы и, в соответствии с (1.11), равны

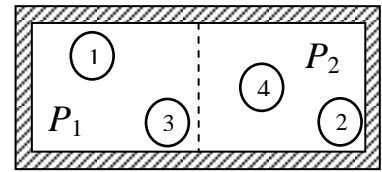


Рис. 5.3.

$P_1 = P_2 = P_0 = \frac{4}{V}kT$ . В этом случае в левой и правой половинах находится по 2 молекулы. Обозначим такое макросостояние  $\{2,2\}$ .

Будем считать, что при нарушении равновесия в сосуде, как целом, для левой и правой его половин, все равно можно ввести понятие равновесного давления. Например, если слева находится 1 молекула, а справа 3 (обозначим такое макросостояние состоянием  $\{1,3\}$ ), то  $P_1 = \frac{1}{2}P_0$ , а  $P_2 = \frac{3}{2}P_0$ . Если слева молекул нет, а справа 4 (обозначим такое макросостояние состоянием  $\{0,4\}$ ), то  $P_1 = 0$ , а  $P_2 = 2P_0$ .

Нетрудно сосчитать все возможные макросостояния:  $\{0,4\}$ ,  $\{1,3\}$ ,  $\{2,2\}$ ,  $\{3,1\}$ ,  $\{4,0\}$  – всего пять.

Микросостояний больше, сосчитаем их (определив заодно и статистический вес каждого из макросостояний):

$$\{0,4\} = \{[_{\cdot},1234]\}, \quad \Omega_{\{0,4\}}=1;$$

$$\{1,3\} = \{[1,234] \vee [2,134] \vee [3,124] \vee [4,123]\}, \quad \Omega_{\{1,3\}}=4;$$

$$\{2,2\} = \{[12,34] \vee [13,24] \vee [14,23] \vee [23,14] \vee [24,13] \vee [34,12]\}, \quad \Omega_{\{2,2\}}=6;$$

$$\{3,1\} \text{ – это } \{1,3\} \text{ «наоборот»}, \text{ значит: } \Omega_{\{3,1\}}=4;$$

$$\{4,0\} \text{ – это } \{0,4\} \text{ «наоборот»}, \text{ значит: } \Omega_{\{4,0\}}=1.$$

Мы учли, что для каждой молекулы возможны всего два состояния: быть в левой или правой половинах. Всего микросостояний  $1+4+6+4+1=16$ .

Можно заметить, что  $16=2^4$ , т.е. число микросостояний в этом случае «два в степени число молекул» (это потому, что для каждой молекулы возможны всего два состояния).

Самый важный для нас вывод заключается в том, что максимальная термодинамическая вероятность (статистический вес) соответствует равновесному макросостоянию. Кроме того, чем больше макросостояние отклоняется от равновесия, тем меньшим становится его статистический вес.

В статистической термодинамике постулируется, что все различные микросостояния – равновероятны. Поэтому макросостояния с большим статистическим весом будут наблюдаться с большей вероятностью. Например, если мы будем «наблюдать» за описанной выше системой в течение, скажем, 16 секунд, то лишь 1 секунду составит полное время, которое соответствует состоянию, в котором все молекулы собрались в левой половине. Вероятность такого со-

бытия:  $p = \frac{\Omega_{\{4,0\}}}{\sum_{i=0..4, j=4-i} \Omega_{\{i,j\}}} = \frac{1}{16}$ . Большую же часть времени молекулы

проведут в состоянии равновесия или близком к нему.

Можно сказать иначе. Если в начальный момент сосуд разделен перегородкой пополам, и все молекулы находятся слева, то после удаления перегородки, наиболее вероятным состоянием будет то, в котором все молекулы равномерно распределены по всему сосуду.

Надеемся, что от вас не ускользнул факт аналогичного поведения термодинамической вероятности и энтропии: и та и другая достигают максимального значения в состоянии равновесия.

### Формула Больцмана

В 1877 году австрийский физик-теоретик Людвиг Больцман (1844-1906) установил связь между энтропией и термодинамической вероятностью. Мы попытаемся понять суть его рассуждений.

Вернемся к проблеме расширения газа в пустоту (см. лекцию 3, рис. 3.3 и пояснения к нему). Пусть газ идеальный. Тогда его температура после расширения осталась прежней. Теплообмен с окру-

жающей средой отсутствует, значит  $\int \frac{\delta Q}{T} = 0$ . Но процесс расширения – необратим, значит, энтропия газа должна увеличиться. Причем изменение энтропии связано только с необратимостью процесса.

Чтобы найти изменение энтропии, подберем, как уже говорилось выше, подходящий обратимый процесс, переводящий газ из состояния 1 в состояние 2 (рис. 3.3,  $T_2 = T_1 = T$ ). Например, вставим вместо перегородки поршень и будем «подпирать» его справа, уравнивая давление газа. Приведем газ в контакт с резервуаром тепла при температуре  $T$  и позволим ему изотермически расширяться до объема  $V_2 = 2 V_1$ . При изотермическом процессе внутренняя энергия газа останется постоянной, поэтому количество теплоты  $Q$ , полученное газом от нагревателя равно работе  $A$ , определяемой выражением (3.9):

$$Q = A = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu RT \ln 2.$$

Используя соотношения  $N = \nu N_A$  и  $R = k N_A$ , перепишем последнее выражение так:

$$Q = NkT \ln 2 = kT \ln 2^N.$$

Приведенная теплота, переданная газу в этом процессе точно равна изменению его энтропии:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = k \ln 2^N. \quad (5.9)$$

Точно такое же увеличение энтропии произойдет и в необратимом процессе расширения газа.

Попробуем описать изменение энтропии на основе теории вероятностей. Найдем вероятность того, что газ самопроизвольно вновь соберется в левой половине сосуда. Вы можете возразить в манере Козьмы Пруткова: «Этого не может быть, потому что этого не может быть никогда». Однако теоретически мы можем исследовать любое явление, даже такое, которое кажется абсурдным.

Пусть газ состоит из одной молекулы. Вероятность того, что эта молекула окажется в левой половине сосуда равна  $1/2$ . Если газ состоит из двух молекул, то для них вероятность одновременно оказаться в левой половине сосуда, равна произведению вероятностей, т.е.  $1/2^2$ . Если же в объеме находится  $N$  молекул, то, последова-

тельно рассуждая аналогичным образом, мы получим вероятность того, что все они соберутся левой половине сосуда:  $p = 1/2^N$ .

Оценим эту вероятность. Пусть в сосуде находился один моль газа. Как известно, в одном моле находится  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$  молекул, таким образом, вероятность того, что все молекулы самопроизвольно соберутся в одной половине объема, равна  $\frac{1}{2^N} = \frac{1}{2^{6,022 \cdot 10^{23}}}$ .

Таким образом, мы видим, что газ может самопроизвольно сжаться, но вероятность этого чрезвычайно мала (однако если уменьшить число молекул до четырех, то событие становится вполне «наблюдаемым», его вероятность  $1/16$ ).

Величина  $1/p$ , показывающая во сколько раз молекулам вероятнее распределиться по всему предоставленному объему, чем находиться в левой половине сосуда, по сути, определяет термодинамическую вероятность равновесного состояния  $\Omega = 1/p = 2^N$ . Подставив это равенство в выражение (5.9), мы придем к знаменитой формуле Больцмана:

$$S = k \ln \Omega. \quad (5.10)$$

*Энтропия системы пропорциональна логарифму вероятности состояния.* В полученном выражении учтено, что статистический вес начального состояния, когда все молекулы находятся в левой половине сосуда, равен 1 ( $\Omega_0 = 1$ ,  $\ln 1 = 0$ ,  $S_0 = 0$ ,  $\Delta S = S - S_0 = S$ ).

В замкнутых системах самопроизвольные процессы протекают в одну сторону в сторону возрастания энтропии. Формула Больцмана позволяет объяснить молекулярную причину возрастания энтропии.

*Возрастание энтропии означает переход системы из менее вероятных в более вероятные состояния.*

При вероятностном рассмотрении энтропия выступает как мера беспорядка в системе. Закон возрастания энтропии в замкнутых системах есть закон увеличения хаоса в этих системах.

Когда молоток ударяет по наковальне, то упорядоченная составляющая движения молекул, связанная с его поступательным движением как целого, переходит в неупорядоченное тепловое движение молекул наковальни и молота.

Количество энергии в замкнутой системе с течением времени не изменяется. Однако изменяется качество энергии. В частности, уменьшается способность совершить полезную работу. Возрастание

энтропии в изолированной системе есть, по сути дела, постепенное разрушение порядка в системе, и, как следствие, ее деградация. Как выразился французский ученый Леон Николя Бриллюэн (1889-1969), *«второе начало говорит о смерти вследствие изоляции»*.

Уменьшить беспорядок (повысить ее энтропию) можно только открыв систему для внешних (упорядочивающих) воздействий. Мы уже говорили, что в открытых системах энтропия может возрастать.

Когда преподаватель учит студентов, он понижает их энтропию, наводя порядок в их головах. К сожалению, сам преподаватель зачастую подвергается разупорядочивающим факторам со стороны неуспевающих студентов, которые оказывают отрицательное влияние на его здоровье.

### ***Гипотеза о тепловой смерти Вселенной***

По определению Вселенная (все существующее) – изолированная термодинамическая система, имеющая, согласно первому началу термодинамики определенную постоянную энергию. Все протекающие во вселенной процессы должны вести к росту ее энтропии, т.е., в конечном счете, к деградации энергии в тепловую форму при постоянной температуре всей Вселенной. Наступит состояние, которое Клаузиус назвал *«тепловой смертью Вселенной»*. Успехи термодинамики в описании различных явлений лишь подтверждают мрачные прогнозы Клаузиуса.

Современная точка зрения по этому вопросу примерно такова. Второе начало термодинамики, и закон возрастания энтропии получены путем обобщения фактов, относящихся к ограниченным системам. Распространение их на всю Вселенную есть экстраполяция, для которой нет оснований.

Возьмем, к примеру, такие объекты Вселенной, как черные дыры, вопрос о существовании которых настолько не подлежит сомнению, что стал причиной паники по поводу их возможного возникновения в Большом адронном коллайдере. Теоретически эти объекты настолько бесструктурны, что вопрос об их энтропии вызывает сомнение. Но в большой черной дыре могут исчезать целые звездные системы, вместе со всей содержащейся в них энтропией. Правда, английский физик-теоретик Стивен Хоукинг совсем недавно сделал предположение, согласно которому, черные дыры не вечны, они могут испаряться, возвращая во Вселенную энтропию и энергию.

Вопрос о смертности Вселенной очень сложен. Он, конечно же, связан и с проблемой ее рождения, о котором тоже мало что известно достоверно. Как и почему из ничего возникло все? Откуда взялась энергия? Возможно, эксперименты в области физики высоких энергий в не очень отдаленном будущем позволят по-новому взглянуть на эти проблемы.

### **Границы применимости второго начала термодинамики**

Диктуемое вторым началом термодинамики направление развития процессов не являются категорическими. Это есть лишь наиболее вероятное направление. Нарушения второго начала в принципе допустимы. Однако мы не наблюдаем их потому, что они маловероятны.

Отклонение состояния системы от равновесного называется *флуктуацией* (лат. *fluctuatio* – колебание). Возвращаясь к примеру с четырьмя молекулами в ящике, можем еще раз отметить, что вероятность флуктуации уменьшается с ростом величины отклонения. Статистический анализ показывает, что вероятность флуктуации обратно пропорциональна квадратному корню из величины отклонения:

$$p(\Delta N) \sim \frac{1}{\sqrt{\Delta N}}. \quad (5.11)$$

Если в явлении участвует небольшое число молекул, то нетрудно наблюдать различного рода флуктуации, свидетельствующие о нарушении второго начала.

Например, флуктуации плотности воздуха в объемах сравнимых с длиной волны видимого света обуславливают голубой цвет неба (см. Часть 2, лекция 13).

Броуновская частица, вследствие малости своих размеров, совершает скачки из-за нескомпенсированности ударов молекул с разных сторон. Совершая скачок, частица демонстрирует самопроизвольное превращение тепловой энергии в кинетическую.

Тепловые движения электронов в проводнике приводят к возникновению флуктуационных токов, которые являются принципиально неустранимым источником шума в каналах связи и определяют предел чувствительности измерительных приборов.

Кстати, Больцман считал, что неравновесное состояние Вселенной, в котором она сейчас находится, есть гигантская флуктуация.

## **Синергетика**

Говоря о границах применимости второго начала термодинамики, нельзя не вспомнить и о современной неравновесной термодинамике. Согласно ее выводам, в сильно неравновесных открытых системах, при определенных условиях, порядок может самопроизвольно рождаться из хаоса. Это явление называется *самоорганизацией* материи – укрупнение флуктуаций с последующим переходом к новому равновесию.

Оказалось, что процессы самоорганизации происходят в открытых неравновесных системах на всех уровнях материи: от молекулярных систем – до социальных структур. Поэтому для описания таких процессов было разработано новое направление – *синергетика* (греч. *syn* – со- и *ergon* – деятельность), описывающее общие закономерности процессов самоорганизации или *эволюции* материи.

## **Энтропия и информация**

Увеличение энтропии соответствует переходу системы из более упорядоченных в менее упорядоченные состояния. Такой переход сопровождается уменьшением информации, содержащейся в структуре системы. Беспорядок, неопределенность можно рассматривать, как недостачу информации. В свою очередь, информация есть не что иное, как уменьшение неопределенности.

Все это говорит о существовании связи между информацией и энтропией. Впервые понятия энтропии и информации в 1948 году связал американский инженер Клод Элвуд Шеннон (1916-2001).

Информационная энтропия, определенная Шенноном, является по существу разницей между информацией, содержащейся в некотором сообщении, и той частью информации, которая точно известна (или хорошо предсказуема) в сообщении. Для бинарных последовательностей (для сообщений состоящих только, например, из нулей и единиц) выражение для информационной энтропии Шеннона выглядит следующим образом:

$$H = - \sum_i p_i \log_2 p_i,$$

где  $p_i$  – вероятность  $i$ -го состояния.

Интересно отметить, что среди инженеров есть всего двое, создавших физические теории – Карно и Шеннон. Интересно также, что обе теории имеют отношение ко второму началу термодинамики.

## Лекция 6

- *Удаляемся от равновесия!*
- *Диффузия, вязкость и теплопроводность – почти одно и то же.*
- *Ближний порядок.*

## Явления переноса

### Введение

Для термодинамики, с которой мы знакомимся на протяжении трех последних лекций, состояние равновесия является основой анализа системы. Как мы уже отмечали, при отклонении параметров системы от равновесных значений возникают релаксационные процессы, стремящиеся привести систему к равновесию. Эти процессы изучаются в рамках неравновесной термодинамики. Классическая неравновесная термодинамика основана на представлении о *локальном равновесии*, т.е. термодинамическом равновесии в данной точке пространства (точка определяется в том же смысле, что и в гидродинамике, как, например, в Части 2, лекция 13). Такой подход требует хорошего знания математического аппарата, связанного с теорией поля. В настоящее время развиваются варианты *сильно неравновесной термодинамики*, для которой даже локальное равновесие является плохим приближением.

Мы остановимся лишь на описании некоторых неравновесных процессов при условии небольших отклонений от равновесия. Наука, изучающая такие процессы, называется *физической кинетикой*.

В этой лекции мы проанализируем несколько разных, на первый взгляд, явлений, которые математически описываются практически одинаково. Все эти явления можно рассматривать как перенос некоторой физической величины из одной области пространства в другую. Поэтому они получили название *явлений переноса*.

Сначала займемся выяснением общности таких явлений как диффузия, вязкость и теплопроводность для газов, близких к идеальности. Затем посмотрим, как меняются эти свойства при переходе к конденсированным средам.

С точки зрения молекулярно-кинетической теории, основной причиной явлений переноса в газе является тепловое хаотическое движение молекул. Скорости молекул газа при комнатных температурах очень велики, порядка сотен метров в секунду (см. формулы



(2.15)-(2.17)). Поэтому, казалось бы, все процессы, связанные с перемешиванием газов, должны совершаться очень быстро. Однако опыт показывает, например, что аромат духов, открытых в комнате, распространяется по ней не мгновенно, а в течение нескольких минут (особенно при отсутствии сквозняков).

Это противоречие объясняется тем, что любая выделенная молекула, движущаяся в газе среди других молекул, постоянно сталкивается с ними и изменяет направление своего движения. Ее траектория очень извилиста. Поэтому, перемещаясь между двумя близкими точками, молекула проходит очень большой путь.

### Средняя длина свободного пробега

Расстояние, которое молекула проходит между столкновениями, называется *длиной свободного пробега*. Из-за хаотичности движения это расстояние постоянно меняется. Поэтому разумно ввести понятие средней длины свободного пробега молекул  $\langle \lambda \rangle$ . Оценим его.

При столкновениях молекулы подходят друг к другу на некоторое минимальное расстояние  $d$ , называемое *эффективным диаметром* молекулы. Как видно из рис. 1.1 (см. лекцию 1), это расстояние немного зависит от энергии молекул (т.е. от температуры), но мы пока будем считать его постоянным.

За одну секунду молекула проходит путь равный средней скорости молекул  $\langle v \rangle$ . Если среднее число столкновений испытываемых молекулой за одну секунду равно  $\langle z \rangle$ , то средняя длина свободного

пробега равна:  $\langle \lambda \rangle = \frac{\langle v \rangle}{\langle z \rangle}$ .

Найдем среднее число столкновений некоторой молекулы за одну секунду. Для этого рассмотрим участок ее траектории, включающий несколько последовательных столкновений (рис. 6.1). Будем считать, что движется только выбранная молекула (на рисунке она заштрихована), а остальные неподвижны.

При движении выбранная молекула столкнется только с теми молекулами, центры которых находятся на расстояниях, не превы-

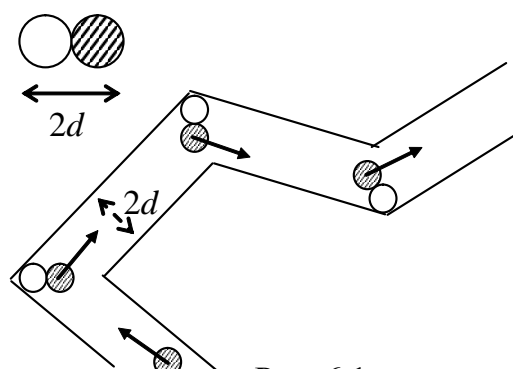


Рис. 6.1.

шающих  $d$ , от траектории ее центра масс. Т.е. за одну секунду движущаяся молекула заденет только те молекулы, которые лежат внутри цилиндра радиусом  $d$  и длиной  $v$ , число которых и есть число столкновений:

$$\langle z \rangle = nV = n \cdot \pi d^2 \langle v \rangle,$$

где  $n$  – концентрация молекул газа.

Чтобы учесть движение других молекул, нужно среднюю скорость выделенной молекулы заменить относительной средней скоростью. Как видно из рис. 6.2, относительная скорость  $\vec{v}_{\text{отн}} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$  или, в

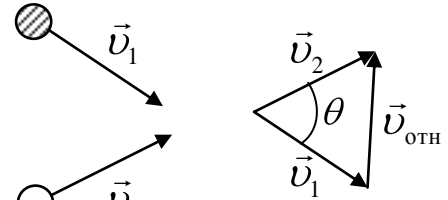


Рис. 6.2.

соответствии с теоремой косинусов:  $v_{\text{отн}}^2 = v_1^2 + v_2^2 - 2 \cdot v_1 v_2 \cos \theta$ .

Усредним последнее выражение, учитывая, что средние скорости молекул одинаковы:  $\langle v_1^2 \rangle = \langle v_2^2 \rangle = \langle v^2 \rangle$ , а  $\langle 2 \cdot v_1 v_2 \cos \theta \rangle = 0$  из-за полной хаотичности теплового движения. В результате получим:  $\langle v_{\text{отн}}^2 \rangle = 2 \langle v^2 \rangle$ .

Средняя и среднеквадратичная скорости пропорциональны друг другу, поэтому средняя относительная скорость в  $\sqrt{2}$  раз превышает среднюю:  $\langle v_{\text{отн}} \rangle = \sqrt{2} \langle v \rangle$ . Подставим ее в выражение для числа столкновений за секунду и найдем среднюю длину свободного пробега молекул:

$$\langle \lambda \rangle = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n}. \quad (6.1)$$

Таким образом, средняя длина свободного пробега обратно пропорциональна концентрации молекул и их эффективной площади, что вполне понятно: чем больше молекул в сосуде, тем чаще они сталкиваются, с другой стороны, чем больше площадь мишени, тем легче в нее попасть.

Оценим среднюю длину свободного пробега гипотетической «молекулы воздуха», считая ее чем-то средним между молекулами азота и кислорода. Согласно справочным данным, эффективный диаметр молекул азота  $d_N = 0,38$  нм, а кислорода –  $d_O = 0,36$  нм. Примем  $d = 0,37$  нм, концентрацию оценим из уравнения состояния  $P = nkT$ . При  $T = 300$  К и  $P = 10^5$  Па, получим:  $\langle \lambda \rangle \approx 6,8 \cdot 10^{-8}$  м, что примерно в 184 раза превышает эффективный диаметр.

## Диффузия газов

Возьмем сосуд, заполненный азотом. Пусть он находится в состоянии равновесия. Это означает, что в любой точке сосуда температура и давление одинаковы. Впрыснем в какое-то место сосуда небольшое количество кислорода. Кислород начнет распространяться по всему объему, но это распространение замедляется присутствием азота, который является *фоном*. После многих столкновений молекул кислород равномерно распределится по всему объему. Явление выравнивания концентрации за счет хаотических «блужданий» молекул называется *диффузией* (лат. *diffusio* – распространение, растекание, рассеивание).

Заметим, что именно благодаря диффузии окружающая нас атмосфера представляет собой однородную смесь азота с кислородом с небольшими примесями углекислого газа, паров воды и инертных газов. При отсутствии диффузии произошло бы расслоение атмосферы под действием силы тяжести.

Пусть газ диффундирует через пористую перегородку площадью  $S$  и толщиной  $\Delta l$  (вообще-то, она нужна только для того, чтобы помешать возникновению конвекции). Диффузионным потоком называют величину, равную числу молекул, диффундирующих сквозь перегородку в единицу времени. Опыт показывает, что он пропорционален разности концентраций молекул  $\Delta n$  по обе стороны перегородки и определяется выражением:

$$\frac{\Delta N}{\Delta t} = -D \frac{\Delta n}{\Delta l} S. \quad (6.2)$$

Знак минус указывает, что поток молекул направлен в сторону убывания концентрации. Коэффициент пропорциональности  $D$  называется *коэффициентом диффузии*. Величина  $\frac{\Delta n}{\Delta l} = \left\langle \frac{\partial n}{\partial x} \right\rangle$  представляет собой средний градиент концентрации диффундирующего газа в направлении  $x$ , перпендикулярном перегородке.

Запишем выражение (6.2) в локальной форме. Для этого введем величину плотности потока частиц в виде:

$$j_N = \frac{\Delta N}{S_{\perp} \Delta t} \quad (6.3)$$

(сравните (6.3) с выражением для плотности электрического тока, Часть 2, лекция 4).

Тогда, в соответствии с (6.2):

$$j_N = -D \frac{\partial n}{\partial x}. \quad (6.4)$$

Эта формула представляет собой эмпирическое уравнение диффузии. Его называют также законом Фика (Адольф Фик (1829-1901) – немецкий физиолог, установивший законы диффузии в 1855 г.). Ее можно записать и в векторной форме:

$$\vec{j}_N = -D \text{grad } n.$$

Умножив обе части равенства на массу молекулы  $m_0$ , убедимся, что плотность диффузионного потока массы пропорциональна градиенту плотности газа:

$$\vec{j}_m = -D \text{grad } \rho.$$

Понятно, что с точки зрения явлений переноса диффузия представляет собой перенос молекул вещества или *перенос массы*.

Попытаемся получить уравнение диффузии, основываясь на молекулярно-кинетических представлениях.

Пусть изменение концентрации диффундирующей компоненты вдоль оси  $x$  дается функцией  $n = n(x)$ . Хаотическое движение молекул будет стремиться выровнять концентрации, и возникнет поток молекул из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией. Для вычисления диффузионного потока расположим в точке с координатой  $x$  контрольную площадку площадью  $S$ , перпендикулярную оси  $x$  (рис. 6.3).

Количество молекул, диффундирующих через площадку, равно разности числа молекул, пересекающих ее в положительном и отрицательном направлениях оси  $x$ :  $\Delta N = \Delta N_1 - \Delta N_2$ . В

лекции 1 (при выводе основного уравнения МКТ) мы уже рассчитывали число молекул,двигающихся в заданном направлении и достигающих площадки за время  $\Delta t$ :

$\Delta N_1 = \frac{1}{6} n_1 S \langle v \rangle \Delta t$  и  $\Delta N_2 = \frac{1}{6} n_2 S \langle v \rangle \Delta t$ , где  $n_1$  концентрация диффундирующих молекул слева, а  $n_2$  – справа от контрольной площадки.

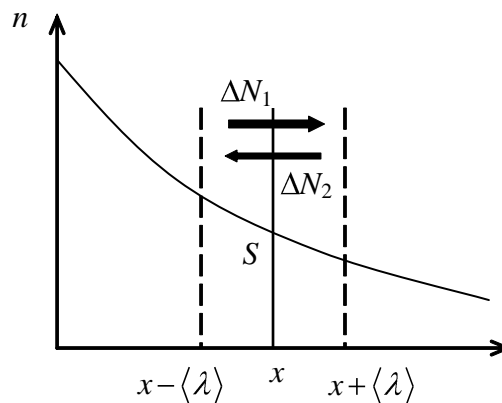


Рис. 6.3.

Поскольку в рассматриваемом случае концентрация изменяется от точки к точке, то следует более внимательно разобраться, каким значениям координат соответствуют величина  $n_1$  и  $n_2$ . Для упрощения расчета примем, что все молекулы, проходящие через контрольную площадку, испытали последнее соударение на одном и том же расстоянии от площадки, равном средней длине свободного пробега. Так как выравнивание концентрации происходит лишь в результате взаимных столкновений, в области слева от контрольной площадки, ограниченной вертикальной плоскостью с координатой  $x - \langle \lambda \rangle$ , концентрация молекул остается равной  $n_1 = n(x - \langle \lambda \rangle)$ , а справа, в области, ограниченной плоскостью с координатой  $x + \langle \lambda \rangle$ , концентрация равна  $n_2 = n(x + \langle \lambda \rangle)$ .

Как результат наших рассуждений можем записать, что:

$$\Delta N = \frac{1}{6} S \langle v \rangle \Delta t \left[ n(x - \langle \lambda \rangle) - n(x + \langle \lambda \rangle) \right].$$

Согласно определению (6.3), плотность диффузионного потока в нашем случае равна:  $j = \frac{\Delta N}{S \Delta t}$ . Кроме того, в соответствии с определением дифференциала функции  $f(x + \Delta x) \approx f(x) + \frac{\partial f}{\partial x} \Delta x$  и, учитывая малость величины  $\langle \lambda \rangle$ , можно записать:

$$j_N = \frac{\Delta N}{S \Delta t} = \frac{1}{6} \langle v \rangle \left[ \left( n(x) - \frac{\partial n}{\partial x} \langle \lambda \rangle \right) - \left( n(x) + \frac{\partial n}{\partial x} \langle \lambda \rangle \right) \right] = -\frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \frac{\partial n}{\partial x}$$

Сравнение этого выражения с (6.4) показывает, что для газа:

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle. \quad (6.5)$$

Подставив в (6.5) выражения для средней скорости молекул (2.15) и средней длины свободного пробега (6.1), можно заключить, что  $D \sim \frac{\sqrt{T}}{n \sqrt{m_0}}$ . Так как для газов чаще вместо концентрации используют величину давления, учитывая, что  $P = nkT$ , получим следующую зависимость:

$$D \sim \frac{T^{3/2}}{P \sqrt{m_0}}. \quad (6.6)$$

## Разделение газовых смесей

Практически все химические элементы представляют собой смесь изотопов, т.е. атомов, которые обладают совершенно одинаковыми химическими свойствами, но различаются атомным весом. Так природный водород на 99,985% состоит из легкого изотопа (протий) и на 0,015% – из тяжелого изотопа (дейтерий). Разделение изотопов химическими методами невозможно, т.к. их химические свойства совершенно одинаковы. Разделить изотопы можно только физически, используя методы, чувствительные к массам молекул. В частности, для разделения газовых смесей можно использовать диффузию.

Представим себе сосуд, разделенный надвое пористой перегородкой. В первую половину нагнетается газовая смесь, состоящая из двух компонент с разной массой молекул. Поскольку, согласно (6.6), легкая компонента имеет больший коэффициент диффузии, она быстрее проникает во вторую половину. Конечно, если подождать достаточно долго, концентрации компонент в обеих половинах выровняются, но если газ отбирать из обеих половин, то газ из первой половины будет обогащен тяжелой компонентой, а из второй – легкой. Пропустив смесь через большое число аналогичных камер, можно добиться почти полного отделения одной компоненты от другой.

Эффективность работы такой установки определяется прежде всего отношением масс молекул, представляющих различные компоненты. Чем больше отношение, тем больше разница коэффициентов диффузии и выше эффективность разделения. Например, массы атомов протия и дейтерия относятся примерно как 1:2, что позволяет разделить их достаточно легко.

Другой пример. Природный уран состоит в основном из двух изотопов, массы которых относятся как 235:238, легкий изотоп составляет 0,715%, тяжелый – 99,28% (0,005% составляют другие изотопы). Ясно, что эффективность диффузионного разделения в этом случае гораздо хуже. Но, для большинства атомных реакторов (как, впрочем, и для атомной бомбы) необходим обогащенный уран, содержащий до 80% легкого изотопа. Для его получения уран соединяется с фтором и получается газ  $UF_6$ , который прогоняется насосами через систему, состоящую из нескольких тысяч диффузионных камер. Можете представить себе, насколько грандиозной (и дорогой) должна быть установка для получения обогащенного урана в промышленных (или военных) масштабах.

## Вязкость газов

При течении слоев газа, как и жидкости, с различными скоростями между ними возникают силы вязкого (или внутреннего) трения. Более быстрый слой ускоряет соседний с ним медленный и, наоборот, более медленный слой тормозит более быстрый. Сила взаимодействия между слоями определяется формулой Ньютона (см.

Часть 1, лекции 5 и 13)  $F = \eta \left| \frac{\Delta u}{\Delta z} \right| S$ , где  $\eta$  – коэффициент вязкости

газа;  $\frac{\Delta u}{\Delta z} = \left\langle \frac{\partial u}{\partial z} \right\rangle$  – среднее значение градиента скорости в направле-

нии  $z$ , перпендикулярном течению;  $S$  – площадь слоев; скорость течения слоев газа (чтобы не путать со скоростью молекул) обозначена буквой  $u$ .

Учитывая связь между силой и импульсом, определяемый вторым законом Ньютона (см. Часть 1, лекция 4), представим выражение для силы вязкого трения в виде, аналогичном (6.2):

$$\frac{\Delta p}{\Delta t} = -\eta \frac{\Delta u}{\Delta z} S. \quad (6.7)$$

Формулу (6.7) можно трактовать, как выражение, определяющее поток импульса в направлении, перпендикулярном течению. Причем знак минус указывает, что поток импульса направлен в сторону слоя с меньшей скоростью. Таким образом, вязкость обусловлена переносом импульса.

Введя, аналогично (6.3), понятие плотности потока импульса:

$$j_p = \frac{\Delta p}{S_{\perp} \Delta t}, \quad (6.8)$$

запишем выражение (6.7) в локальной форме:

$$j_p = -\eta \frac{\partial u}{\partial z}. \quad (6.9)$$

Рассмотрим явление с точки зрения молекулярно-кинетической теории. Выберем плоскую площадку, площадью  $S$ , параллельную течению и перпендикулярную оси  $z$ , и рассчитаем импульс, перенесенный молекулами за время  $\Delta t$  через эту площадку. Скорость течения газа  $u$  и будем считать зависящей от координаты  $z$  (рис. 6.4).

Количество молекул, проходящих через площадку в том и другом направлении, одинаково и равно:  $\Delta N = \frac{1}{6} n S \langle v \rangle \Delta t$ .

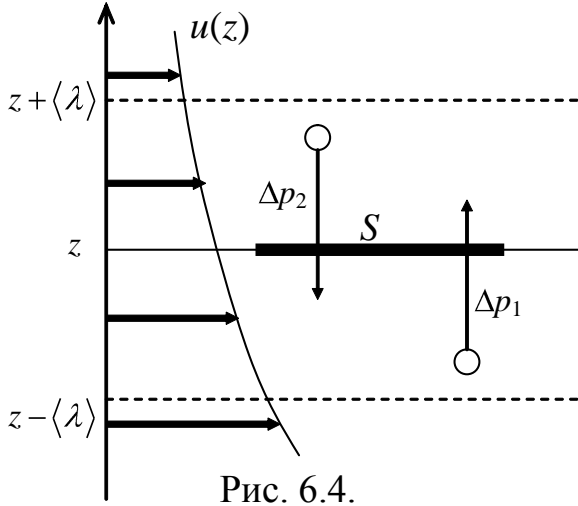


Рис. 6.4.

Хотя число молекул, проходящих в обоих направлениях одинаково, они переносят разный импульс в единицу времени. Каждая молекула массой  $m_0$ , пересекающая площадку  $S$ , переносит импульс  $m_0 u$ . Величина импульса, переносимого вдоль положительного направления оси  $z$ , равна

$$\Delta p_1 = \Delta N m_0 u_1 = \frac{1}{6} m_0 u_1 n S \langle v \rangle \Delta t, \quad \text{а}$$

величина импульса, переносимого

в обратном направлении равна  $\Delta p_2 = \frac{1}{6} m_0 u_2 n S \langle v \rangle \Delta t$ . Очевидно, что

$u_1$  и  $u_2$  – скорости направленного движения молекул соответственно снизу и сверху от контрольной площадки после последних столкновений, т.е.:

$$u_1 = u(z - \langle \lambda \rangle) \approx u(z) - \frac{\partial u}{\partial z} \langle \lambda \rangle, \quad u_2 = u(z + \langle \lambda \rangle) \approx u(z) + \frac{\partial u}{\partial z} \langle \lambda \rangle.$$

Полный импульс, перенесенный через площадку за время  $\Delta t$ :

$$\Delta p = \Delta p_1 - \Delta p_2 = \frac{1}{6} m_0 n S \langle v \rangle \Delta t (u_1 - u_2) = -\frac{1}{3} m_0 n S \langle v \rangle \Delta t \frac{\partial u}{\partial z} \langle \lambda \rangle.$$

Замечая, что  $m_0 n = \rho$  – плотность газа, и переходя к величине плотности потока импульса по формуле (6.8), получим:

$$j_p = -\frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \frac{\partial u}{\partial z}.$$

Сравнение последнего выражения с (6.9) показывает, что для газов:

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \langle \lambda \rangle. \quad (6.10)$$

Как видно из сравнения (6.5) и (6.10), коэффициенты диффузии и вязкости газа связаны соотношением:

$$\eta = \rho D. \quad (6.11)$$

Учитывая, что  $\rho = m_0 n = m_0 \frac{P}{kT}$ , с помощью формул (6.11) и (6.6)

выясним характер зависимости  $\eta$  от параметров газа:

$$\eta \sim T^{1/2} \sqrt{m_0}. \quad (6.12)$$



Как видно из (6.12),  $\eta$  не зависит от давления газа. Этот результат на первый взгляд кажется парадоксальным. Он обусловлен следующими причинами. С одной стороны, при понижении давления уменьшается число молекул в единице объема, а, следовательно, уменьшается и число молекул, переносящих импульс их одного слоя в другой. С другой стороны, понижение давления ведет к росту длины свободного пробега молекул, благодаря чему молекулы без столкновений попадают в данный слой из далеких слоев, скорости которых отличаются сильнее. В результате эти факторы точно компенсируются.

В качестве подтверждения вывода о независимости  $\eta$  от давления, в таблице приведены значения вязкости углекислого газа при давлениях, отличающихся в 1250 раз.

$P$ , Па	$1 \cdot 10^5$	$0,5 \cdot 10^5$	$2,6 \cdot 10^3$	260	80
$\eta$ , Па·с	$1,49 \cdot 10^{-5}$	$1,49 \cdot 10^{-5}$	$1,48 \cdot 10^{-5}$	$1,47 \cdot 10^{-5}$	$1,38 \cdot 10^{-5}$

### Теплопроводность

С макроскопической точки зрения явление теплопроводности заключается в переносе некоторого количества тепла  $Q$  из области с более высокой температурой в область с более низкой. Если изменение температуры происходит вдоль оси  $x$ , то через площадку, площадью  $S$ , перпендикулярную оси  $x$ , за время  $\Delta t$  будет перенесено количество тепла, тем большее, чем быстрее происходит изменение температуры вдоль оси  $x$ , т.е., чем больше градиент температуры:

$$Q = -\kappa \frac{\Delta T}{\Delta x} S \Delta t. \quad (6.13)$$

где  $\kappa$  – коэффициент теплопроводности.

Перейдем к плотности потока тепла:

$$j_Q = \frac{Q}{S_{\perp} \Delta t}. \quad (6.14)$$

Тогда локальная форма выражения (6.13) примет вид:

$$j_Q = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (6.15)$$

Выражение (6.15) носит название закона Фурье в честь французского математика и физика Жана Батиста Жозефа Фурье (1768-1830), опубликовавшего в 1822 г. работу «Аналитическая теория тепла», ставшую основой современной математической физики.

С точки зрения молекулярно-кинетической теории процесс теплопроводности заключается в том, что молекулы из более горячего слоя, где они имеют большую среднюю энергию, проникая в более холодный слой, передают молекулам этого слоя часть своей энергии. И наоборот, «холодные» молекулы, попадая, в горячий слой, получают от него энергию. Таким образом, теплопроводность по своей сущности – явление *переноса энергии*.

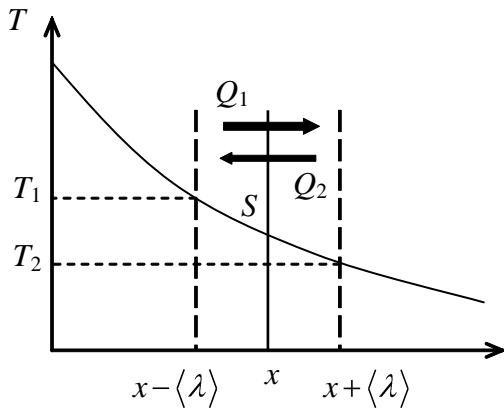


Рис. 6.5.

Рассмотрим, как и ранее, контрольную площадку и два сечения, находящиеся от площадки на расстояниях средней длины свободного пробега (рис. 6.5). Будем считать, что число молекул, пролетающих справа налево и слева направо, одинаково и равно:  $\Delta N = \frac{1}{6} n S \langle v \rangle \Delta t$ . Если бы это было не так, то кроме тепла происходил бы перенос вещества.

Каждая молекула несет энергию, соответствующую той температуре слоя, где произошло последнее столкновение. Молекулам, летящим вдоль оси  $x$ , следует приписать среднюю энергию  $\langle W_{01} \rangle$ , соответствующую температуре  $T_1$ , а молекулам, летящим в противоположном направлении – энергию  $\langle W_{02} \rangle$ , соответствующую температуре  $T_2$ . Согласно (1.12), (3.2), (3.3),  $\langle W_0 \rangle = \frac{i}{2} k T$ .

Количество энергии, переносимое молекулами за время  $\Delta t$ :

$$Q = Q_1 - Q_2 = \Delta N \langle W_{01} \rangle - \langle W_{02} \rangle = \frac{1}{6} n S \langle v \rangle \Delta t \cdot \frac{i}{2} k T_1 - T_2$$

Температуры  $T_1$  и  $T_2$  представим в виде:

$$T_1 = T(x - \langle \lambda \rangle) \approx T(x) - \frac{\partial T}{\partial x} \langle \lambda \rangle, \quad T_2 = T(x + \langle \lambda \rangle) \approx T(x) + \frac{\partial T}{\partial x} \langle \lambda \rangle$$

и перейдем к плотности потока тепла по формуле (6.14). Тогда:

$$j_Q = -\frac{1}{3} n \langle v \rangle \cdot \frac{i}{2} k \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \langle \lambda \rangle.$$

Сравнив это выражение с (6.15), получим, что коэффициент теплопроводности равен:  $\kappa = \frac{1}{3} n \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \cdot \frac{i}{2} k$ . Преобразуем последнее

выражение, умножив и разделив на произведение  $m_0 N_A$ , и, учитывая, что  $m_0 n = \rho$ , а  $\frac{i}{2} \frac{k N_A}{m_0 N_A} = \frac{i}{2} \frac{R}{\mu} = \frac{C_V}{\mu} = c_V$  – удельная теплоемкость при постоянном объеме:

$$\kappa = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \langle \lambda \rangle c_V. \quad (6.16)$$

Нетрудно заметить, сравнивая (6.16) и (6.10) и (6.5), что

$$\kappa = c_V \eta = c_V \rho D, \quad (6.17)$$

т.е. коэффициенты диффузии, вязкости и теплопроводности газа связаны друг с другом прямой зависимостью.

Так как ни  $c_V$ , ни  $\eta$  не зависят от давления,  $\kappa$ , согласно (6.17), также от него не зависит. Однако, независимость теплопроводности от давления (концентрации) наблюдается лишь до тех пор, пока *длина свободного пробега* молекул не становится *сравнимой с размерами сосуда*. Такое состояние разреженного газа часто называют *техническим вакуумом*.

Молекулы газа, находящегося в состоянии технического вакуума не сталкиваются друг с другом. Это сказывается на теплопроводности газа. Каждая молекула сама должна перенести энергию от одной стенки до другой. Если уменьшать количество молекул, то теплопроводность будет уменьшаться.

### **Закономерности переноса**

Прежде чем перейти к особенностям явлений переноса в конденсированной среде, еще раз отметим крайнюю схожесть их описания с формальной точки зрения. Действительно, формулы (6.4), (6.9) и (6.15) отличаются лишь обозначениями. Все они говорят следующее: плотность потока некоторой величины пропорциональна градиенту другой величины, но обязательно такой, которая может быть изменена данным потоком. Так поток частиц может изменить концентрацию, поток импульса – скорость слоя, а поток тепла – температуру.

Одним из первых эту аналогию заметил Фик. Когда он записывал свой закон диффузии, то воспользовался уже полученным уравнением Фурье для теплопроводности. Сам он написал об этом так: «Достаточно заменить в законе Фурье слова «количество тепла» словами «количество вещества» и слово «температура» словом «концентрация».

Можно привести еще один пример. Закон Ома в дифференциальной (т.е. локальной) форме выглядит так:

$$\vec{j} = \gamma \vec{E} = -\gamma \operatorname{grad} \varphi$$

(см. Часть 2, формулы (4.10) и (2.10)). Т.е. электрический ток – тоже явление переноса (*перенос заряда*). Более того, можно предположить, что величина удельной проводимости  $\gamma$  связана с длиной свободного пробега зарядов. Именно на этой идее основана классическая теория электропроводности металлов, разработанная немецким физиком Паулем Друде (1863-1906) и нидерландским физиком Хендриком Антоном Лоренцем (1853–1928). Из этой теории следует, например, что теплопроводность и электропроводность металлов связаны между собой:

$$\frac{\kappa_{\text{мет}}}{\gamma_{\text{мет}}} = 3 \frac{k^2}{e^2} T, \quad (6.18)$$

где  $e$  – заряд электрона. Последнее равенство подтверждается экспериментально и выражает собой закон Видемана-Франца.

### **Диффузия и вязкость в жидкостях**

В силу своей «нестекучести» твердые тела не очень интересны с точки зрения вязкости и диффузии. Но в жидкостях оба эти явления проявляются, пожалуй, даже ярче чем в газах. Говоря о диффузии, например, чаще всего вспоминают каплю чернил в стакане с водой (мы и сами вспомнили ее уже несколько раз). Ну а, вспоминая о вязкости, чаще всего приводят примеры вязких жидкостей: глицерина, масла, сахарного сиропа и т.п.

Диффузия в жидкостях протекает, конечно, медленней, чем в газах, но она, по крайней мере, как и в газах, усиливается с ростом температуры.

Совсем не так с вязкостью. Вязкость газов *увеличивается* с ростом температуры в соответствии с формулой (6.12). Например, при росте температуры с 283 К до 313 К (т.е. от 10°C до 40°C) вязкость воздуха, теоретически, должна увеличиться в  $313/283^{1/2} \approx 1,05$  раза, что едва ли можно легко заметить. Так что, некоторые писатели, говоря: «Воздух стал вязким от жары», – несколько преувеличивают. Вязкость глицерина при таком же увеличении температуры *уменьшается* примерно в 12 раз. Значит формула (6.11) не применима к жидкостям, а механизм вязкости в них отличается от «газового».

## Ближний порядок

Газы представляют собой «молекулярный хаос», т.е. полное отсутствие порядка. Именно полная хаотичность и позволяет построить молекулярно-кинетическую модель идеального газа.

Кристаллические твердые тела, напротив, – образец порядка: молекулярные структуры в них периодически повторяются. Модель идеального кристалла строится как раз на свойствах абсолютной упорядоченности его молекул, называемой *дальним порядком*.

Промежуточное положение жидкостей между газами и твердыми телами позволяет развивать теорию жидкого состояния, отталкиваясь либо от теории газов, либо от теории твердого состояния. В любом случае ничего идеального не получится!

Согласно современным представлениям, в жидкостях (особенно вдали от критического состояния, в котором они не отличаются от газов) молекулы располагаются так, что им свойственна локальная упорядоченность или *ближний порядок*. Т.е. жидкость представляет собой небольшие, плотно упакованные, практически упорядоченные кластеры, разделенные хаотически расположенными пустотами или «дырками» по терминологии советского физика-теоретика Якова Ильича Френкеля (1894-1952).

Мы с вами уже отмечали, что жидкое состояние существует благодаря тому, что даже при наличии у молекул в среднем одинаковой энергии, меньшей энергии связи, некоторые из молекул могут в результате столкновений приобрести энергию, превышающую энергию связи. Если при этом в жидкости имеются «дырки», то «оторвавшиеся» молекулы могут занимать их место.

Вероятность  $p$  отрыва молекулы, т.е. перехода из состояния с потенциальной энергией  $-U$  в свободное состояние, определяется распределением Больцмана:  $p \sim e^{-U/kT}$ . Среднее время  $\tau$ , которое молекула проводит в связанном состоянии, обратно пропорционально вероятности «перескока», т.е.  $\tau = \tau_0 e^{U/kT}$ .

Пусть среднее расстояние между дырками равно  $\lambda$ . По сути, это расстояние аналогично длине свободного пробега. Так как перескок молекулы осуществляется практически мгновенно, средняя скорость ее блужданий будет определяться в основном временем «оседлой» жизни:

$$v \approx \frac{\lambda}{\tau} = \frac{\lambda}{\tau_0} e^{-U/kT}.$$

Будем считать, что для диффузии в жидкости формально остается справедливым выражение (6.5), тогда:

$$D = \frac{1}{3} v \lambda = \frac{\lambda^2}{3\tau_0} e^{-U/kT}. \quad (6.19)$$

Это выражение хорошо согласуется с экспериментальными данными по зависимости коэффициента диффузии жидкостей от температуры.

### Формула Эйнштейна-Смолуховского

Когда вспоминают заслуги Альберта Эйнштейна, в первую очередь имеют в виду его теорию относительности, ну или, в крайнем случае, его квантовую формулу для фотоэффекта или квантовую же теорию теплоемкости. И уж совсем редко вспоминают, что его первые работы (в частности, диссертация) посвящены молекулярной физике. Между тем, одной из самых важных теорий Эйнштейна, заложивших основы современного метода молекулярной динамики, является теория броуновского движения. В рамках этой теории и была получена знаменитая формула, связывающая коэффициент диффузии для броуновской частицы радиусом  $R$  и вязкость жидкости:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R}. \quad (6.20)$$

Это формула была независимо получена также и польским физиком-теоретиком Марианом Смолуховским (1872-1917).

Считая, формально, что броуновской частицей является кластер молекул в жидкости, размер которого  $\lambda$  определяется средним расстоянием между дырками, приравняем выражения (6.19) и (6.20)

$\frac{\lambda^2}{3\tau_0} e^{-U/kT} = \frac{kT}{6\pi\eta\lambda}$  и выразим отсюда вязкость жидкости:

$$\eta = \frac{\tau_0 kT}{2\pi\lambda^3} e^{U/kT}. \quad (6.21)$$

Полученное выражение определяет практически экспоненциальное уменьшение вязкости жидкости с ростом температуры. Этот факт очень хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Таким образом, внутреннее трение в жидкостях, как и следовало ожидать, обусловлено, в основном, не кинетическим переносом импульса молекулами, а их взаимодействием друг с другом.

## Лекция 7

- *И светит, и греет.*
- *Чернее ночи.*
- *Ультрафиолетовая катастрофа.*
- *Кванты.*

## Тепловое излучение

### Введение

К началу XX века практически закончилось формирование классической физики. К этому времени мир, в представлениях ученых, складывался из двух элементов: частиц и полей.

Частицы – комочки материи, движущиеся по законам механики Ньютона. Каждая частица имеет три степени свободы, поэтому ее положение определяется тремя координатами. Зная силовое поле, в котором движется частица, а также проекции импульса на оси координат в некоторый момент времени, можно предсказать ее состояние в любой другой момент времени. Если частиц становится слишком много, на помощь приходят законы статистической физики или термодинамики.

Описание полей несколько сложнее. Чтобы определить поле, необходимо задать бесконечное число величин (например, для электромагнитного поля надо указать значения и направления напряженностей электрического и магнитного полей во всех точках пространства). Т.е. поле имеет бесконечное число степеней свободы. Поля могут распространяться в пространстве с конечной скоростью в виде волн. Для их описания также были разработаны теории, которые хорошо согласуются с опытом (например, теория Максвелла для электромагнитного поля).

Частицы и поля взаимодействуют друг с другом. С одной стороны, поля могут порождаться частицами, с другой, – поля являются посредниками при взаимодействии частиц между собой. Однако каждый из этих объектов имеет принципиально отличные черты: частицы – носители *корпускулярных* (лат. *corpusculum* – частица), поля – волновых свойств материи.

Несмотря на несомненные успехи в описании природы, классическая физика встретила на своем пути ряд проблем. Решение одной из них, описанной далее, привело к рождению квантовой физики.

## **Законы равновесного теплового излучения**

Все нагретые тела излучают. Чтобы убедиться в этом, достаточно, например, сильно нагреть вольфрамовую нить, пропуская по ней электрический ток. При очень высокой температуре нить раскаляется почти «добела». Это означает, что в видимом спектре присутствуют все длины волн оптического диапазона: от «красных» до «фиолетовых». Понижение температуры ведет к «сдвигу» спектра в длинноволновую сторону: излучаемый свет все больше краснеет, а затем исчезает совсем. Нагретая нить, тем не менее, продолжает излучать. Мы можем ощущать ее излучение по вызываемому им ощущению тепла: инфракрасное электромагнитное излучение раскачивает атомы и молекулы, состоящие из заряженных частиц, тем самым нагревая тела.

Создадим полость в некотором теле. Поместим в эту полость пару тел и откачаем из нее воздух, чтобы лишить тела возможности обмениваться теплом со стенками за счет теплопроводности воздуха. Нагреем стенки полости до высокой температуры. Если тела изначально были «холодными», то в полости они начнут нагреваться, поглощая излучение нагретых стенок.

Известно, что зачерненные тела нагреваются на солнце лучше, чем белые. Поэтому пусть одно из двух тел, помещенных в полость, будет зачерненным (например, покрытым сажей), а другое – белым. Зачерненное тело поглощает лучше. Нагреется ли оно сильнее, чем белое? До каких пор вообще будут нагреваться тела? Опыт говорит, что, в конце концов, тела перестанут нагреваться. Почему? Конечно, они не прекращают поглощать излучение, но, нагреваясь, начинают сильнее излучать сами. Когда поглощаемая телом энергия сравняется с излучаемой, наступит равновесие. В равновесии будут находиться оба тела и стенки полости. Это означает, что их температура одинакова (см. лекцию 4, стр. 55).

Кроме тел в полости имеется электромагнитное поле в виде излучаемых телами и стенками электромагнитных волн. Очевидно, что это заполняющее полость излучение, находится в тепловом равновесии с телами и стенками, а, значит, ему тоже можно приписать определенную температуру. Такое излучение называется *равновесным тепловым излучением*.



## Закон Кирхгофа

Для количественного описания свойств равновесного теплового излучения введем ряд величин.

Поток энергии, испускаемый с единицы поверхности излучающего тела по всем направлениям в единицу времени, называется интегральной плотностью излучения или энергетической светимостью (см. Часть 2, лекция 9, (9.1), (9.6)):

$$R_T = \frac{d\Phi}{dS}.$$

Индекс  $T$  подчеркивает, что энергетическая светимость является функцией температуры.

Излучение состоит из волн различных частот. Поэтому полный поток, испускаемый единицей поверхности, можно представить суммой потоков, излучаемых в различных интервалах частот  $d\nu$ :

$$R_T = \int_0^{\infty} R(\nu, T) d\nu. \quad (7.1)$$

Величина  $R(\nu, T)$ , характеризующая поток энергии, приходящийся на единичный интервал частот, называется *спектральной плотностью излучения* или просто *излучательной способностью* тела. Излучательная способность является функцией частоты и температуры.

Пусть на элементарную площадку падает поток энергии  $d\Phi(\nu, T)$ . Если  $d\Phi_A(\nu, T)$  – часть потока, поглощаемого телом, то величина

$$A(\nu, T) = \frac{d\Phi_A}{d\Phi} \quad (7.2)$$

называется *поглощательной способностью* тела. Поглощательная способность также есть функция частоты и температуры.

Вернемся вновь к нашему эксперименту с двумя телами в полости. Так как оба тела находятся в тепловом равновесии, каждое из них поглощает в единицу времени ровно столько энергии, сколько испускает. Следовательно, если поглощательная способность одного тела в какое-то число раз превышает поглощательную способность другого тела, то же самое можно сказать и об их испускательных способностях. Иначе говоря,

$$\frac{A_1(\nu, T)}{A_2(\nu, T)} = \frac{R_1(\nu, T)}{R_2(\nu, T)} \quad \text{или} \quad \frac{R_1(\nu, T)}{A_1(\nu, T)} = \frac{R_2(\nu, T)}{A_2(\nu, T)}.$$

Так как тела мы не выбирали специально, такое соотношение должно выполняться для любых тел. Конечно, отношения могут

быть различными в зависимости от частоты и температуры, но при одинаковых частотах и температурах они должны быть одинаковыми для всех тел.

Другими словами, отношение испускательной способности любого тела к его поглотительной способности есть универсальная (одинаковая для всех тел) функция частоты и температуры:

$$\frac{R(\nu, T)}{A(\nu, T)} = r(\nu, T). \quad (7.3)$$

Этот закон впервые сформулирован немецким физиком Густавом Робертом Кирхгофом в 1859 г. и носит его имя. Функция  $r(\nu, T)$  получила название универсальной функции Кирхгофа.

### Абсолютно черное тело

Если тело поглощает все падающие на него лучи во всем диапазоне частот, т.е.  $A(\nu, T) = 1$ , то такое тело называется *абсолютно черным*.

Применив к абсолютно черному телу закон Кирхгофа, можно убедиться, что универсальная функция Кирхгофа представляет собой его излучательную способность  $R^{(\text{абс.ч.т.})}(\nu, T) = r(\nu, T)$ .

Конечно, абсолютно черных тел в природе не существует. Более того, часто то, что представляется нам черным в диапазоне частот видимого глазом излучения, может «выглядеть» совершенно иначе в другом диапазоне частот.

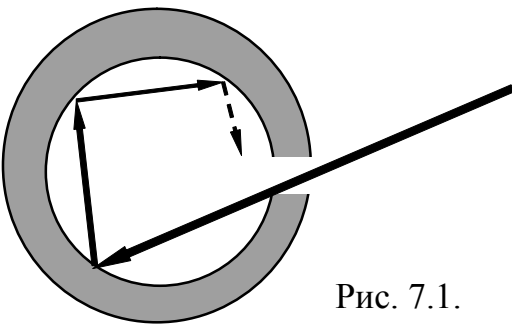


Рис. 7.1.

Очень хорошей моделью для абсолютно черного тела является небольшое отверстие в полости. Луч света, попавший в такую полость, может выйти из нее только после многократных отражений. При каждом отражении часть энергии поглощается, и поэтому практически все попавшее внутрь полости

излучение останется в ней (рис. 7.1). Теперь вы понимаете, почему зрачки у всех людей одинаковые – черные.

Еще раз вернемся к полости с нагретыми стенками. В равновесном состоянии она будет заполнена излучением. Это излучение характеризуется *спектральной плотностью* энергии  $u(\nu, T)$ , т.е. энергией, приходящейся на единицу объема полости в единичном диапазоне частот.

Проделаем в стенке полости небольшое отверстие, через которое часть излучения станет выходить наружу. В соответствии с описанной выше моделью, оно фактически и будет излучением абсолютно черного тела.

Излучательная способность маленького отверстия (т.е. абсолютно черного тела) связана со спектральной плотностью излучения в полости простым соотношением, которое мы приведем без вывода:

$$r(\nu, T) = \frac{c}{4} u(\nu, T), \quad (7.3)$$

где  $c$  – скорость электромагнитных волн в вакууме.

Если излучение, выходящее из отверстия в полости, разложить в спектр, и измерить интенсивность на различных частотах, то можно построить экспериментальный график зависимости излучательной способности абсолютно черного тела от частоты  $r(\nu, T)$ . На рис. 7.2 приведено несколько таких кривых при различных температурах ( $T_1 < T_2 < T_3$ ).

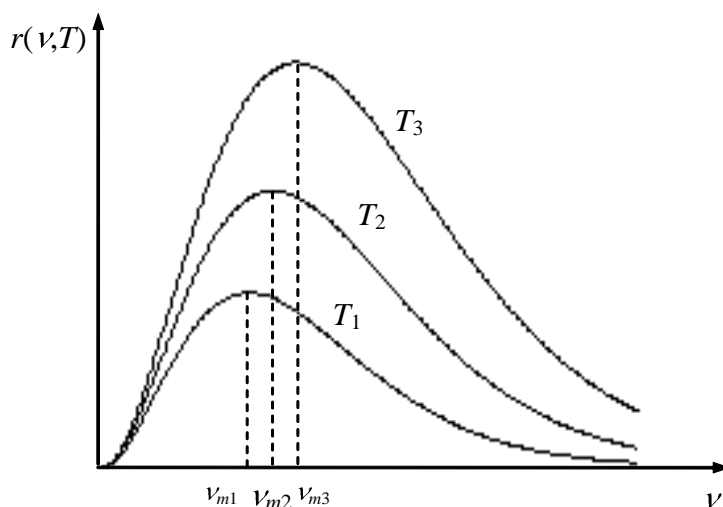


Рис. 7.2.

Оказалось, что вид кривых не зависит ни от материала полости, ни от ее формы. Он определяется только двумя величинами: частотой и температурой.

Лучшие умы человечества, начиная со второй половины XIX века, пытались теоретически описать эти зависимости.

### Закон Стефана – Больцмана.

В 1879 году австрийский ученый Йозеф Стефан (1835-1893) экспериментально установил, что энергетическая светимость любого тела пропорциональна четвертой степени абсолютной температуры. Однако австрийский же физик-теоретик Людвиг Больцман (1844-1906), один из основоположников классической статистической физики, показал, что такая зависимость справедлива только для абсолютно черного тела:

$$R_T = \int_0^{\infty} r(\nu, T) d\nu = \sigma T^4, \quad (7.4)$$

где  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$  Вт/(м<sup>2</sup>К<sup>4</sup>) – постоянная Стефана-Больцмана.

Стефан и Больцман не установили вида функции  $r(\nu, T)$ , а лишь нашли площадь под кривой  $r(\nu, T)$  и показали, что с ростом температуры она растет пропорционально четвертой степени абсолютной температуры.

### Закон смещения Вина

В 1893 году немецкий физик Вильгельм Вин (1864-1928), распространив понятие температуры и энтропии на излучение, показал, что длина волны, на которую приходится максимум излучения в спектре абсолютно черного тела  $\lambda_m$ , с увеличением температуры смещается в сторону коротких волн:

$$\lambda_m = \frac{b}{T}, \quad (7.5)$$

где  $b = 2,9 \cdot 10^{-3}$  м·К – постоянная Вина. Таким образом, при повышении температуры растет не только полная энергия излучения, но и изменяется распределение энергии в спектре.

Так как частота колебаний обратно пропорциональна длине волны, частота, на которую приходится максимум излучения абсолютно черного тела  $\nu_m$ , увеличивается пропорционально температуре (как и видно на рис. 7.2):

$$\nu_m = b^* \cdot T, \quad (7.5a)$$

где  $b^* = 5,9 \cdot 10^{10}$  Гц/К. Отметим, что  $\lambda_m$  и  $\nu_m$  не связаны, как может показаться на первый взгляд, обычным соотношением между частотой и длиной волны

$\left( \lambda_m \neq \frac{c}{\nu_m} \right)$ , в чем легко убедиться, перемножив

(7.5) и (7.5a). Действительно,  $b \cdot b^* \approx 1,7 \cdot 10^8$  м/с  $\neq c$ . Эта «необычность» обусловлена различием формы распределения энергии излучения по длинам волн и частотам:

$R_T = \int_0^{\infty} r(\nu, T) d\nu = \int_0^{\infty} r^*(\lambda, T) d\lambda$ . Так

как  $d\nu = -\frac{c}{\lambda^2} d\lambda$ , имеем:  $r^*(\lambda, T) = \frac{c}{\lambda^2} r(\nu, T) = \frac{c}{\lambda^2} r\left(\frac{c}{\lambda}, T\right)$ .

В 1896 году Вин пришел к выводу, что спектральная плотность излучения падает по экспоненциальному закону с увеличением частоты.

$$u(\nu, T) = C_1 \nu^3 e^{-C_2 \frac{\nu}{T}}, \quad (7.6)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  – константы, значения которых Вину установить не удалось.

Закон смещения в форме (7.5а) получается из (7.6) автоматически. Действительно, достаточно, с учетом (7.3), приравнять к нулю производную (7.6) по частоте, чтобы убедиться, что  $\nu_m/T = \text{const}$ .

Вскоре, однако, выяснилось, что формула (7.6) оказалась правильной лишь в случае высоких частот (коротких волн). Но и этот результат был уже большим достижением. Вину удалось теоретически получить вид хотя бы части функции распределения. За работы над теорией теплового излучения Вину в 1911 году была присуждена Нобелевская премия.

### Формула Релея-Джинса

В 1900-1905 г. английские физики Джон Уильям Релей (1824-1919) и Джеймс Хопвуд Джинс (1877-1946) опубликовали результаты своих теоретических расчетов для плотности телового излучения абсолютно черного тела. При выводе своей формулы они исходили из следующих предположений.

Внутри полости могут существовать только стоячие волны (см. Часть 1, лекция 10). Для того чтобы в полости возникла стоячая волна, необходимо, чтобы от стенки до стенки уложилось целое число полуволн (рис. 7.3). Каждая волна порождается осциллятором (колеблющимся зарядом) стенки полости.

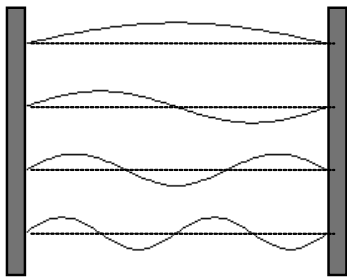


Рис. 7.3.

В классической статистической физике существует закон равномерного распределения энергии по степеням свободы (см. лекцию 3), согласно которому на каждую колебательную степень свободы приходится одинаковая средняя энергия  $\langle \varepsilon \rangle = kT$ .

Поэтому, чтобы рассчитать плотность энергии колебаний в полости необходимо выяснить, сколько стоячих волн в ней может уложиться. Как показывает расчет, спектральная плотность таких волн (число волн в единице объема полости, приходящихся на единицу частоты) равно:

$$n(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}, \quad (7.7)$$

Умножив (7.7) на среднюю энергию осциллятора, получим спектральную плотность энергии в полости:

$$u(\nu, T) = n(\nu) \langle \varepsilon \rangle = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT. \quad (7.8)$$

Это и есть *формула Релея-Джинса*. Учитывая связь (7.3), для излучательной способности абсолютно черного тела можем записать:

$$r(\nu, T) = \frac{2\pi\nu^2}{c^2} kT. \quad (7.8a)$$

Формула Релея-Джинса совершенно точно описывает кривые на рис. 7.2 в области малых частот. Однако из нее следует, что интенсивность излучения должна бесконечно расти с частотой. Этот парадокс вошел в науку под названием «*ультрафиолетовой катастрофы*» (интенсивность ультрафиолетового излучения Солнца, согласно (7.8a), должна существенно превышать наблюдаемую).

Общее число возможных колебаний оказывается бесконечно большим, и они должны забрать всю энергию стенок, сколько бы ее к ним не подводили. Все предметы должны охлаждаться, а их тепло постоянно переходить в излучение. Не может быть равновесия излучения с веществом – таков вывод классической физики.

Выражение (7.8) получено на основе самых правильных законов классической физики. В конце XIX века ученым казалось, что физика достигла почти полного завершения и на основе ее законов можно объяснить все. Однако попытки объяснения распределения энергии в спектре абсолютно черного тела потерпели неудачу. Классическая физика потерпела катастрофу.

### **Формула Планка**

В 1900 году немецкий физик Макс Карл Эрнст Людвиг Планк (1858-1947) разрешил возникший парадокс следующим образом. Он предположил, что частицы, из которых состоят стенки, могут изменять свою энергию только дискретно, порциями, которые Планк называл *квантами* (лат. *quantitas* – количество). Энергия одного кванта:

$$\varepsilon = h \cdot \nu. \quad (7.9)$$

Коэффициент пропорциональности между поглощаемой или излучаемой энергией  $\varepsilon$  и частотой излучения  $\nu$  носит название *постоянной Планка*  $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  Дж·с.

Частицы, из которых состоят стенки, излучают электромагнитные волны различных частот. Мы рассмотрим только те излучатели, которые колеблются с частотой  $\nu$ . Согласно гипотезе Планка, они могут находиться в состояниях с дискретным набором энергий, отличающихся на  $h\nu$ . Например, если энергию основного состояния принять за ноль ( $\varepsilon_0=0$ ), то первое состояние имеет энергию  $\varepsilon_1=h\nu$ , второе —  $\varepsilon_2=2h\nu$  и т.д. (рис. 7.4).

Число осцилляторов, находящихся в разных энергетических состояниях, подчиняется распределению Больцмана (лекция 2, (2.4)): если в основном их  $N_0$ , то в первом —  $N_1 = N_0 e^{-\frac{h\nu}{kT}}$ , во втором —  $N_2 = N_0 e^{-\frac{2h\nu}{kT}}$  и т.д. Среднюю энергию

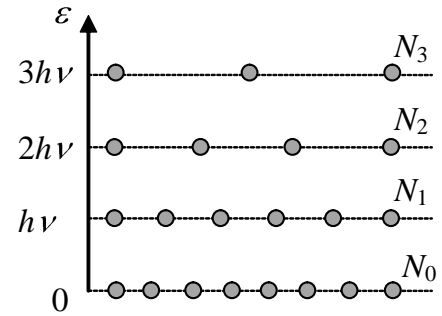


Рис. 7.4.

одного осциллятора, можно найти, разделив энергию всех осцилляторов на их число:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{0 + N_1 \cdot h\nu + N_2 \cdot 2h\nu + \dots}{N_0 + N_1 + N_2 + \dots} = h\nu \frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}} + 2e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + \dots}{1 + e^{-\frac{h\nu}{kT}} + e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + \dots}.$$

Найти отношение сумм двух бесконечных рядов задача, на первый взгляд, очень непростая. Но, заметим, что ряд в знаменателе представляет собой геометрическую прогрессию с первым членом, равным единице, и знаменателем  $e^{-x}$ , где  $x = \frac{h\nu}{kT}$ . Сумма такого ряда

известна. Обозначим ее:  $f(x) = 1 + e^{-x} + e^{-2x} + \dots = \frac{1}{1 - e^{-x}}$ .

Самое же интересное, что в этих обозначениях числитель представляет собой производную от знаменателя с обратным знаком:

$$e^{-x} + 2e^{-2x} + 3e^{-3x} + \dots = -f'(x) = -\left(\frac{1}{1 - e^{-x}}\right)' = \frac{e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2}.$$

Итак, для средней энергии осциллятора можно записать:

$$\langle \varepsilon \rangle = h\nu \frac{e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} \frac{1 - e^{-x}}{1} = h\nu \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} = \frac{h\nu}{e^x - 1} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Подставив это значение в формулу (7.8) вместо  $kT$ , для спектральной плотности равновесного теплового излучения получим:

$$u(\nu, T) = n(\nu) \langle \varepsilon \rangle = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (7.10)$$

Учитывая связь (7.3), для излучательной способности абсолютно черного тела можем записать:

$$r(\nu, T) = \frac{2\pi\nu^2}{c^2} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (7.10a)$$

Это и есть знаменитая *формула Планка*, правильно описывающая экспериментальные кривые во всем диапазоне частот.

### Вывод законов теплового излучения из формулы Планка

Согласно *принципу соответствия*, любая правильная новая научная теория должна содержать старые научные теории как предельный случай.

Формула Вина (7.6) справедлива для высоких частот. Предположим, что  $h\nu \gg kT$ , т.е.  $e^{\frac{h\nu}{kT}} \gg 1$ . Единицей в знаменателе (7.10) можно пренебречь, и тогда  $u(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}}$ . Это выражение совпадает с (7.6), определяя, кроме того, постоянные  $C_1 = \frac{8\pi h}{c^3}$  и  $C_2 = \frac{h}{k}$ .

Для малых частот справедлива формула Релея-Джинса (7.8). Предположим, что  $h\nu \ll kT$ , т.е.  $e^{\frac{h\nu}{kT}} \ll 1$ . Вспомним, что при малых  $x$   $e^x \approx 1 + x$ . Из (7.10) получим:  $u(\nu, T) \approx \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{\frac{h\nu}{kT} + 1 - 1} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT$ , что совпадает с (7.8).

Для того чтобы получить закон Стефана-Больцмана (7.4) и закон смещения Вина (7.5), сначала перейдем к обозначению  $x = \frac{h\nu}{kT}$  и учтем, что при этом  $d\nu = \frac{kT}{h} dx$ . Тогда  $R_T = \int_0^\infty r(\nu, T) d\nu = \frac{kT}{h} \int_0^\infty r(x, T) dx$ , где

$$r(x, T) = \frac{2\pi k^3 T^3}{h^2 c^2} \frac{x^3}{e^x - 1}. \quad (7.11)$$

Будем считать, что определенный интеграл:



$$\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}$$

за нас кто-то уже вычислил. Тогда:

$$R_T = \frac{2\pi^5 k^4}{15h^3 c^2} T^4.$$

Мы получили закон Стефана-Больцмана, в котором  $\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3} \approx 5,67 \cdot 10^{-8} \text{Вт}/(\text{м}^2 \text{К}^4)$ , что очень хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Для получения закона Вина, приравняем к нулю производную от функции (7.11):  $\frac{3x_m^2(e^{x_m} - 1) - x_m^3 e^{x_m}}{(e^{x_m} - 1)^2} = 0$  или  $3(e^{x_m} - 1) - x_m e^{x_m} = 0$ .

Численное решение этого трансцендентного уравнения дает  $x_m \approx 2,82$ . Таким образом:  $x_m = \frac{h\nu_m}{kT} \approx 2,82$ . Откуда:

$$\nu_m = \frac{2,82k}{h} T \approx 5,91 \cdot 10^{10} (\text{Гц}/\text{К}) \cdot T,$$

что прекрасно совпадает с (7.5а).

## Оптическая пирометрия

Оптическая *пирометрия* (от греч. *pyr* – огонь) представляет собой совокупность методов определения высоких температур, основанных на измерении интенсивности излучения света нагретым телом. Ее методы не требуют непосредственного контакта аппаратуры с исследуемым телом.

**Радиационные пирометры** представляют собой неконтактные температурные датчики, действие которых основано на законе Стефана-Больцмана. Датчик измеряет количество теплового излучения, полученного от объекта измерения.

Пирометр градуируют вначале по черному телу с известной температурой. Если тело не абсолютно черное, то измеряемая температура не является истинной. Пирометр измеряет так называемую *радиационную температуру*. Если известно отношение испускательной способности тела к испускательной способности абсолютно черного тела при этой температуре (*степень черноты*), то истинную температуру определить нетрудно. Для вольфрама это отношение равно 0,15, для серебра 0,04, для угля 0,52.

**Цветовая температура** определяется спектрометром. С помощью спектрометра измеряется распределение энергии в спектре излучающего тела и определяется положение максимума  $\lambda_m$  распределения. Температуру определяют по закону смещения Вина (7.5).

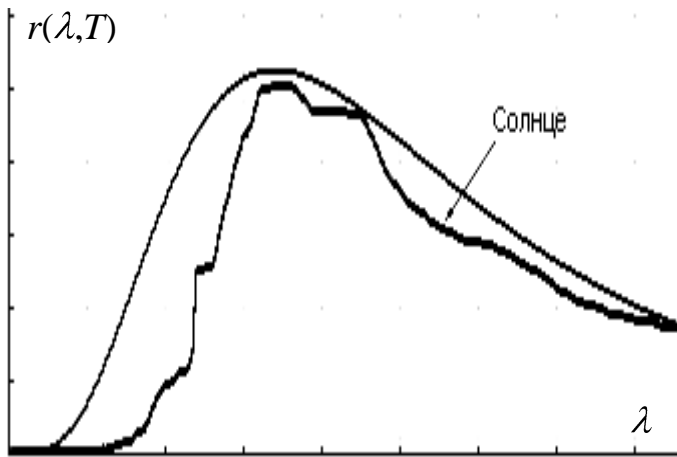


Рис. 7.5.

Если излучающее тело не является абсолютно черным, то применение закона Вина не вполне оправдано. Распределение в спектре такого тела можно отождествить с распределением энергии в спектре абсолютно черного тела при некоторой температуре. Определенную таким образом

температуру называют *цветовой*.

Например, на рис. 7.5 показаны кривые излучательной способности абсолютно черного тела при температуре 6500 К и Солнца. Как видно, Солнце с достаточно высокой степенью точности можно считать абсолютно черным телом с *цветовой* температурой около 6500 К (или немного меньше).

### Значение гипотезы Планка

Классическая физика рассматривает излучение света как непрерывное испускание электромагнитных волн. Однако такая концепция оказалась несостоятельной при описании взаимодействия света с веществом. Только гипотеза о том, что свет испускается дискретно, в виде квантов позволило Планку объяснить накопившиеся к концу XIX века экспериментальные факты.

По сути, Макс Планк заложил основу новой квантовой физики, которая на сегодняшний день занимает положение общепринятой физической концепции.

Успех теории Планка в объяснении излучения абсолютно черного тела дал новый толчок для истолкования других экспериментальных результатов, которые не могли быть объяснены в рамках классической теории. Некоторые из них мы рассмотрим далее.

## Лекция 8

- *Электричество из света.*
- *Квантовый бильярд.*
- *Волно-частицы.*
- *Прощай, траектория!*

### Рождение квантовой механики

#### Фотоэффект

Экспериментируя со своим искровым радиопередатчиком, Генрих Герц в 1887 году обнаружил, что освещение ультрафиолетовыми лучами электродов искрового промежутка, находящегося под высоким напряжением, облегчает проскакивание искры между ними. Тем самым он открыл новое явление, *фотоэлектрический эффект* (или просто *фотоэффект*). Суть его заключается в том, что падающий на электрод свет выбивает из него заряженные частицы. В 1899 году немецкий физик Филипп Эдуард Антон Ленард (1862-1947) доказал, что эти частицы представляют собой электроны.

Одним из первых, в 1888-1889 годах фотоэффект экспериментально исследовал русский физик Александр Григорьевич Столетов (1839-1896).

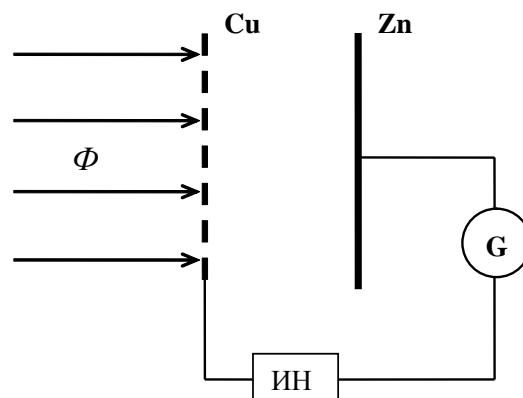


Рис. 8.1.

Схема его установки приведена на рис. 8.1. Установка состоит из пропускающей свет медной сетки (анода), цинкового электрода (катода), гальванометра и источника напряжения с изменяемой полярностью.

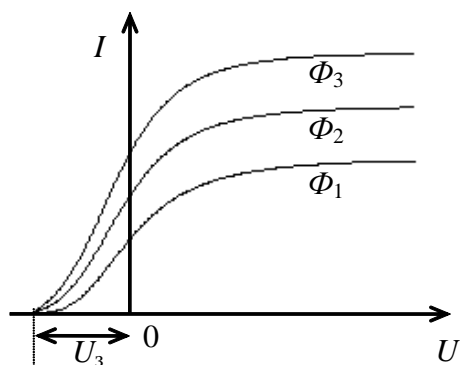


Рис. 8.2.

Световой поток  $\Phi$  падает сквозь анодную сетку на катод и выбивает из нее электроны. Электроны подхватываются электрическим полем и перемещаются к аноду. Возникающий в результате *фототок* регистрируется гальванометром.

Несколько зависимостей фототока в цепи от напряжения приведены на рис. 8.2. Кривые получены при различных

значениях светового потока ( $\Phi_1 < \Phi_2 < \Phi_3$ ). Из рисунка видно, что при некотором напряжении между электродами ток достигает максимального значения (*ток насыщения*). Это означает, что все электроны, выбиваемые из цинкового катода в единицу времени, достигают за то же время медного анода. Столетов установил, что ток насыщения пропорционален световому потоку.

Из графиков также видно, что ток течет даже при отсутствии напряжения между электродами, т.к. электроны при вылете из цинкового электрода имеют запас кинетической энергии и некоторые из них долетают до анода. Для обращения силы тока в нуль необходимо приложить некоторое обратное *задерживающее напряжение*.

По закону сохранения энергии максимальная кинетическая энергия электронов должна быть равна работе сил задерживающего электрического поля, т.е.:

$$\frac{m v_{\max}^2}{2} = e U_3, \quad (8.1)$$

где  $m$  и  $e$  – масса электрона и его заряд.

Значит, измерив задерживающее напряжение, нетрудно определить максимальную скорость электронов, покидающих цинковый электрод при его освещении. На первый взгляд, чем больше световой поток (т.е. падающая на катод световая энергия), тем большей должна быть скорость вылетающих электронов. Однако оказалось, что задерживающее напряжение не зависит от интенсивности света: все кривые выходят из одной точки.

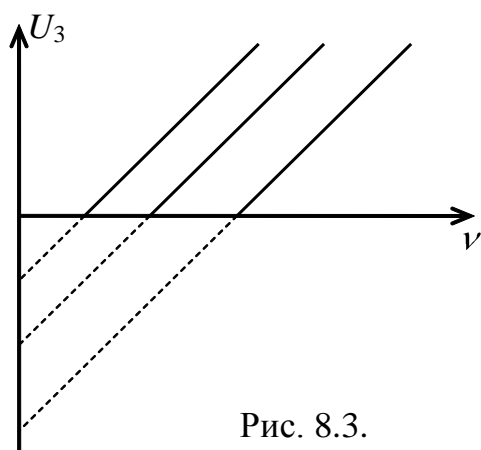


Рис. 8.3.

Еще одно противоречие обнаруживается при изучении зависимости задерживающего напряжения от частоты. На рис. 8.3 приведены такие зависимости для электродов, изготовленных из трех различных материалов. Как видно, запирающее напряжение линейно связано с частотой, и, кроме того, наклон линий не зависит от материала фотокатода.

Наконец, оказалось, что для каждого вещества существует *красная граница фотоэффекта*, т.е. минимальная частота света  $\nu_k$  (или максимальная длина волны  $\lambda_k$ ), при которой возможен фотоэффект.

## Формула Эйнштейна для фотоэффекта

Если считать свет электромагнитными волнами, то объяснить описанные противоречия невозможно. Действительно, в таком случае почти свободный электрон в металле можно представить себе раскачиваемым электрическим полем волны, как поплавок на поверхности воды. Чем больше амплитуда волны, тем больше энергии передается электрону. Поэтому, увеличивая интенсивность волны (пропорциональную квадрату амплитуды), можно, в принципе, раскачать электрон до любой энергии волной произвольной частоты.

В 1905 году Эйнштейн показал, что все закономерности фотоэффекта легко объясняются, если предположить, что свет распространяется такими же порциями (7.9), какими испускается и поглощается по гипотезе Планка. В этом случае свет, скорее, ведет себя как поток частиц с энергиями  $\varepsilon = h\nu$ . Такие «частицы» света Эйнштейн назвал *фотонами* (от. греч. *phōs* (род. *phōtos*) – свет).

При столкновении с электроном в металле фотон передает ему свою энергию. Часть этой энергии затрачивается на работу против сил, удерживающих электрон в металле, а ее остаток представляет собой кинетическую энергию выбитого из металла электрона:

$$h\nu = A_{\text{в}} + \frac{m\nu_{\text{max}}^2}{2}. \quad (8.2)$$

Величина  $A_{\text{в}}$  называется *работой выхода электрона*.

Совершенно очевидно, что, если энергия фотона меньше работы выхода, электрон не сможет вылететь из металла, и фотоэффект наблюдаться не будет. Поэтому для красной границы фотоэффекта сразу получается следующее выражение:

$$h\nu_{\text{кр}} = A_{\text{в}}. \quad (8.3)$$

Или:

$$\frac{hc}{\lambda_{\text{кр}}} = A_{\text{в}}. \quad (8.3a)$$

Из формулы (8.2) легко получить уравнения прямых на рис. 8.3, взяв значение кинетической энергии из (8.1):

$$U_3 = \frac{h}{e}\nu - \frac{A_{\text{в}}}{e}.$$

Видно, что тангенс угла наклона прямых действительно постоянен и равен  $h/e$ .

## Внутренний фотоэффект

Явление, при котором электроны под действием света вырываются из металла, называется *внешним фотоэффектом* или *фотоэлектронной эмиссией*.

Наряду с ним известен *внутренний фотоэффект*, при котором оптически возбужденные электроны остаются внутри освещаемого тела. При этом в веществе повышается концентрация свободных носителей заряда, а, следовательно, и проводимость. Проводимость в веществе, созданная за счет воздействия света, называется *фотопроводимостью*. Разработанные на основе этого явления фоторезисторы широко используются в качестве датчиков излучения.

В неоднородных полупроводниках наряду с изменением проводимости наблюдается также образование разности потенциалов (фото-ЭДС). Таким образом, достигается прямое преобразование световой энергии в электрическую. Источники фото-ЭДС (фотоэлементы) в последнее время находят очень широкое применение в качестве датчиков излучения и источников электрической энергии.

## Эффект Комптона

Еще более яркое подтверждение корпускулярной природы излучения дает эффект, обнаруженный в 1922 году американским физиком Артуром Холли Комптоном (1892-1962) и носящим ныне его имя.

Известно, что после прохождения препятствий волны не меняют частоты (длины волны). Однако было обнаружено, что длины волн рентгеновского излучения, рассеянного под различными углами на электронах, слабо связанных с атомами (почти свободных), отличаются от длины волны падающих лучей. Одновременно наблюдаются *электроны отдачи*, вылетающие под разными углами и имеющие импульсы, зависящие от этих углов.

Из эксперимента следует, что увеличение длины волны связано с углом рассеяния  $\theta$  соотношением:

$$\Delta\lambda = \Lambda(1 - \cos\theta). \quad (8.4)$$

Здесь  $\Lambda$  – константа, называемая *комптоновской длиной волны*.

Объяснение этому эффекту можно дать, предположив возможность упругого столкновения частицы электромагнитного излучения (фотона) со свободным электроном, подобно бильярдным шарам.

Считая, что фотон обладает определенной энергией и импульсом, а электрон до столкновения покоится, изобразим закон сохранения импульса в виде векторной диаграммы. Как видно из рис. 8.4,

$$p_e^2 = p_{\phi,0}^2 + p_\phi^2 - 2p_{\phi,0}p_\phi \cos\theta.$$

Кроме того, закон сохранения энергии позволяет записать:

$$E_{\phi,0} + E_{e,0} = E_\phi + E_e,$$

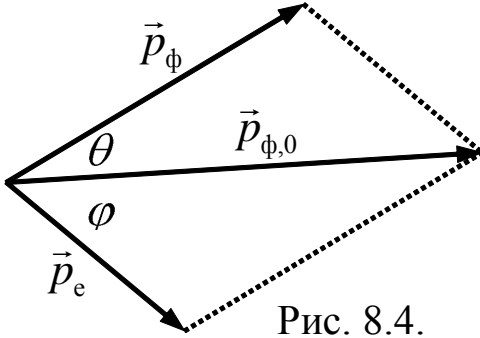


Рис. 8.4.

где  $p_{\phi,0}$ ,  $E_{\phi,0}$ ;  $p_{e,0}$ ,  $E_{e,0}$  – импульсы и энергии фотона и электрона до столкновения (согласно предположению, электрон до столкновения покоится, т.е.  $p_{e,0}=0$ ), а  $p_\phi$ ,  $E_\phi$ ;  $p_e$ ,  $E_e$  – импульсы и энергии фотона и электрона после столкновения.

Так как фотон – *релятивистская* частица (его скорость – это скорость света), для энергий и импульсов необходимы выражения из специальной теории относительности:

$$p_e = \frac{m_e v}{1 - v^2/c^2}; \quad E_e = \frac{m_e c^2}{1 - v^2/c^2}; \quad p_\phi = \frac{E_\phi}{c}$$

где  $m_e$  – масса электрона;  $v$  – скорость электрона отдачи;  $\lambda_0$  и  $\lambda$  – длины волн излучения до и после рассеяния;  $c$  – скорость света (см. Часть 1, (11.10), (11.14), (11.17)).

Учитывая, что энергия фотона, согласно (7.9),  $E_\phi = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ , запишем законы сохранения следующим образом:

$$\begin{cases} \frac{m_e^2 v^2}{1 - v^2/c^2} = \left(\frac{h}{\lambda_0}\right)^2 + \left(\frac{h}{\lambda}\right)^2 - 2\frac{h^2}{\lambda_0 \lambda} \cos\theta \\ \frac{hc}{\lambda_0} + m_e c^2 = \frac{hc}{\lambda} + \frac{m_e c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \end{cases}$$

Чтобы получить выражение (8.4), поступим следующим образом. Сначала разделим второе уравнение системы на  $c$ , перенесем слагаемые с длиной волны направо, а все остальное – налево, и возведем в квадрат:

$$\frac{m_e^2 c^2}{1 - v^2/c^2} + m_e^2 c^2 - \frac{2m_e^2 c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} = \left(\frac{h}{\lambda_0}\right)^2 + \left(\frac{h}{\lambda}\right)^2 - 2\frac{h^2}{\lambda_0 \lambda}.$$

Отнимем теперь это выражение от первого уравнения системы, получив:

$\frac{2m_e^2 c^2}{\sqrt{1-v^2/c^2}} - 2m_e^2 c^2 = 2 \frac{h^2}{\lambda_0 \lambda} (1 - \cos \theta)$ . Заметим, что из второго уравне-

ния системы следует равенство:  $\frac{m_e c^2}{\sqrt{1-v^2/c^2}} - m_e c^2 = \frac{hc}{\lambda_0} - \frac{hc}{\lambda}$  и, умно-

жив его на  $2m_e$ , подставим в предыдущее:

$$\frac{2m_e hc}{\lambda_0} - \frac{2m_e hc}{\lambda} = \frac{2h^2}{\lambda_0 \lambda} (1 - \cos \theta) \text{ или } \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0 \lambda} = \frac{h}{\lambda_0 \lambda m_e c} (1 - \cos \theta).$$

Учитывая, что  $\lambda - \lambda_0 = \Delta \lambda$ , окончательно получим:

$$\Delta \lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \theta)$$

Сравнивая это выражение с (8.4), видим, что экспериментальные данные как нельзя лучше соответствуют результатам расчета: фотон и электрон ведут себя как упругие бильярдные шары.

Более того, оказывается, что комптоновская длина волны выражается через фундаментальные постоянные и имеет значение

$$\Lambda = \frac{h}{m_e c} = 2,42 \cdot 10^{-12} \text{ м.}$$

Так как эта величина очень мала, эффект удается наблюдать только для рентгеновского или  $\gamma$ -излучения.

## Двойственная природа света

Гипотеза Планка для теплового излучений, теория Эйнштейна для фотоэффекта и объяснение Комптоном рассеяния электромагнитных волн высокой частоты на почти свободных электронах однозначно указывают на то, что свет представляет собой поток частиц, фотонов.

Одновременно возникает волнующий вопрос: каким образом эти идеи согласуются с электромагнитной волновой природой света, которая успешно объясняет такие явления, как его интерференция, дифракция и поляризация?

По этому поводу английский физик Уильям Брегг писал: «Неужели мы должны считать свет состоящим из корпускул в понедельник, вторник и среду, когда проводим опыты с фотоэффектом и эффектом Комптона, и представлять себе его волнами в четверг, пятницу и субботу, когда работаем с явлениями дифракции и интерференции?»



## Гипотеза де Бройля

Французский ученый Луи Виктор Пьер Раймон де Бройль (1892-1987) также заинтересовался вопросом двойственной природы света. Он решил, что свет не должен представлять собой исключительное физическое явление с двойственными свойствами.

По идее де Бройля, выдвинутой в 1923 году, если волны (свет) обладают свойствами частиц, то и частицы вещества (например, электроны) должны быть связаны с некоторым волновым процессом. «В оптике, – писал де Бройль, – в течение столетия слишком пренебрегали корпускулярным способом рассмотрения по сравнению с волновым; не делалась ли в теории вещества обратная ошибка?»

Фотон, частица света, характеризующегося длиной волны  $\lambda$ , обладает импульсом  $p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$ . Согласно де Бройлю, для частицы вещества, как и для фотона, длина волны, определяющая ее волновые свойства, выражается через импульс:

$$\lambda_B = \frac{h}{p}. \quad (8.5)$$

Выражение (8.5) определяет *длину волны де Бройля* для частицы.

Это, конечно, очень странная, с точки зрения восприятия гипотеза: очень уж разными свойствами обладают частицы и волны. Волну, например, можно с помощью полупрозрачного зеркала разделить на две части, но никто никогда не наблюдал пол-электрона. Однако вскоре гипотеза де Бройля была подтверждена экспериментально.

### Опыт Дэвиссона-Джермера

В 1927 году американские физики Клинтон Джозеф Дэвиссон (1881- 1958) и Лестер Хэлберт Джермер (1896-1971) исследовали отражение электронов от кристалла никеля. Рассматривая электроны только как частицы, невозможно ожидать какого-либо заметного максимума отражения в зависимости от угла падения. Однако на графике зависимости тока детектора обнаружились отчетливые максимумы. Анализ экспериментальных данных показал, что они описываются формулой Вульфа-Брэггов (см. Часть 2, лекция 12, (12.9)) для рентгеновского излучения с длиной волны, совпадающей с длиной волны де Бройля (8.5) для рассеиваемых электронов. Этот эксперимент стал первым подтверждением того, что электроны могут вести себя как волны, в соответствии с гипотезой де Бройля.

## Корпускулярно-волновой дуализм

Эксперименты по выявлению волновых свойств частиц были проведены не только с электронами. Оказалось, что рассеяние таких частиц как нейтроны, атомы и даже крупные молекулы можно объяснить лишь с учетом их волновых свойств.

Согласно современным представлениям, всякий микрообъект представляет образование особого рода, сочетающего в себе свойства и частицы, и волны. Тем не менее, объединяя в себе свойства частиц и волн, микрообъекты не являются ни тем, ни другим. Такая квантовомеханическая концепция получила название *корпускулярно волнового дуализма* (лат. *corpusculum* – частица; *dualis* – двойственный).

### Мысленный эксперимент

Для уяснения особенностей поведения микрочастиц рассмотрим следующий мысленный эксперимент. Пусть имеется непрозрачный для электронов экран  $\mathcal{E}$  с двумя щелями (рис. 8.5). Направим на экран пучок электронов, вылетающих из электронно-лучевой пушки  $\Pi$  и имеющих одинаковые скорости. За преградой поставим фотопластинку  $\Phi$ .

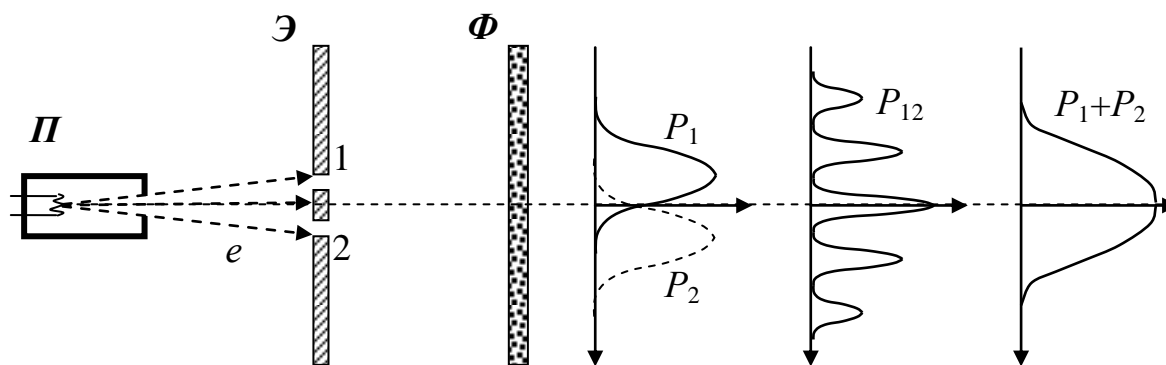


Рис. 8.5.

Сначала закроем щель 2 и произведем экспонирование фотопластинки. Степень почернения, характеризующая количество попавших в данную точку электронов, будет характеризоваться кривой  $P_1$ . Поставим другую фотопластинку и произведем экспонирование при закрытой щели 1. Почернение будет характеризоваться кривой  $P_2$ . В этих кривых ничего удивительного пока нет.

Откроем теперь обе щели и произведем экспонирование третьей фотопластинки. Степень ее почернения представлена кривой  $P_{12}$ . Эта картина не является наложением первых двух картин ( $P_1+P_2$ ). Она,

скорее, аналогична картине, получающейся при интерференции света в опыте Юнга. Налицо явный волновой характер распространения электронов.

На первый взгляд может показаться, что электрон (как волна в опыте Юнга) расщепляется на две части и «протискивается» через оба отверстия. Однако если мы поставим около каждой щели детектор, регистрирующий прохождение электрона, то обнаружим, что в момент появления электрона у щели 1, у щели 2 электрон отсутствует. Но это еще не все. Если мы точно установим, через какую щель прошел электрон, то интерференционная картина исчезнет. Вместо распределения  $P_{12}$  получится распределение  $P_1+P_2$ , характерное, скорее, для частиц. Наблюдение за электроном каким-то, казалось бы, непостижимым, способом уничтожает его волновую природу.

Можно попытаться представить себе, что волновые свойства связаны с коллективным поведением электронов в пучке, но и это не так. В 1948 году советскому физика Валентину Александровичу Фабриканту (1907-1991), на основе реального эксперимента, удалось показать, что даже в случае слабого электронного пучка, когда каждый электрон проходит через прибор независимо от других, возникающая при длительной экспозиции дифракционная картина не отличается от дифракционных картин, получаемых при короткой экспозиции для потоков электронов в десятки миллионов раз более интенсивных.

В классической физике «понять» – означало составить наглядный образ объекта или процесса. Но весь опыт человека, его интуиция связан с крупными (*макроскопическими*) телами. Мы можем интуитивно предвидеть, что будет с макрообъектами, но именно так микрообъекты и не поступают.

Квантовую механику нельзя понять в таком смысле слова. Всякая наглядная модель неизбежно будет действовать по классическим законам, и поэтому она непригодна для интерпретации квантовых процессов. Поэтому самое правильное, что можно сделать, это отказаться от попыток строить классические модели квантовых объектов. Наш «классический» мозг не может построить наглядную модель поведения объекта, подчиняющегося законам квантовой механики.

В этом и заключается квантовомеханическая сущность корпускулярно-волнового дуализма, непостижимого с классической точки зрения.

## Принцип неопределенности Гейзенберга

В классической механике состояние материальной точки определяется заданием ее координат и проекций импульса на оси координат (см. Часть 1, лекция 4). Эти величины заданные в зависимости от времени однозначно определяют траекторию движения точки.

К микрообъектам такой подход неприменим. Действительно, согласно гипотезе де Бройля в форме (8.5), электрон, обладающий импульсом  $p$ , характеризуется волновым процессом с длиной волны  $\lambda$ . Но точное значение длины волны может быть приписано лишь бесконечной гармонической волне, т.е. обладающий точно определенным импульсом электрон, как волна, полностью делокализован (т.е. занимает всю Вселенную).

Наоборот, чтобы получить «точечный» волновой всплеск, необходимо, в соответствии с математическими правилами (см. представления  $\delta$ -функции), сложить бесконечное число волн с длинами от нуля до бесконечности (т.е. со значениями импульса от бесконечности до нуля). Таким образом, точное определение значения импульса приводит к полной неопределенности координаты микрочастицы, а точное определение координаты – к полной неопределенности значения импульса.

В более строгой форме соотношения между неопределенностями проекций координат ( $\Delta x$ ,  $\Delta y$ ,  $\Delta z$ ) и импульсов ( $\Delta p_x$ ,  $\Delta p_y$ ,  $\Delta p_z$ ) получены в 1927 году немецким физиком-теоретиком Вернером Карлом Гейзенбергом (1901-1976):

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}; \quad \Delta y \cdot \Delta p_y \geq \frac{\hbar}{2}; \quad \Delta z \cdot \Delta p_z \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (8.6)$$

Эти соотношения носят название *соотношений неопределенностей Гейзенберга*. Используемая в них модифицированная постоянная Планка  $\hbar$  определяется следующим образом:  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

Аналогичные ограничения на точность измерения могут быть записаны и для пары энергия-время:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (8.6a)$$

Подчеркнем, что соотношения (8.6) и (8.6a) является следствием корпускулярно-волнового дуализма материи. Они не связаны с погрешностью измерения конкретных измерительных приборов, используемых в эксперименте.

Наличие у микрочастицы волновых свойств (невозможность одновременного определения координаты и импульса) означает отказ от одного из важнейших понятий классической механики – понятия траектории частицы. Действительно, двигаться по траектории для классической частицы означает одновременно находиться в некоторой точке и иметь определенную скорость (касательную к траектории в данной точке), что невозможно в соответствии с соотношениями (8.6) (с учетом того факта, что  $\vec{p} = m\vec{v}$ ).

В ряде случаев понятие траектории оказывается применимым и к микрочастицам, например, при движении электронов в электронно-лучевой трубке. Пройдя разность потенциалов порядка 100 В, электрон приобретает скорость порядка  $10^6$  м/с ( $eU = mv^2/2$ ). Если задаться неопределенностью положения электрона в 0,1 мм ( $10^{-4}$  м), то неопределенность скорости, из-за проявления волновых свойств электрона, составит:  $\Delta v \approx \hbar/(m \cdot \Delta x) \approx 10^{-34}/(10^{-30} \cdot 10^{-4}) = 1$  м/с, т.е. всего одну миллионную от его скорости. Это означает, что в пределах точности реальных измерений можно считать, что электроны в электронно-лучевой трубке движутся, как классические частицы.

Положение оказывается таким, как в оптике. Если размеры препятствий (в нашем случае толщина электронного пучка) велики по сравнению с длиной волны де Бройля (для электрона в предыдущем примере порядка  $\lambda_B \approx \frac{10^{-34}}{10^{-30} \cdot 10^6} = 10^{-10}$  м), то распространение микрочастиц происходит по траекториям, которые аналогичны световым лучам.

С другой стороны, размер атома составляет как раз около  $10^{-10}$  м, поэтому волновые свойства электрона должны проявляться в полную силу. Более того, размер атома как раз и определяется волновыми свойствами электрона.

Если бы электрон упал на ядро, то его координаты и импульс приняли определенное значение. Однако соотношение неопределенностей требует, чтобы  $\Delta p \cdot \Delta r \approx \hbar$ .

Мы не знаем, в какой точке внутри атома находится электрон, и каков у него импульс, поэтому предположим, что при измерении координаты и импульса можно получить любые значения, т.е.:

$$\Delta p = p, \Delta r = r. \Rightarrow p \cdot r \approx \hbar.$$

Полная энергия электрона в атоме складывается из кинетической и потенциальной. Например, для атома водорода:  $E = \frac{mv^2}{2} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$ .

Так как  $p \approx \frac{\hbar}{r}$ ,  $\frac{mv^2}{2} = \frac{(mv)^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} \approx \frac{\hbar^2}{2mr^2}$ . Тогда

$$E(r) \approx \frac{\hbar^2}{2mr^2} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}.$$

Найдем минимум функции  $E(r)$ , взяв от нее производную по  $r$  и приравняв к нулю:

$$\frac{dE(r)}{dr} \approx -\frac{\hbar^2}{mr^3} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = 0.$$

Откуда

$$r \approx \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2}. \quad (8.7)$$

Как мы увидим в лекции 10, это выражение совпадает с выражением для первой боровской орбиты в атоме водорода (см. (10.4)). Однако смысл его другой. Так как электрон в атоме – явление сугубо волновое, ни о каких орбитах (траекториях) речи быть не может. Мы умышленно оставили во всех формулах знак приближенного равенства, подчеркивая, что соотношения неопределенности не являются строгими равенствами.

Выражение (8.7) лишь определяет границы минимальной делокализации электрона в атоме водорода. Оно говорит нам, что, согласно принципу неопределенности, все, что мы знаем об электроне в атоме водорода, – это то, что он «размазан» где-то в области пространства, ограниченного сферой радиуса порядка  $r_m$ . Это совсем не похоже на движение по траектории.

На самом деле электрон в атоме размазан неравномерно. Он, скорее напоминает стоячую волну в «сферической» полости, границы которой задаются электрическим полем (притяжением отрицательно заряженного электрона к положительно заряженному ядру). Пучности этой волны определяют те области пространства, где электрон найти более вероятно.

## Лекция 9

- Волновое уравнение для частицы!
- Квантовый туннель.
- Энергия – по полочкам.
- Квантовый кот.

## Уравнение Шредингера

### Введение

Говорят, что после выступления молодого австрийского физика-теоретика Эрвина Рудольфа Йозефа Александра Шредингера (1887-1961) на одном из научных семинаров в Цюрихском университете в 1926 году, посвященного новым идеям, о том, что объекты микромира часто ведут себя скорее как волны, а не как частицы, слова попросил пожилой преподаватель и сказал: «Шредингер, вы что, не видите, что все это чушь? Или мы тут все не знаем, что волны – они на то и волны, чтобы описываться волновыми уравнениями?»

Шредингер обиделся и задался целью разработать волновое уравнение для описания частиц в рамках квантовой механики.

### Пси-функция

Как мы знаем, электрическое и магнитное поля в электромагнитной волне представляются функциями, являющимися решением волнового уравнения Максвелла (см. Часть 2, лекция 8, (8.12), (8.14)). Например, для магнитного поля волны, бегущей вдоль оси  $x$ , можно записать:  $H(x, t) = H_0 \cos(\omega t - kx)$ . Или в комплексной форме (см. Часть 2, лекция 13, (13.8)):  $\tilde{H}(x, t) = \tilde{H}_0 e^{\pm i(\omega t - kx)}$ .

Согласно формуле (7.9), энергия квантовой частицы связана с ее частотой:  $E = h\nu = \hbar\omega$ . Откуда:  $\omega = E/\hbar$ . В соответствии с формулой де Бройля (8.5), волновое число  $k$  может быть записано через импульс частицы:  $k = 2\pi/\lambda = 2\pi p/h = p/\hbar$ . Таким образом, волновой процесс, связанный с квантовой частицей, движущейся свободно вдоль оси  $x$ , можно охарактеризовать комплексной функцией:

$$\Psi(x, t) = \Psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)}. \quad (9.1)$$

Эту функцию принято называть *волновой функцией* свободной квантовой частицы или просто ее *пси-функцией*. Попытаемся выяснить, какому уравнению она удовлетворяет.

## Волновое уравнение свободной частицы

Возьмем производные от (9.1) по координате и времени:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = i \frac{p}{\hbar} \Psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)}; \quad \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -i \frac{E}{\hbar} \Psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)}.$$

Теперь возьмем еще раз производную по координате, учитывая,

что для свободной частицы  $E = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m}$ :

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{p^2}{\hbar^2} \Psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)} = -\frac{2mE}{\hbar^2} \Psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)}.$$

Сравнивая вторую производную по координате с производной по времени, заметим, что

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t). \quad (9.2)$$

Это и есть волновое уравнение квантовой частицы, свободно движущейся вдоль оси  $x$ .

## Волновое уравнение для частицы в потенциальном поле

Если на частицу действуют потенциальные силы, ее полная энергия представляет собой сумму кинетической и потенциальной

энергий:  $E = \frac{p^2}{2m} + U$ . Поэтому, формально,  $\frac{p^2}{2m} = E - U$  или:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{p^2}{\hbar^2} \Psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)} = -\frac{2m(E - U)}{\hbar^2} \Psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)}.$$

Сравнивая на этот раз вторую производную по координате с производной по времени, получим:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) + U(x, t) \Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t). \quad (9.3)$$

В (9.3) учтено, что потенциальная энергия частицы может зависеть от координат и времени.

Уравнение (9.3) можно обобщить на трехмерный случай:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\vec{r}, t) + U(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t), \quad (9.3a)$$

где  $\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$  – оператор Лапласа,  $\vec{r}$  – радиус-вектор частицы.

Уравнение (9.3a) является основным уравнением *нерелятивистской квантовой механики* и носит название *уравнения Шредингера*.



Отметим, что все приведенные выше выкладки не следует рассматривать как вывод уравнения Шредингера, которое представляет собой исходное основное предположение, справедливость которого доказывается всеми вытекающими из него следствиями, согласующимися с экспериментальными фактами.

### Смысл волновой функции

Квадрат амплитуды электромагнитной волны, как известно (см. Часть 2, формула (8.16) и 4 абзаца перед ней), характеризует плотность переносимой ей энергии. Но с точки зрения на свет, как на поток частиц, плотность энергии волны определяется числом фотонов в единице объема. Поэтому квадрат амплитуды электромагнитной волны пропорционален концентрации фотонов. Если пользоваться комплексной формой волны (см. Часть 2, (13.8)), то для определения концентрации фотонов нужно рассчитать квадрат модуля.

Логично предположить, что квадрат модуля пси-функции тоже будет описывать концентрацию микрочастиц или, для одной частицы, плотность вероятности ее обнаружения.

Такую интерпретацию пси-функции предложил в 1926 году немецкий физик-теоретик Макс Борн (1882-1970). Согласно Борну, квадрат модуля волновой функции определяет вероятность  $dP$  того, что частица будет обнаружена в пределах объема  $dV$ :

$$dP = |\Psi|^2 dV = \Psi\Psi^* dV, \quad (9.4)$$

где  $\Psi^*$  – комплексно сопряженная функция.

Так как нахождение частицы «хоть где-нибудь» при ее физическом наличии является достоверным событием, то вероятность такого события равна единице. Это означает, что интеграл от квадрата модуля пси-функции, взятый по всему доступному частице объему, равен единице:

$$\int |\Psi|^2 dV = 1. \quad (9.5)$$

Выражение (9.5) называют *условием нормировки* для волновой функции.

Где же точно находится частица? Указанная выше интерпретация лишает такой вопрос смысла. Лучший ответ состоит в том, что максимум величины  $|\Psi|^2$  соответствует именно той точке пространства, где наиболее вероятно нахождение частицы. В тех точках, где величина  $|\Psi|^2$  равна нулю, частица находиться не может.

В каких случаях частица ведет себя как волна, а в каких – как частица? Ответить на этот вопрос можно следующим образом. Если функция  $|\Psi|^2$  имеет заметную величину на большом протяжении, имеет смысл говорить о волновом явлении. Если же на малом, то мы имеем дело с проявлением корпускулярных свойств. (Заметим, что понятия «большое» и «малое» имеют смысл только в сравнении с предметами, с которыми взаимодействует частица.)

### Стационарное уравнение Шредингера

Если силовое поле, в котором движется частица, стационарно, то ее потенциальная энергия не зависит явно от времени:  $U(\vec{r}, t) = U(\vec{r})$ . Тогда в волновой функции можно явно разделить ее координатную и временную части:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) e^{-i\frac{E}{\hbar}t}. \quad (9.6)$$

Подставив (9.6) в (9.3а) и сократив после преобразований  $e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$ , для координатной части полной волновой функции получим следующее уравнение:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}) + U(\vec{r}) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}). \quad (9.7)$$

Или

$$\nabla^2 \psi(\vec{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U(\vec{r})) \psi(\vec{r}) = 0. \quad (9.7a)$$

Это уравнение называется *уравнением Шредингера для стационарных состояний* или *стационарным уравнением Шредингера*.

Рассмотрим далее ряд конкретных задач, использующих для своего решения это уравнение.

### Туннельный эффект

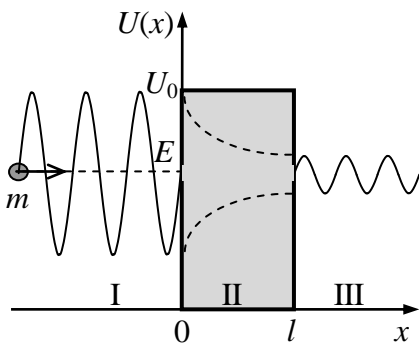


Рис. 9.1.

Как уже отмечалось, справедливость уравнения Шредингера доказывается вытекающими из него следствиями, согласующимися с экспериментальными фактами. К одному из наиболее удивительных предсказаний квантовой механики относится *туннельный эффект*.

Рассмотрим случай, показанный на рис. 9.1.

Частица с энергией  $E$  и массой  $m$  приближается к прямоугольному потенциальному барьеру слева. Высота потенциального барьера  $U_0$ , ширина  $l$ .

Согласно классическим представлениям, если энергия частицы больше высоты барьера  $E > U_0$ , то она беспрепятственно проходит «над барьером». Если же  $E < U_0$ , как изображено на рисунке, то частица «отражается», сквозь барьер она не проникает.

Действительно, в последнем случае в области барьера, т.е. при условии  $0 \leq x \leq l$ , имеем:  $E = \frac{m\omega^2}{2} + U < U \Rightarrow \frac{m\omega^2}{2} < 0$ , что лишено смысла.

Теперь рассмотрим ту же задачу с точки зрения квантовой механики. Разобьем «пространство», доступное частице, на три области, как показано на рис. 9.1. Области I и III соответствуют свободному движению частицы, поэтому, в соответствии с уравнением Шредингера (9.2), волновые функции частицы в этих областях представляет собой плоские монохроматические волны вида (9.1). На рис. 9.1 эти функции, условно, показаны в виде синусоид.

С формальной точки зрения, координатные части волновых функций частиц в областях I и III подчиняются одномерному уравнению (9.7а):  $\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi = 0$ .

Будем искать решение этого уравнения в виде:  $\psi = e^{\lambda x}$ . Подстановка приводит к характеристическому уравнению:  $\lambda^2 + \frac{2m}{\hbar^2}E = 0$ ,

откуда  $\lambda = \pm i \cdot k$ , где  $k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}$ . Таким образом, общее решение для областей I и III имеет вид:  $\psi_I = A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx}$ ;  $\psi_{III} = A_3 e^{ikx} + B_3 e^{-ikx}$ .

Решение в виде  $\psi \sim e^{ikx}$  соответствует волне, распространяющейся в положительном направлении оси  $x$ , а решение в виде  $\psi \sim e^{-ikx}$  волне, бегущей в отрицательном направлении.

Уравнение (9.7) для области II:  $\frac{d^2\psi}{dx^2} - \frac{2m}{\hbar^2}(U_0 - E)\psi = 0$ . Его решение является чисто экспоненциальным:  $\psi_{II} = A_2 e^{\kappa x} + B_2 e^{-\kappa x}$ , где  $\kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)}$ .

Формально, для нахождения коэффициентов  $A_k$  и  $B_k$  ( $k=1,2,3$ ) необходимо учесть, что функция  $\psi$  должна быть непрерывной во всей области изменений  $x$  (т.е.  $\psi_I(0) = \psi_{II}(0)$  и  $\psi_{II}(l) = \psi_{III}(l)$ ) и гладкой (т.е.  $\psi'_I(0) = \psi'_{II}(0)$  и  $\psi'_{II}(l) = \psi'_{III}(l)$ ).

Мы поступим проще. Заметим, что, во-первых, в области III имеется только волна, прошедшая через барьер, поэтому  $B_3=0$ , во-вторых, в области II функция не может возрасти, поэтому  $A_2=0$ . Тогда  $\psi_I = A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx}$ ;  $\psi_{II} = B_2 e^{-\kappa x}$ ;  $\psi_{III} = A_3 e^{ikx}$ .

Самое главное для нас – тот факт, что за барьером пси-функция частицы (функция  $\psi_{III}(x)$ ) не равна тождественно нулю, т.е. частица может быть обнаружена в области III, несмотря на то, что ее полная энергия меньше высоты барьера.

Попробуем выяснить, насколько вероятен проход частицы за барьер. Согласно смыслу волновой функции, вероятность падения частицы на барьер пропорциональна:  $A_1 e^{ikx} \cdot A_1^* e^{-ikx} = |A_1|^2$ , вероятность обнаружения частицы за барьером:  $A_3 e^{ikx} \cdot A_3^* e^{-ikx} = |A_3|^2$ . Отношение квадратов модулей амплитуд прошедшей и падающей волны определяет вероятность прохождения частицы через барьер. Эта величина носит название *коэффициента прохождения* или *коэффициента прозрачности D*:

$$D = \frac{|A_3|^2}{|A_1|^2}$$

Запишем условия непрерывности волновой функции и разделим все члены на амплитуду  $A_1$ :  $1 + \frac{B_1}{A_1} = \frac{B_2}{A_1}$ ;  $\frac{A_3}{A_1} e^{ikl} = \frac{B_2}{A_1} e^{-\kappa l}$ . Подставим во второе уравнение первое и выразим отношение амплитуд  $A_3$  и  $A_1$ :  $\frac{A_3}{A_1} = \left[ \left( 1 + \frac{B_1}{A_1} \right) e^{-ikl} \right] e^{-\kappa l}$ . Очевидно, что модуль величины, стоящей в квадратных скобках, примерно равен единице. Значит  $\left| \frac{A_3}{A_1} \right| \approx e^{-\kappa l}$ . поэтому, учитывая, что  $\kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)}$ , запишем:

$$D = \frac{|A_3|^2}{|A_1|^2} = \left| \frac{A_3}{A_1} \right|^2 \approx e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)} \cdot l}. \quad (9.8)$$

Из последнего выражения видно, что вероятность прохождения частицы через потенциальный барьер сильно зависит от ширины барьера и от разности  $U_0 - E$ . Так увеличение ширины барьера в три раза уменьшает  $D$  в  $e^3 \approx 20$  раз. Тот же эффект будет при возрастании  $U_0 - E$  в 4 раза. Коэффициент прохождения резко уменьшается также и при увеличении массы частицы.

В случае потенциального барьера произвольной формы  $U(x)$  коэффициент пропускания определяется выражением:

$$D \approx \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_0^l \sqrt{2m U(x) - E} \cdot dx\right). \quad (9.8a)$$

Прохождение потенциального барьера частицей, с классической точки зрения, как уже отмечалось выше, представляется абсурдным (кинетическая энергия меньше нуля). Единственное «классическое» объяснение эффекта – это считать, что частица как бы проходит через «туннель» в барьере, поэтому эффектом и назвали туннельным.

В квантовой механике деление энергии на кинетическую и потенциальную не имеет смысла. Действительно, определенность кинетической энергии означает определенность импульса, а определенность потенциальной энергии означает, что частица находится в точном заданном месте пространства. Это противоречит соотношению неопределенности.

Еще одна «странность» квантового барьера заключается в том, что он *может отразить микрочастицу даже с энергией, превышающей его высоту.*

В заключение отметим, что все написанное выше – не абстрактная теория. Уже в 1928 году советский и американский физик-теоретик Георгий (Джордж) Антонович Гамов (1904-1968) на основе туннельного эффекта описал особенности радиоактивного  $\alpha$ -распада.

В полупроводниках в определенных условиях возникает туннельный эффект на  $p$ - $n$ -переходе. Это позволило создать туннельные диоды – основу современной СВЧ-техники.

Не лишним будет упомянуть и один из инструментов современных нанотехнологических исследований – туннельный микроскоп, позволяющий сканировать проводящие поверхности буквально на атомном уровне.

Но, самое главное, туннельный эффект – это эффект, не имеющий аналога в классической механике.

## Квантование. Прямоугольная потенциальная яма

Рассмотрим частицу в одномерном прямоугольном потенциальном «ящике», за пределы которого она не имеет никакой возможности выйти. В этом случае потенциальная энергия частицы  $U$  равна нулю на ограниченном отрезке  $0 < x < l$ , а вне этой области  $U$  очень велика (стремится к бесконечности).

$$U(x) = \begin{cases} +\infty, & x < 0 \\ 0, & 0 \leq x \leq l \\ +\infty, & x > l \end{cases}$$

С формальной точки зрения необходимо решить одномерное уравнение:  $\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi = 0$  с граничными условиями  $\psi(0) = 0$  и  $\psi(l) = 0$ . Это уравнение мы только что решали и знаем, что  $\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$ , где  $k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}$ .

Первое граничное условие:  $A + B = 0$ , а второе:  $Ae^{ikl} + Be^{-ikl} = 0$ . Т.е.  $e^{ikl} - e^{-ikl} = 2i \cdot \sin(kl) = 0$  (в соответствии с формулой Эйлера).

Для справедливости данного равенства необходимо, чтобы выполнялось соотношение  $kl = \pi n$ , где  $n = 1, 2, 3, \dots$ .

Учитывая выражение для  $k$ , получаем странный, с точки зрения классической физики, но вполне квантовомеханический результат: *энергия частицы в «ящике» может принимать не любые, а лишь дискретные значения:*

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} n^2. \quad (9.9)$$

Опуская мнимую единицу (так как она не влияет на модуль), получим следующий вид волновых функций:  $\psi_n(x) = A \sin \frac{\pi nx}{l}$ .

Константа  $A$  находится из условия нормировки (9.5):  $A^2 \int_0^l \sin^2 \frac{\pi nx}{l} dx = A^2 \cdot \frac{l}{2} = 1$ . Таким образом,  $A = \sqrt{\frac{2}{l}}$ , т.е.:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{\pi nx}{l}. \quad (9.10)$$

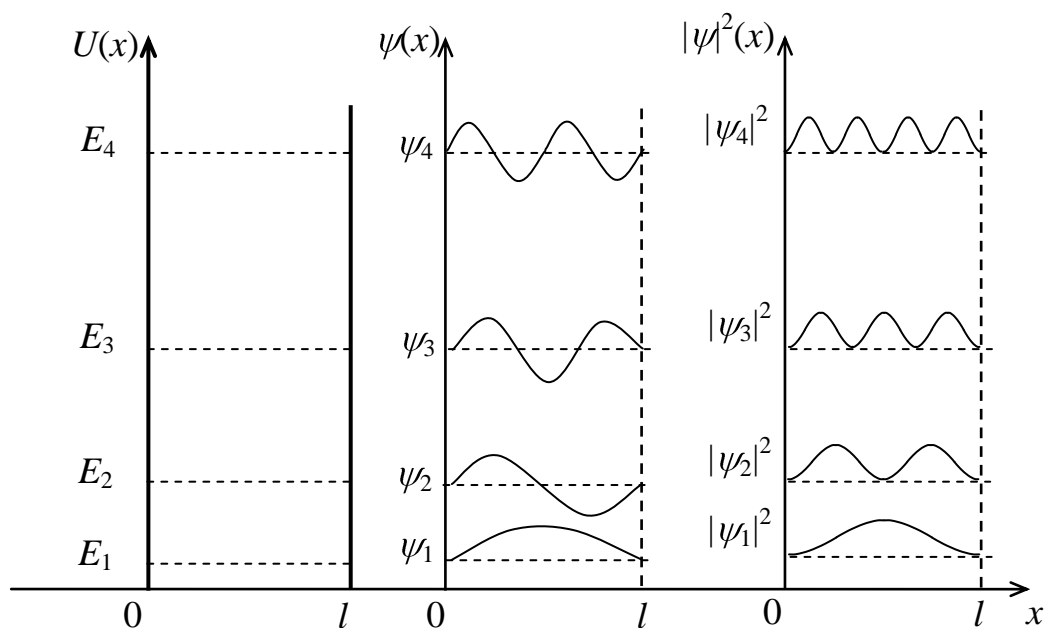


Рис. 9.2.

На рис. 9.2 в качестве иллюстрации к решению представлены дискретные уровни энергии вместе с видом соответствующих стационарных волновых функций и квадратов их модулей. Вы можете сравнить этот рисунок с рис. 7.3., чтобы убедиться, что волновые функции частицы в ящике представляют собой, в некотором смысле, те же стоячие волны.

Несмотря на очевидную искусственность построенной выше модели, она плодотворно используется для описания, энергетических свойств электронов в длинных линейных органических молекулах. Имеется и более реалистичный трехмерный аналог, например, для сферической «ямы».

### Квантовый гармонический осциллятор

Гармоническим осциллятором, как вы, наверное, помните, называют частицу, совершающую одномерное движение под действием квазиупругой силы:  $F = -kx$  (см. Часть 1, лекция 9 и Часть 2, лекция

13). Потенциальная энергия такой частицы:  $U = \frac{kx^2}{2}$ , а собственная

частота классического гармонического осциллятора равна:  $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$ .

Поэтому уравнение Шредингера для осциллятора имеет вид:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E - \frac{m\omega_0^2 x^2}{2} \right) \psi = 0, \quad (9.11)$$

К сожалению, в данном случае уравнение оказалось нелинейным (из-за  $x^2$ ), и его решение выходит далеко за рамки нашего курса. Но, тем не менее, общие принципы решения остаются такими же, как и в предыдущих задачах. Требование конечности и непрерывности решения приводит к условию квантования энергии осциллятора:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot \hbar\omega_0 = \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot h\nu_0, \quad (9.12)$$

где  $n=0,1,2, \dots$ .

На рис. 9.3 уровни энергии для наглядности вписаны в кривую потенциальной энергии. Уровни энергии осциллятора отстоят друг от друга на одинаковое расстояние  $\Delta E = \hbar\omega_0 = h\nu_0$ .

Этот результат соответствует гипотезе Планка (7.9): осцилляторы стенок нагретой полости действительно могут менять свою энергию порциями, испуская или поглощая при этом кванты электромагнитного излучения с энергией  $\varepsilon = \Delta E = \hbar\omega_0 = h\nu_0$ .

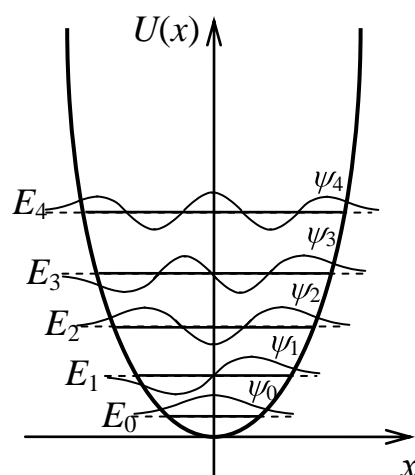


Рис. 9.3.

Еще одной важной особенностью формулы (9.12) является наличие наименьшей возможной энергии колебаний, называемое *нулевой энергией*. Ее значение:

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega_0 = \frac{1}{2} h\nu_0. \quad (9.12a)$$

Нулевые колебания иллюстрируют тот факт, что микробиъект не может упасть на дно потенциальной ямы. Падение на дно ямы означает обращение в нуль неопределенности импульса микробиъекта, а в этом случае координаты микрочастицы могут принимать любые значения, что противоречит самому факту пребывания микробиъекта в ограниченной потенциальной яме. Поэтому, кстати, ненулевой наименьшей энергией обладает и частица в «ящике».

Волновые функции осциллятора  $\psi_n(x)$  выражаются через полиномы Эрмита (Шарль Эрмит (1822-1901) – французский математик). Первые пять  $\psi$ -функций ( $n=0,1,2,3,4$ ) показаны на рис. 9.3. Они тоже напоминают стоячие волны, которые из-за конечности потенциальной энергии туннелируют «по краям» в запрещенную «классическими» законами область.



## **Понятие состояния в квантовой механике**

В квантовой механике понятие состояния системы приобретает совершенно иной, чем в классической механике, смысл. Прежде всего, в квантовой механике различают два разных типа состояний микроробъектов.

Если состояние некоторой квантовой системы полностью определяется ее волновой функцией, являющейся решением уравнения Шредингера, то такое состояние называют *чистым*. Но, чаще всего, чистое состояние системы задать нельзя из-за невозможности учета всех взаимодействий системы с ее окружением. Такие «неполностью» определенные состояния называют смешанными. Для описания смешанных состояний пользуются не волновой функцией, а *матрицей плотности*.

Смешанное состояние в квантовой механике является более общим, чем чистое. Например, в смешанном состоянии нельзя задать волновую функцию системы, но чистое состояние можно описать матрицей плотности.

К сожалению, мы вынуждены оставить теорию матрицы плотности, вместе с описываемыми ей смешанными состояниями, за рамками нашего, по сути вводного, курса физики. Отметим лишь, что описание чистых и смешанных состояний в квантовой механике, в некотором смысле, аналогично описанию классических систем частиц динамическими и статистическими методами.

Вернемся к описанию чистых состояний. Оказывается, даже с ними все не так просто с точки зрения «здравого смысла».

### **Квантовая суперпозиция**

Как видно из (9.3), уравнение Шредингера линейно относительно волновой функции. С математической точки зрения это означает, что, если его решением являются функции  $\psi_n$ , то возможным решением является также и их линейная комбинация (суперпозиция) с любыми постоянными комплексными коэффициентами  $C_n$ :

$$\psi = \sum_n C_n \psi_n \quad (9.13)$$

Это означает, что, если квантовая частица может находиться в одном из состояний, то она может находиться и одновременно во всех этих состояниях. Во всяком случае, именно так можно объяснить «двухщелевой» эксперимент, описанный в предыдущей лекции.

Если  $\psi_1$  и  $\psi_2$  – волновые функции для электрона, прошедшего соответственно через первую и вторую щель, то полная волновая функция, в соответствии с (9.13), представляет собой  $\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2$ . Результат наблюдения на экране будет определяться квадратом модуля волновой функции:

$$|\psi|^2 = (C_1\psi_1 + C_2\psi_2) \cdot (C_1^*\psi_1^* + C_2^*\psi_2^*) = |C_1\psi_1|^2 + |C_2\psi_2|^2 + 2\text{Re } C_1C_2\psi_1\psi_2,$$

в котором последнее слагаемое как раз и отвечает за волновые свойства электрона, описывая, по сути, интерференцию когерентных волн де Бройля (см. Часть 2, лекция 8 (11.2), (11.3)).

Теперь самое интересное. Опыт показывает, что когерентная квантовая суперпозиция разрушается при любом, *в том числе и информационном*, взаимодействии с окружением. Например, как мы уже отмечали, если следить за тем, через какую щель прошел электрон, интерференционная картина исчезает. Обычно наблюдение подразумевает взаимодействие. Чтобы «увидеть» электрон, можно рассеять на нем фотон. Как следует из эффекта Комптона, состояние электрона при этом изменится. Но, странно, что интерференция не возникает и в том случае, если мы, наблюдая только за одной щелью, просто знаем, что электрон через нее не проходил! Информация о том, что электрон прошел через первую щель, полученная без физического взаимодействия с электроном (т.е. мы просто знаем, что он не проходил через вторую), разрушает когерентную суперпозицию.

Об этом явлении говорят как о *коллapse* (лат. *collapsus* – рухнувший, ослабевший, упавший) волновой функции в процессе наблюдения. В связи с этим фактом иногда возникают довольно нелепые парадоксы. Вот, например, один из них.

### Шредингеровский кот

С квантовомеханической точки зрения, в любой момент времени состояние нестабильного атома описывается как суперпозиция  $C_1\psi_1 + C_2\psi_2$  нераспавшегося и распавшегося атома. За время порядка периода полураспада (см. лекцию 13) состояние  $\psi_1$ , описывающее нераспавшийся атом, перейдет в состояние  $\psi_2$ , описывающее распавшийся атом и продукты его распада (т.е. модуль коэффициента  $C_1$  убывает, а коэффициента  $C_2$  растет с течением времени).

Поместим в ящик вместе с таким атомом счетчик Гейгера, регистрирующий продукты распада. Для того чтобы драматизировать ситуацию и тем самым усилить убедительность рассуждения, Шредин-

гер предположил поместить в ящик еще и кота вместе с устройством, приводящимся в действие счетчиком Гейгера и способное разбить ампулу с ядом. При распаде атома и срабатывании счетчика включается устройство, и несчастный кот умирает.

Пока мы не наблюдаем за атомом, он находится в состоянии суперпозиции нераспавшегося и распавшегося атома. Но система в ящике – замкнутая, т.е. взаимодействие с внешним миром отсутствует. Тогда для нее можно написать волновую функцию вида:

$$C_1 \cdot (\psi_1 + \text{«живой кот»}) + C_2 \cdot (\psi_2 + \text{«мертвый кот»}).$$

И что же, пока мы не откроем ящик, кот будет находиться в состоянии суперпозиции живого и мертвого кота?

Как ни странно, абсолютно исчерпывающего ответа на этот вопрос в рамках квантовой механики, по-видимому, дать невозможно. Поэтому возникает масса дополнительных трактовок квантовой механики для объяснения подобных парадоксов, например: теория множественности Миров, теория скрытых параметров и т.п.

Наиболее плодотворной в настоящее время считается концепция, согласно которой, наш Мир принципиально такой, каким его описывает квантовая механика. Никаких парадоксов нет, все закономерно, просто мы, наблюдатели, имеющие «макроскопический» взгляд на природу, не можем с этим смириться. В поддержку этой концепции выступают тысячи экспериментов и позволяющих рассчитать их результаты с любой точностью квантовомеханических расчетов.

Практически все современные наукоемкие технологии основаны на законах квантовой механики. В первую очередь это касается спектроскопических методов, технологий полупроводниковых устройств и ряда других направлений.

Нельзя, например, не отметить мысленного эксперимента, придуманного Эйнштейном вместе с американскими физиками-теоретиками Борисом Яковлевичем Подольским (1896-1966) и Натаном Розеном (1909-1995) для опровержения квантовой механики (так называемый ЭПР-парадокс). В наше время доказано, что кажущаяся противоречивость выводов Эйнштейна вполне укладывается в рамки квантовой механики. На основе этого парадокса разработаны методы квантового шифрования, квантовой «телепортации», созданы квантовые компьютеры. Пока они, конечно, крайне несовершенны, но технологиям свойственно быстро развиваться.

## Лекция 10

- *Осколки неделимого атома.*
- *Быть может, эти электроны – миры...*
- *Без квантовой механики – никуда!*
- *Рассаживаем электроны в атоме.*

## Элементы физики атома

### Введение

Идея о том, что Мир состоит из очень маленьких, неделимых частичек, атомов, возникла в глубокой древности (см. лекцию 1). Правда, затем она была забыта на тысячи лет. Может быть это и хорошо. Если бы человечество создало атомную бомбу 1000 лет назад, то его история, возможно, уже бы давно закончилась.

В XIX веке неделимость атома была поставлена под сомнение. Исследование электрического разряда в газе, а затем и фотоэффекта, свидетельствовали, что атом состоит из заряженных частиц. В 1897 году английский физик Джозеф Джон Томсон (1856-1940) открыл электрон и показал, что он входит в состав вещества.

### Строение атома

#### Модель Томсона

Первой научной гипотезой о строении атома, опирающейся на новые открытия, была модель, предложенная все тем же Дж. Томсоном. В своей модели он развивает теорию строения атома, предложенную в 1901-1902 годах Уильямом Томсоном (лордом Кельвином). Атом Кельвина представляет собой сферу, равномерно заряженную положительным электричеством, в которой размещены электроны (пудинг с изюмом).

Дж. Томсон на основе своих расчетов установил, что электростатическая система из электронов, расположенных внутри равномерно заряженной положительным зарядом сферы, не будет устойчивой. Поэтому электроны должны быстро вращаться по круговым орбитам, расположенным на различных расстояниях от центра сферы.

Томсон заметил, что его модель дает возможность объяснить периодичность в химических свойствах элементов. Его расчеты показали, что в устойчивом состоянии электроны внутри заряженной сферы должны располагаться слоями.

Модель атома Томсона имела недостатки. Главным из них был вопрос о природе положительного заряда в атоме и его распределении.

### Модель Резерфорда

Модель атома Томсона просуществовала недолго. Опыты, начатые в 1907 году английским физиком (родившимся в Новой Зеландии) Эрнестом Резерфордом (1871 – 1937), дали результаты, которые не могли быть объяснены в рамках этой модели.

На самом деле, Резерфорд со своими ассистентами, немецким физиком Гансом Вильгельмом Гейгером (1882-1945) и новозеландским физиком Эрнестом Марсденом (1889-1970), пытался уточнить распределение заряда для модели атома Томсона.

Суть опыта Резерфорда заключалась в исследовании рассеяния положительно заряженных  $\alpha$ -частиц на тончайшей металлической (золотой, платиновой, серебряной, медной) фольге. Опыт осуществлялся следующим образом (рис. 10.1).

Узкий пучок  $\alpha$ -частиц, испускаемых радиом, попадал из источника ( $I$ ) на тонкую фольгу ( $\Phi$ ), после прохождения которой,  $\alpha$ -частицы рассеивались на различные углы  $\theta$ . Рассеянные  $\alpha$ -частицы ударялись об экран ( $\mathcal{E}$ ), покрытый сернистым цинком, и вызываемые ими вспышки (сцинтилляции) наблюдались в микроскоп ( $M$ ). Экран укреплялся неподвижно на объективе микроскопа. Микроскоп можно было вращать вокруг оси, проходящей через центр рассеивающей фольги и устанавливать под любым углом  $\theta$ .

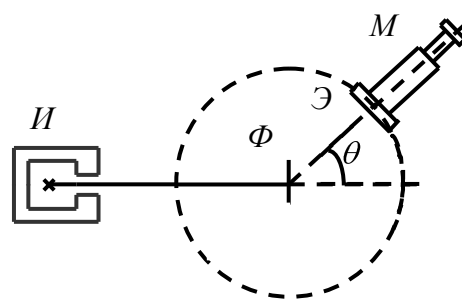


Рис.10.1.

В течение всей работы было подсчитано свыше 100 000 сцинтилляций!!!

Основная часть  $\alpha$ -частиц отклонялась после прохождения через фольгу на небольшие углы порядка  $0,5^\circ$ . Но очень небольшое число частиц (порядка  $1/8000$ ) отклонялись на углы около  $180^\circ$ . Это казалось столь же невероятным, как отскок пули от листа бумаги. Рассеяние на различных материалах показало, что вероятность «отскока»  $\alpha$ -частиц повышается с ростом атомного веса вещества.

Резерфорд пришел к выводу, что такой результат можно объяснить только на основе *ядерной модели атома*. Согласно этой модели, в центре атома находится положительно заряженное ядро, сосредотачивающее в себе почти всю его массу. Электроны вращаются вокруг ядра подобно планетам Солнечной системы. Однако эти расстояния огромны, по сравнению с размерами ядра. Поэтому большинство  $\alpha$ -частиц пролетает «сквозь» атом далеко от ядра и не отклоняется. Лишь некоторые  $\alpha$ -частицы могут приблизиться к ядру на малые расстояния и, поскольку их заряд имеет с ядром одинаковый знак, будут отброшены назад с огромнейшей силой. Причем эта сила будет тем больше, чем массивнее ядро и чем больше его заряд.

Произведя статистические расчеты, Резерфорд оценил размеры ядра значением порядка  $10^{-14}$  м. Размер атома, как известно, имеет величину порядка  $10^{-10}$  м. Т.е. ядро примерно в 10 000 раз меньше атома. Практически весь атом оказался пустой (для сравнения, расстояние от Солнца до Земли составляет всего около ста диаметров Солнца).

Между прочим, Кельвин упоминал о возможности существования внутри атома центрального положительно заряженного ядра. Эта идея, оставленная без внимания Дж. Томсоном, была развита японским физиком Хантаро Нагаока (1865-1950), который еще в 1903 году для объяснения атомных спектров предложил модель атома, в которой электроны располагаются вокруг центрального положительно заряженного ядра подобно кольцам Сатурна.

Интересно, что сто лет назад передовые идеи физиков увлекали не только их самих. В 1922 году газета «Московский понедельник» напечатала стихотворение Валерия Яковлевича Брюсова (1873-1924) «Атом».

Быть может, эти электроны  
 Миры, где пять материков,  
 Искусства, знания, войны, троны  
 И память сорока веков!

Еще, быть может, каждый атом –  
 Вселенная, где сто планет;  
 Там – все, что здесь, в объеме сжатом,  
 Но также то, чего здесь нет.

## Теория Бора

Электроны в атоме Резерфорда не могут находиться в статическом равновесии. Они должны быстро вращаться вокруг ядра. Однако такая модель противоречит законам классической электродинамики. Электроны, вращаясь вокруг ядра, движутся с ускорением и, следовательно, излучают электромагнитные волны. Процесс излучения сопровождается потерей энергии. Электрон, теряя энергию, теряет скорость и, в конце концов, должен упасть на ядро (в атоме Томсона электроны тоже вращались, но им некуда было падать). Расчет показывает, что атом Резерфорда не должен «жить» больше, чем, примерно,  $10^{-8}$  с. Однако все наше существование однозначно свидетельствует, что атомы устойчивы.

## Спектры атомов

Электроны в атоме Резерфорда, в принципе могут вращаться с любыми скоростями. Это означает, что частоты их обращения вокруг ядра и, соответственно, частоты излучаемых электромагнитных волн также могут принимать любые значения. Но эксперимент указывал на то, что спектры атомов представляют собой наборы отдельных линий с определенными длинами волн. Еще в 1885 году швейцарский физик и математик Иоганн Якоб Бальмер (1825-1898) установил, что длины волн, излучаемых атомами водорода в видимой части спектра выражаются простой формулой:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (10.1)$$

где  $R \approx 1,097 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$  – константа, называемая постоянной Ридберга.

Позднее было исследовано распределение спектральных линий водорода в ультрафиолетовой и инфракрасной областях и установлено, что все линии описываются обобщенной формулой Бальмера:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (10.1a)$$

Линии в спектре разделяются на серии (лат. *series* – ряд).

$k = 1, n = 2, 3, 4, \dots$  – серия Лаймана – 1906 г., УФ-область спектра.

$k = 2, n = 3, 4, 5, \dots$  – серия Бальмера – 1885 г., видимая область.

$k = 3, n = 4, 5, 6, \dots$  – серия Пашена – 1908 г., ИК-область спектра.

$k = 4, n = 5, 6, 7, \dots$  – серия Брэкета – 1922 г., ИК-область спектра.

$k = 5, n = 6, 7, 8, \dots$  – серия Пфунда – 1924 г., ИК-область спектра.

$k = 6, n = 7, 8, 9, \dots$  – серия Хэмпфри – 1953 г., ИК-область спектра.

## Постулаты Бора

Размышляя над теорией атома, датский физик-теоретик Нильс Хенрик Давид Бор (1885-1962) пришел к заключению, что, оставаясь на позициях классической электродинамики невозможно разработать теорию строения атома. Почти случайно познакомившись с формулой Бальмера в 1913 году, он окончательно понял, что объяснить дискретность спектральных линий можно только с позиции квантовых представлений.

Для разрешения противоречий планетарной модели атома Резерфорда Бор предложил следующие *постулаты*:

1. В атоме существуют *стационарные орбиты*, двигаясь по которым электрон не излучает. Момент импульса электрона на таких орбитах кратен постоянной Планка:

$$m\omega_n r_n = n \cdot \hbar, \quad (10.2)$$

где  $m$  – масса электрона;  $r_n$  – радиус  $n$ -ой стационарной орбиты электрона;  $\omega_n$  – его скорость на этой орбите;  $\hbar = h/2\pi$  – постоянная Планка,  $n$  – число, принимающее значения 1,2,3,...

2. Атом излучает или поглощает порцию энергии  $\varepsilon = h\nu$ , когда электрон переходит с одной стационарной орбиты на другую.

$$h\nu = E_n - E_k, \quad (10.3)$$

где  $E_n$  и  $E_k$  – энергии электрона на  $n$ -ой и  $k$ -ой стационарных орбитах.

Полная энергия электрона в атоме водорода складывается из кинетической и потенциальной:  $E = \frac{m\omega^2}{2} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{r}$ .

С другой стороны, согласно второму закону Ньютона, центростремительное ускорение электрона возникает под действием кулоновской силы со стороны ядра:  $m \frac{\omega^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$ . Умножив левую и правую части этого равенства на  $mr^3$ , заметим, что слева получился квадрат момента импульса электрона:  $m^2\omega^2 r^2 = \frac{e^2 mr}{4\pi\varepsilon_0}$ . В соответствии с первым постулатом (10.2) для стационарных орбит, получим:

$$r_n = \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{me^2} n^2. \quad (10.4)$$



Расчет радиуса первой орбиты атома водорода (*первый Боровский радиус*) (сравните (10.4) при  $n = 1$  с (8.7)) дает значение  $r_1 \approx 0,53 \cdot 10^{-10}$  м. Таким образом, диаметр атома водорода в основном состоянии равен, примерно,  $10^{-10}$  м.

Вновь вернемся ко второму закону Ньютона, для электрона в атоме водорода. Согласно ему:  $\frac{mv^2}{2} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$ . Подставив это выраже-

ние в выражение для полной энергии, получим:  $E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$ . Или

окончательно, с учетом (10.4) для стационарных орбит:

$$E_n = -\frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}. \quad (10.5)$$

Мы видим, что энергия электрона в атоме может принимать только дискретный ряд значений (знак « $\leftarrow$ » означает, что электрон находится в атоме в связанном состоянии).

Легко убедиться, что теория Бора объясняет серийные закономерности в спектре излучения атома водорода. Согласно второму постулату:  $h\nu = \frac{hc}{\lambda} = E_n - E_k$  или  $\frac{1}{\lambda} = \frac{E_n - E_k}{hc}$ . С учетом (10.5):

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \left( \frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

Как видим, постоянная Ридберга выражается через фундаментальные физические константы:  $R = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c}$ , а рассчитанное таким способом значение хорошо согласуется с экспериментальным.

### Затруднения теории Бора

Теория Бора позволяла рассчитывать лишь спектры водородоподобных атомов, т.е. атомов имеющих только один электрон.

Например, она достаточно хорошо объясняет спектр однократно ионизированного атома гелия, стоящего в таблице Менделеева вслед за водородом. Однако спектр неионизированного гелия она объяснить не смогла, не говоря уже о спектрах других многоэлектронных атомов.

Кроме того, согласно (10.2), в основном состоянии орбитальный момент импульса электрона в атоме водорода:  $L = m\omega_1 r_1 = \hbar$ , тогда

как эксперимент для атома водорода в основном состоянии дает значение:  $L = 0$ .

Теория Бора была внутренне противоречивой. При создании модели атома водорода используются законы механики и закон Кулона. Однако вводятся постулаты, запрещающие электрону излучать, тогда как по законам классической электродинамики он должен излучать. Смысл такого «запрета» с классической точки зрения совершенно неясен.

Интересно отметить, что постулат (10.2) можно представить и так:  $m v_n r_n = \frac{h}{2\pi} n$  или  $2\pi r_n = n \frac{h}{m v_n}$ . Последнее равенство, с учетом (8.5), можно прочесть как условие кратности длины стационарной орбиты длине волны де Бройля электрона. Правда, во-первых, в 1913 году де Бройль еще не высказал своей гипотезы, и, во-вторых, что гораздо важнее, понятие орбиты (траектории) для волны – совершенно бессмысленная вещь (см. лекцию 8).

Сам Бор прекрасно понимал противоречивость своей теории. Выступая в 1913 году с докладом «О спектре водорода», он, в частности сказал: «... Я хотел бы выразить надежду, что я выразался достаточно ясно, и вы поняли, то резкое противоречие, в котором стоят изложенные соображения к поразительно гармоническому кругу представлений, которые по справедливости называют классической электродинамикой. С другой стороны, я стремился пробудить в вас надежду, что, быть может, именно подчеркивание указанного противоречия приведет со временем к некоторой связности и новых представлений».

### **Элементы квантовой механической теории атома**

Как уже отмечалось (см. лекцию 8), размер атома сравним с длиной волны де Бройля для находящихся в нем электронов. Поэтому поведение электронов в атоме может быть правильно описано только на языке волновой функции (см. лекцию 9).

Стационарное уравнение Шредингера для электрона в атоме водорода имеет вид:

$$\nabla^2 \psi(\vec{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \right) \psi(\vec{r}) = 0. \quad (10.6)$$

Это уравнение проще решать не в декартовых, а в сферических координатах

$$\nabla^2 \psi(r, \theta, \varphi) + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \right) \psi(r, \theta, \varphi) = 0, \quad (10.6a)$$

где  $r \sin \theta \cos \varphi = x$ ,  $r \sin \theta \sin \varphi = y$ ,  $r \cos \theta = z$  и

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}.$$

Как вы видите, уравнение (10.6a) – нелинейное. Однако независимость потенциальной энергии от сферических углов  $\theta$  и  $\varphi$  позволяет разделить волновую функцию на координатную и угловую части. Решение уравнения (10.6), которое мы по понятным причинам не приводим, дает

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (10.7)$$

Радиальная часть волновой функции электрона  $R_{nl}(r)$  выражается через обобщенные полиномы Лагерра  $L_i^j(x)$ :

$$R_{nl}(r) = \sqrt{\left( \frac{2}{r_1 n} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} \left( \frac{2r}{r_1 n} \right)^l L_{n+l}^{2l+1} \left( \frac{2r}{r_1 n} \right) e^{-\frac{r}{r_1 n}}, \quad (10.7a)$$

а угловая часть представляет собой сферические гармоники и определяется присоединенными полиномами Лежандра  $P_l^m(x)$ :

$$Y_{nl}(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^m}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}. \quad (10.7b)$$

Значение  $r_1$  представляет собой радиус первой Боровской орбиты, а числа  $n$ ,  $l$  и  $m$  – квантовые числа, возникающие при решении уравнения (10.6) из требований физичности решения.

Главное квантовое число  $n = 1, 2, 3, \dots$ , согласно (10.7a), определяет быстроту «спадания» волновой функции электрона при удалении от ядра. Кроме того, именно этим числом определяется энергия электрона в атоме водорода (выражение для нее в квантовомеханическом случае совпадает с (10.5)).

Орбитальное квантовое число  $l$  может принимать любые целые значения от нуля до  $n-1$  ( $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ ). Оно определяет «форму» волновой функции (ее распределение в пространстве) и задает значение орбитального момента импульса электрона:

$$L = \hbar \sqrt{l(l+1)}. \quad (10.8)$$

Видно, кстати, что в основном состоянии при  $n = 1$  ( $l = 0$ ) электрон не обладает орбитальным моментом импульса ( $L = 0$ ), что полностью соответствует данным эксперимента. Как это понять? Представить наглядно это нельзя. Электрон, как классическая частица, движущаяся по траектории, должен в таком случае вращаться вокруг ядра одновременно в противоположные стороны. Это, конечно, невозможно. Но электрон – квантовая частица, поэтому его волновая функция вполне может быть суперпозицией волновых функций, описывающих электрон, вращающийся в разные стороны (см. лекцию 9).

Магнитное квантовое число  $m$  принимает целые значения в пределах  $\pm l$  ( $l = -l, -l+1, \dots, 0, 1, \dots, l$ ) и определяет проекцию орбитального момента импульса электрона на произвольное направление:

$$L_z = m\hbar. \quad (10.8a)$$

Свое название это число получило из-за того, что определяет распределение волновой функции во внешнем магнитном поле.

Итак, с точки зрения квантовой механики, состояние электрона в атоме водорода, характеризуется набором целых чисел  $n$ ,  $l$  и  $m$ . Атом водорода может иметь одно и то же значение энергии, находясь в нескольких различных состояниях. Состояния с одинаковой энергией называются *вырожденными*, а число различных состояний с каким-либо значением энергии называется *кратностью вырождения* соответствующего энергетического уровня.

В атомной физике применяются заимствованные из спектроскопии условные обозначения состояния электрона с различными значениями момента импульса. Электроны, находящиеся в состоянии с различными значениями квантового числа  $l$  имеют следующие названия:  $l = 0$ , – *s*-электрон (от англ. *sharp* – резкий);  $l = 1$  – *p*-электрон (англ. *principal* – главный);  $l = 2$  – *d*-электрон (англ. *diffuse* – размытый);  $l = 3$  – *f*-электрон (англ. *fine* – тонкий);  $l = 4$  – *g*-электроном (англ. буква *g* – следующая, после *f*);  $l = 5$  – *h*-электрон (англ. буква *h* – следующая, после *g*).

Значение главного квантового числа указывается перед условным обозначением квантового числа  $l$ . Например, электрон в состоянии с  $n = 2$  и  $l = 1$  обозначается символом  $2p$ .

Испускание и поглощение фотона происходит при переходе с одного уровня на другой. В квантовой механике доказывается, что не все переходы разрешены. Существуют так называемые *правила отбора*. Например, переходы разрешены, если  $\Delta l = \pm 1$ . Это означает,

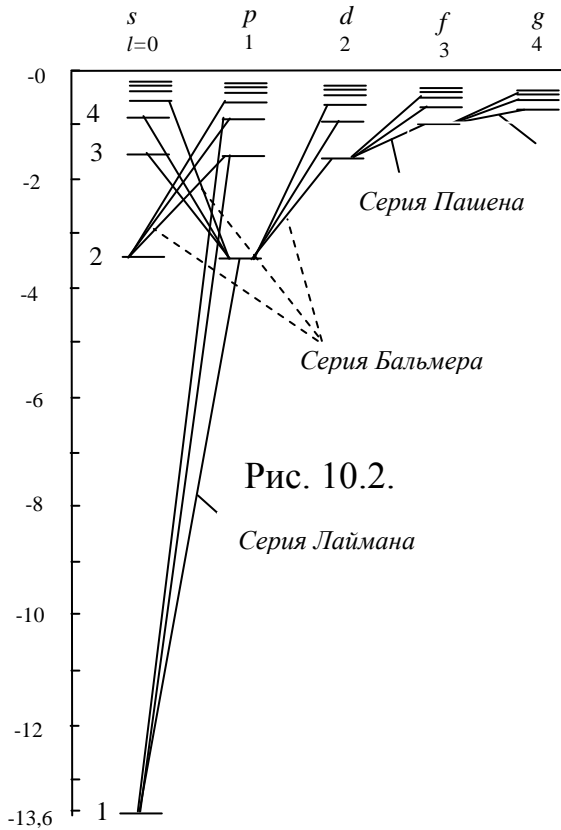


Рис. 10.2.  
Серия Лаймана

что возможны только такие переходы, при которых  $l$  изменяется на единицу. Правило отбора есть, как показано далее, есть следствие закона сохранения момента импульса.

На рис. 10.2 показаны разрешенные переходы в спектре атома водорода.

В теории Бора была возможность наглядно представить каждое квантовое состояние. Это достигалось указанием параметров орбит, по которым движется электрон. Квантовая теория отрицает существование определенных орбит в атомах. Решая уравнение Шредингера, мы по-

лучаем лишь суждение о вероятности нахождения электрона в том или ином месте. Квадрат модуля волновой функции определяет плотность вероятности обнаружения частицы в данной точке, а произведение заряда электрона на эту величину представляет собой плотность заряда.

Зная  $|\psi|^2$  в каждой точке атома, можно представить себе статистическое распределение заряда в атоме для данного квантового состояния. Получается, что заряд электрона как бы «размазан» с различной плотностью по всему атому, образуя *электронное облако*.

Например, из (10.7а) и (10.7б) получается, что состояние  $1s$  обладает сферической симметрией ( $Y_{00}(\theta, \varphi) = \text{const}$ ). Причем плотность вероятности в зависимости от расстояния до ядра имеет максимум на расстоянии, соответствующем как раз первому Боровскому радиусу. В случае более высоких энергетических состояний:  $2s$ ,  $3s$  и т.д. функция  $|\psi|^2$  также имеет сферическую симметрию. Однако эта функция имеет в состоянии  $2s$  два максимума, а в состоянии  $3s$  три и т.д. (рис.10.3).

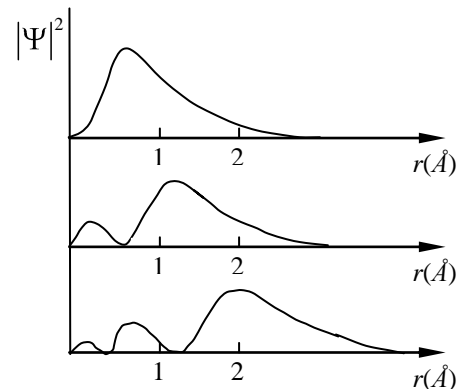


Рис. 10.3.

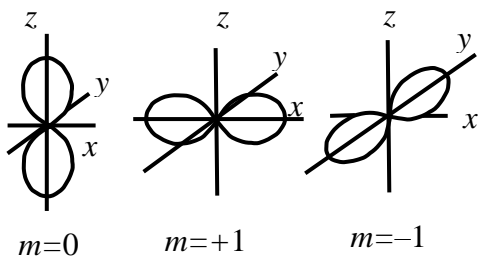


Рис. 10.4.

На рис. 10.4 представлены формы распределения электронного облака для  $p$ -состояния, т.е. с  $l = 1$ . Таких состояний три:  $m=0$  и  $m = \pm 1$ . Конечно, эти рисунки дают очень приблизительную картину строения атома.

## Спин

Развитие спектроскопии высокого разрешения установило наличие так называемого *тонкого* расщепления спектральных уровней атомов. Эти дополнительные подуровни не объяснялись в рамках трех описанных выше квантовых чисел.

Проще всего было объяснить эти особенности спектра наличием у электрона дополнительного магнитного момента, не связанного с орбитальным движением. Для этого имеющему электрический заряд электрону достаточно было бы вращаться вокруг собственной оси, как волчок (англ. *spin* – волчок, веретено).

Такие идеи высказывали многие ученые, но имелись две принципиальные проблемы. Во-первых, отношение магнитного момента к механическому в этом случае не равнялось, как должно было, магнетону Бора (см. Часть 2, лекция 6, (6.1) и (6.2)). Во-вторых, что самое неприятное, скорость вращения поверхности электрона (как шарика с классическим электромагнитным радиусом) должна была бы превышать скорость света.

В 1925 году, по недосмотру научного руководителя австрийского физика-теоретика Пауля Эренфеста (1880-1933) два молодых американских физика-теоретика, Сэмюэл Абрахам Гаудсмит (1902-1978) и Джорж Юджин Уленбек (1900-1988) все же опубликовали статью, рассматривающую электрон, как волчок. Когда они узнали о проблемах этого описания и хотели отозвать статью, было поздно, Эренфест отправил статью в печать. В утешение он сказал своим ученикам: «Вы оба достаточно молоды, чтобы позволить себе сделать одну глупость!» Теперь Уленбека и Гаудсмита считают первооткрывателями спина электрона.

Итак, электрон обладает еще одной степенью свободы, которой соответствует четвертое спиновое квантовое число  $m_s$ . Опыт показывает, что проекция собственного момента импульса электрона может быть равна  $-\hbar/2$  или  $\hbar/2$ , поэтому  $m_s = \pm 1/2$ .

Важно отметить, что спин электрона не является следствием решения уравнения Шредингера типа (9.3а). Он появляется в квантовой теории только при учете релятивистских свойств материи.

Впервые релятивистское квантовомеханическое уравнение для электрона, из которого естественным образом вытекало не только наличие спина у электрона, но и наличие у него двойника-античастицы – *позитрона*, вывел в 1928 году английский физик-теоретик Поль Адриен Морис Дирак (1902-1984).

В настоящее время установлено, что спин является внутренним свойством всех элементарных частиц (есть, правда, частицы, для которых спин равен нулю).

Правило отбора  $\Delta l = \pm 1$  обусловлено, например, тем, что фотон обладает собственным моментом импульса (спин фотона – единица). При испускании фотон уносит этот момент импульса из атома, а при поглощении – приносит. Правило отбора есть, таким образом, просто следствие закона сохранения момента импульса.

Наличие спина объясняет тонкую структуру атомных спектров: к расщеплению основных уровней энергии приводит взаимодействие орбитальных и спиновых магнитных моментов электронов. Существует и еще более тонкое, *сверхтонкое*, расщепление уровней энергии, приводящее к *сверхтонкой структуре* спектра. Оно обусловлено взаимодействием спинов электронов и ядер в атомах.

### **Многоэлектронные атомы**

Точно решить уравнение Шредингера для атомов, имеющих более одного электрона, невозможно. И это не проблема самой квантовой механики. Точного решения нельзя получить и в классической задаче трех и более тел. Главное, что при таком подходе существует принципиальная возможность решения, например, используя приближенные или численные методы решения.

Как показывает последовательный квантовомеханический анализ, состояние электрона в любом атоме, как и в атоме водорода, характеризуется четырьмя квантовыми числами: главным ( $n=1,2,3, \dots$ ), орбитальным ( $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ ), магнитным ( $m = -l, \dots, 0, \dots, +l$ ) и спиновым ( $m_s = + 1/2, -1/2$ ).

Энергия многоэлектронного атома из-за взаимодействия электронов между собой зависит не только от  $n$ , но и от других кванто-

вых чисел. В основном эта зависимость определяется числами  $n$  и  $l$ , но, кроме того, имеется слабая зависимость энергии от чисел  $m$  и  $m_s$ .

В нормальном состоянии атома электроны должны располагаться на самых низких доступных для них энергетических уровнях. Поэтому, казалось бы, в любом атоме в нормальном состоянии  $1s$  ( $n = 1$ ,  $l = 0$ ), а основные термы всех атомов должны быть типа  $S$  – термов ( $l = 0$ ). Однако опыт показывает, что это не так.

Один из законов квантовой механики, называемый принципом Паули (Вольфганг Эрнст Паули (1900-1958), швейцарский физик-теоретик), утверждает, что в одном атоме не может быть двух электронов, обладающих одинаковой совокупностью четырех квантовых чисел:  $n$ ,  $l$ ,  $m$  и  $m_s$ . Поэтому все электроны не могут обладать самой низкой энергией. Похоже на ситуацию в зрительном зале. Например, если  $n$  – номер ряда (расстояние до сцены), а  $l$  – номер кресла, который отсчитывается в обе стороны от центра зала, то вначале будут заполняться места с минимальными значениями  $n$  и  $l$ . А когда лучшие места заняты, приходится выбирать из того, что осталось: ведь два зрителя не могут занимать одно место (запрет Администрации!).

Электроны в многоэлектронных атомах ведут себя аналогично. Только номер «кресла» для них обозначается четырьмя числами:  $n$ ,  $l$ ,  $m$  и  $m_s$ . Сначала электроны занимают первый «ряд», который является очень коротким: в нем всего два «кресла»:  $n=1$ ,  $l=0$ ,  $m=0$ ,  $m_s=\pm 1/2$ . Соответственно, получаем электронные конфигурации для атома водорода, с одним занятым местом, и для атома гелия, с полностью занятым «рядом». На языке атомной физики этот процесс называется заполнением *электронной оболочки*. В соответствии со значением квантового числа  $n$  оболочкам дают значения, заимствованные из спектроскопии рентгеновских лучей:

Значение $n$	1	2	3	4	5	6	7...
Оболочка	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>P</i>	<i>Q</i> ....

Итак, водород и гелий – элементы с *K*-оболочкой. Однако, несмотря на такое родство, они совершенно разные. Водород охотно делится своим единственным электроном, но может и принимать электрон от других атомов, дозаполняя свою *K*-оболочку. Поэтому он химически активен. Гелий же (видимо очень довольный своей завершенностью) не отдает и не принимает электронов и потому не участвует в химических реакциях (инертный газ).



Далее начинает заполняться *L*-оболочка. Нетрудно подсчитать, что на ней сможет уместиться 8 электронов (2 в состоянии  $2s$  и 6 в состоянии  $2p$ ). Восемь элементов, соответствующих этим электронным конфигурациям – Li, Be, B, C, N, O, F, Ne: от легко отдающего свой единственный внешний электрон щелочного металла лития, до инертного, как и гелий, неона.

Одиннадцатый электрон натрия, который химически почти близнец лития, размещается уже в *M*-оболочке, занимая состояние  $3s$ . *M*-оболочка застраивается вплоть до инертного аргона, у которого оказываются занятыми все шесть  $3p$ -состояний.

Затем начинаются отступления. Девятнадцатый элемент должен был бы занять состояние  $3d$  в *M*-оболочке. Однако химические и оптические свойства калия аналогичны свойствам лития и натрия, у которых валентный электрон находится в *s*-состоянии. Поэтому и у калия его валентный электрон должен находиться в *s*-состоянии. Он занимает это состояние ( $4s$ ) в следующей, *N*-оболочке ( $n = 4$ ).

Химические и оптические свойства следующего элемента, кальция, показывают, что его двадцатый электрон также размещается в состоянии  $4s$ . Это объясняется тем, что энергия электрона в многоэлектронном атоме зависит не только от главного, но и орбитального квантовых чисел. Энергия электронов в состоянии  $4s$  оказывается меньше, чем энергия, которую они бы имели в состоянии  $3d$ .

Со скандия (21-ый элемент) возобновляется заполнение  $3d$  оболочек, которое заканчивается у меди (29-ый элемент). Далее до инертного криптона (36-ой элемент) происходит дозаполнение *N*-оболочки. Криптоном завершается четвертый период периодической системы.

Все это уже скорее похоже на химию, чем на физику, поэтому здесь мы и остановимся. Надеемся, что нам удалось слегка освежить ваши знания, полученные в курсе общей химии.

Как уже отмечалось, расчет энергий электронов в многоэлектронных атомах – дело чрезвычайно сложное. Поэтому на практике химики пользуются эмпирическими правилами, например: правило Хунда, правило Клечковского.

Для нас же важнее принципиальный вывод о том, что периодичность свойств химических элементов, открытая Дмитрием Ивановичем Менделеевым (1834-1907), полностью объясняется в рамках квантовомеханических свойств микрочастиц.

## Лекция 11

- *Квантовая рулетка.*
- *«Коллективисты» и «индивидуалисты».*
- *Течение без трения.*

### Элементы квантовой статистики

#### Введение

Движение классических частиц описывается законами классической механики. Но когда число частиц становится очень большим (например, в случае молекулярных систем), на смену законам механики приходят статистические законы (см. лекцию 2).

А как быть, если частицы не подчиняются классическим законам? Должен ли «газ» из свободных электронов в проводнике вести себя как молекулярный газ в сосуде, или в поведении такого газа будут существенны волновые свойства электронов?

В принципе, мы уже сталкивались с этим вопросом, когда говорили о теплоемкости кристаллических тел (см. лекцию 3, раздел «закон Дюлонга-Пти»). Оказалось, что электронный газ вообще не вносит вклада в теплоемкость металлов.

На основе классических законов движения отдельных частиц была создана теория поведения их совокупности – классическая статистика. Аналогично этому, на основе квантовых законов движения частиц была создана квантовая статистика, описывающая поведение макроскопических тел в тех случаях, когда законы классической механики не применимы для описания движения составляющих их микрочастиц. Далее мы рассмотрим эту важную тему подробнее.

#### Бозоны и фермионы

Основное и самое принципиальное отличие квантовой системы от классической в неразличимости микрочастиц одной природы, получившее название *принципа тождественности*. Иными словами, на квантовой рулетке возможно выпадение всего трех различных случаев: «красное», «черное» и «зеро». Тогда как, например, «12, красное» и «27, красное» представляют собой одно и то же квантовое состояние.

Из принципа тождественности следует, что в замкнутой системе для одинаковых частиц реализуются только такие квантовые состояния, которые не меняются при перестановке местами любых частиц.

Что значит «не меняются» в квантовом случае? Так как состояние задается волновой функцией, физический смысл которой определяется квадратом ее модуля, при перестановке двух любых частиц волновая функция должна просто умножаться на  $\pm 1$  (соответственно, симметричные и антисимметричные относительно перестановок микрочастиц волновые функции).

### Фазовое пространство

Понятие фазового пространства является одним из основных понятий теоретической физики. К сожалению, наш курс носит достаточно общий и, скорее, обзорный характер, поэтому нам с этим понятием сталкиваться пока не приходилось.

В качестве примера рассмотрим тело, колеблющееся на пружинке. Известно, что состояние материальной точки полностью определяется заданием ее координат и импульсов. Будем откладывать по одной оси координату, а по другой – импульс точки. Множество состояний тела образуют плоскость, которая является *двухмерным фазовым пространством*. При изменении состояния системы точка, изображающая это состояние, описывает в фазовом пространстве некоторую кривую, которая называется *фазовой траекторией*.

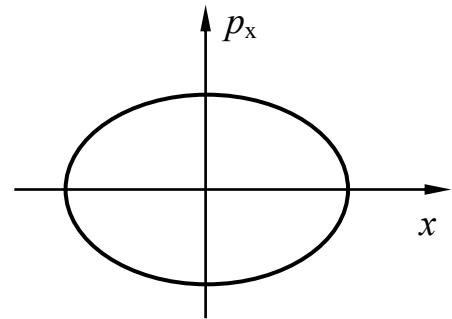


Рис.11.1.

Координата колеблющегося тела изменяется по закону:

$x = A \sin(\omega_0 t + \varphi_0)$ , а импульс –  $p = m \frac{dx}{dt} = A \omega_0 \cos(\omega_0 t + \varphi_0)$ . Поэтому

фазовой траекторией будет эллипс:  $\frac{x^2}{A^2} + \frac{p^2}{A^2 \omega_0^2} = 1$  (рис. 11.1).

Если система состоит из  $N$  частиц, то вводят в рассмотрение многомерное фазовое пространство всех координат и импульсов частиц системы. Каждой точке такого пространства соответствует  $6N$  чисел, так как состояние каждой частицы определяется тройкой координат и тройкой проекций импульсов. Каждому микросостоянию системы отвечает точка в  $6N$ -мерном фазовом пространстве.

Нельзя не отметить следующее свойство фазового пространства. Если система является динамической (как, например, описанный выше маятник), то ее фазовой траекторией будет некоторая опреде-

ленная многомерная поверхность (*гиперповерхность*) в фазовом пространстве (в описанном выше двумерном случае – линия). В случае же статистической системы, никакой фазовой траектории не будет. *Фазовый портрет* такой системы представляет собой некоторое непрерывное многомерное распределение точек, плотность которых определяется особенностями статистики. Например, фазовый портрет молекулы идеального газа определяется формой сосуда и распределением Максвелла.

Ясно, что для системы микрочастиц, в силу статистического смысла квадрата модуля волновой функции, ни о каких фазовых траекториях речи быть не может. Но для них имеется принципиальное отличие и от классических статистических систем.

### Элементарная ячейка

Элемент объема в фазовом пространстве представляет собой произведение приращений всех возможных координат. Например, в случае одной частицы:  $\Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z$ .

Однако наиболее плотное распределение микрочастиц в пространстве координат и импульсов должно удовлетворять условию, вытекающему из соотношения неопределенностей, которые мы запишем в следующем виде:

$$\Delta x \Delta p_x \geq h; \quad \Delta y \Delta p_y \geq h; \quad \Delta z \Delta p_z \geq h.$$

Поэтому:

$$\Delta x \Delta p_x \Delta y \Delta p_y \Delta z \Delta p_z \geq h^3. \quad (11.1)$$

Таким образом, в квантовой механике, в противоположность классической, принимается, что существует наименьший элемент фазового объема (или ячейка фазового пространства), соответствующая каждому состоянию. Фазовый объем ячейки равен  $h^3$ .

### Плотность состояний

Частицы распределяются по фазовым ячейкам в зависимости от их энергии. Отношение числа фазовых ячеек, отведенных под частицы с энергиями от  $E$  до  $E + \Delta E$ , к ширине энергетического интервала  $\Delta E$  называется *плотностью состояний*.

Рассмотрим случай, когда невзаимодействующие частицы равномерно распределены по объему обычного пространства. Такое распределение можно считать справедливым, например, для «фотонного газа» в нагретой полости. В этом случае вместо шестимерного фазового пространства для одной частицы можно использовать

трехмерное пространство импульсов.

Объем в пространстве импульсов, отведенный для частиц со значениями импульсов от  $\vec{p}$  до  $\vec{p} + d\vec{p}$ , как видно из рис. 11.2, равен  $4\pi p^2 dp$  (сравн. лекция 2, рис. 2.3).

Обозначив объем обычного пространства через  $V$ , найдем фазовый объем, отведенный под частицы с такими импульсами. Он, очевидно, равен  $4\pi p^2 V dp$ .

Так как объем ячейки равен  $h^3$ , в нем будет содержаться следующее количество ячеек:

$$dn(p) = \frac{4\pi p^2 V \cdot dp}{h^3}. \quad (11.2)$$

Перейдем от импульсов к энергии. В нерелятивистском случае:

$$p = \sqrt{2mE}, \text{ или } dp = \frac{1}{2}\sqrt{2mE}^{-\frac{1}{2}} dE. \text{ Т. е. } dn(E) = \frac{4\sqrt{2}\pi \cdot m^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \cdot V \cdot dE}{h^3}.$$

Согласно определению, плотность состояний определяется выражением:

$$g(E) = \frac{dn(E)}{dE} = \frac{4\sqrt{2}\pi \cdot m^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \cdot V}{h^3}. \quad (11.3)$$

Найдем плотность состояний фотонов с частотами от  $\nu$  до  $\nu + d\nu$ . Для них вместо распределения по энергиям используют распределение по частотам колебаний  $g(\nu) = \frac{dn(\nu)}{d\nu}$ . Так как импульсы фотонов

связаны с их частотами соотношением:  $p = \frac{h\nu}{c}$  (или  $dp = \frac{h}{c} d\nu$ ), число отведенных под них ячеек фазового пространства согласно (11.2):

$$dn(\nu) = \frac{4\pi \cdot \nu^2 \cdot V d\nu}{c^3}. \quad (11.4)$$

Поэтому плотность состояний фотонов ( $\times 2$ , так как у фотона есть две независимые поляризации):

$$g(\nu) = \frac{8\pi \cdot \nu^2 \cdot V}{c^3}. \quad (11.5)$$

Сравнение с (7.7) показывает совпадение с классическим расчетом.

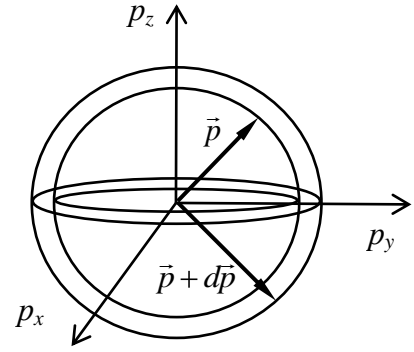


Рис. 11.2.

## Функции распределения

Пусть  $dN(E)$  – число частиц с энергиями от  $E$  до  $E+dE$ . Для них в фазовом пространстве отведено  $dn(E)$  ячеек. Следовательно, заселенность каждой ячейки составляет  $f(E) = \frac{dN(E)}{dn(E)}$ .

Функция  $f(E)$ , определяющая заселенность фазовой ячейки, носит название *функции распределения*.

Классическая статистика утверждает, что в одном и том же состоянии, т.е. в одной ячейке фазового пространства, может одновременно находиться сколько угодно частиц.

Поведение микрочастиц подчиняется законам квантовой механики. Своеобразие поведения микрочастиц заключается в том, что, например, фотоны и электроны, не могут описываться единой квантовой статистикой. Например, электроны подчиняются принципу Паули, а фотоны не подчиняются.

Выше мы уже отмечали, что при перестановке двух тождественных квантовых частиц волновая функция системы умножается на  $\pm 1$ . Оказалось, что знак зависит от величины спина частиц. Для систем частиц с целым спином (фотоны, бозоны, глюоны) волновые функции симметричны относительно перестановок (умножаются на  $+1$ ), а для систем частиц с полуцелым спином (электроны, протоны, нейтроны и др.) волновые функции антисимметричны.

Соответственно, существует две квантовые статистики: *статистика Бозе-Эйнштейна*, созданная в 1924-1925 гг. индийским физиком Шатьендранатом Бозе (1894-1974) и независимо от него Эйнштейном, и *статистика Ферми-Дирака*, созданная в 1926-1927 гг. итальянским физиком Энрико Ферми (1901-1954) и независимо от него Дираком (см. стр. 135).

Частицы, подчиняющиеся статистике Бозе-Эйнштейна, называются *бозонами*, а подчиняющиеся статистике Ферми-Дирака – *фермионами*.

Вопрос о том, сколько частиц находится в одной ячейке фазового пространства, для бозонов и фермионов решается по-разному. Статистика Бозе-Эйнштейна отвечает на этот вопрос так же, как и классическая: в одной ячейке объемом  $h^3$  может находиться сколько угодно бозонов (бозоны – «коллективисты»), фермионы же распределяются в ячейках фазового пространства по одному (фермионы – «индивидуалисты»).

Как ни странно, мы уже получили правильную формулу для функции распределения фотонов. Она входит в формулу Планка (7.10) и выглядит так:  $f(E) = \frac{1}{e^{E/kT} - 1}$ , где  $E = h\nu$  – энергия фотона.

В общем случае, теория дает для Бозе-газа следующую функцию распределения:

$$f_{B-E}(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/kT} - 1}, \quad (11.6)$$

а для Ферми-газа:

$$f_{F-D}(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/kT} + 1}. \quad (11.7)$$

Параметр  $\mu$  носит название *химического потенциала*. Он численно равен работе, которую надо затратить, чтобы увеличить число частиц в системе на единицу. Для фотонов:  $\mu = 0$ .

Как можно видеть, внешне квантовые распределения мало различаются между собой и мало отличаются от классического распределения Максвелла-Больцмана:  $f_{M-B}(E) \sim e^{-E/kT}$  при условии, что  $e^{-\mu/kT} \gg 1$ .

Величина  $A = e^{\mu/kT}$  называется *параметром вырождения* квантового газа. Если  $A \ll 1$ , то единицей в знаменателе можно пренебречь, и тогда оба квантовых распределения совпадут с классическим.

Если  $A \gg 1$ , квантовые газы называются вырожденными. Вырожденные газы обладают свойствами, резко отличными от свойств классического газа. Значение  $A = 1$  является граничным. Температура, при которой  $A = 1$  называется *температурой вырождения*. Поскольку для фотонов  $\mu = 0$ , фотонный газ является вырожденным при

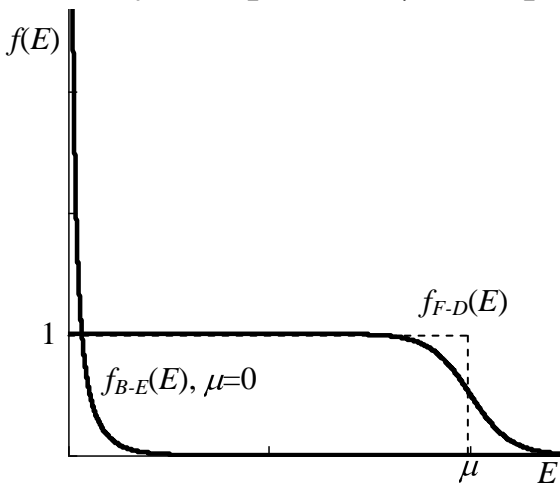


Рис. 11.3.

любой температуре. Поэтому попытки объяснения законов излучения абсолютно черного тела с позиций классической физики потерпели неудачу.

На рис.11.3 показаны распределения Ферми-Дирака при  $\mu/kT=20$  и Бозе-Эйнштейна для той же температуры при  $\mu=0$ . Пунктиром показано распределение Ферми-Дирака при абсолютном нуле температуры.

Как видно, фермионы занимают фазовые ячейки по одному, как и положено «индивидуалистам». Бозоны же, напротив, всем «коллективом» стремятся занять самое выгодное с энергетической точки зрения состояние. При  $T \rightarrow 0$  все они будут находиться в состоянии с минимальной энергией.

### **Квантовая теория теплоемкости**

Как мы уже отмечали (см. лекцию 3, стр. 44-45), температурная зависимость теплоемкости реальных тел не может быть объяснена с точки зрения классической физики.

Теперь, когда мы знаем, что энергия микрочастиц квантуется, можно легко понять «скачки» в теплоемкости реальных многоатомных газов (см. рис. 3.4).

Средняя тепловая энергия молекулы составляет величину порядка  $kT$ . Вращение молекулы может осуществляться с дискретными энергиями из-за квантования момента импульса молекулы (см. формулу (10.8)):

$$E_r = \frac{I\omega^2}{2} = \frac{L^2}{2I} = \frac{\hbar^2(r+1)r}{2I}, \quad (11.8)$$

где  $r=0, 1, 2, \dots$  – вращательное квантовое число,  $I$  – момент инерции молекулы. Для изменения вращательного состояния нужна, как минимум, энергия  $\Delta E_r = E_1 - E_0 = \frac{\hbar^2}{I}$ . Например, для молекулы азота  $I \approx 1,4 \cdot 10^{-46}$  кг·м<sup>2</sup> и, следовательно,  $\Delta E_r \approx 7 \cdot 10^{-23}$  Дж. Такой энергии соответствует температура  $T_r = \Delta E_r / k \approx 5$  К. Т.е. при комнатной температуре ( $T \approx 300$  К) вращательное состояние молекулы азота легко меняется, а вращательные степени свободы молекулы участвуют в формировании теплоемкости газа.

Колебания атомов в молекуле также осуществляется с дискретными энергиями (см. формулу (9.12)):

$$E_v = v + 1/2 \cdot \hbar\omega_0, \quad (11.9)$$

где  $v=0, 1, 2, \dots$  – колебательное квантовое число,  $\omega_0$  – собственная частота колебаний молекулы. Например, собственная частота колебаний молекулы азота:  $\omega_0 \approx 4,4 \cdot 10^{14}$  с<sup>-1</sup>. Для возбуждения колебательных переходов требуется температура:  $T_v = \Delta E_v / k = \hbar\omega_0 / k \approx 3000$  К. Поэтому при комнатной температуре азот ведет себя как газ с жесткими молекулами.



## ФОНОНЫ

Попробуем теперь описать температурную зависимость теплоемкости твердых кристаллических тел, атомы которых, находящиеся в узлах кристаллической решетки, совершают колебания относительно положений равновесия.

Рассмотрим одномерную модель твердого тела – линейную цепочку одинаковых атомов, расстояние между которыми в среднем равно  $a$  (рис. 11.4). Эта величина называется *постоянной решетки*. Атомы кристалла упруго связаны между собой.

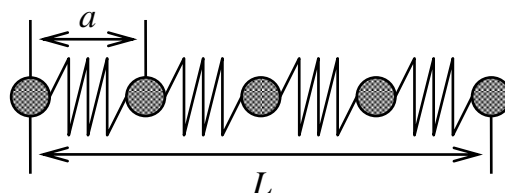


Рис. 11.4

Если длина цепочки  $L$ , то наиболее длинноволновые колебания (образующие стоячие волны), которые могут распространяться в такой цепочке, характеризуются длиной волны:  $\lambda_{\max} = 2L$ , а наиболее коротковолновые:  $\lambda_{\min} = 2a$ .

В последнем случае может быть найдена максимально возможная частота колебаний:  $\omega_{\max} = 2\pi\nu_{\max} = 2\pi \frac{\nu}{\lambda_{\min}} = \frac{\pi\nu}{a}$ . Максимальная

частота колебаний является постоянной величиной для каждого конкретного материала. Например, для меди:

$$a = 3,6 \cdot 10^{-10} \text{ м}; \quad \nu = 3,6 \cdot 10^3 \text{ м/с}; \quad \omega_{\max} \approx 3 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}.$$

Для длинных волн кристалл представляет собой непрерывную среду, скорость распространения колебаний в которой равна скорости звука. Для коротких волн кристалл уже не является непрерывной средой и обладает дисперсией.

Каждый колеблющийся в трехмерной решетке атом возбуждает три *акустические волны*: одну продольную и две поперечных, поляризованных перпендикулярно друг другу. Т. е., в кристалле, состоящем из  $N$  атомов, могут существовать  $3N$  колебаний. Энергия каждого из  $3N$  колебаний квантована в соответствии с формулой (11.9).

Минимальное изменение колебательной энергии равно  $\hbar\omega_0$ . Эта минимальная энергия, порция или квант энергии колебания называется *фононом* (по аналогии с фотоном, от греч. *phone* – звук). Если представить решетку в виде *фононного газа*, то увеличение энергии ее колебаний соответствует увеличению концентрации фононов, а уменьшение энергии равносильно исчезновению фононов.

Представление о фононах, «частицах звука», оказалось весьма удобным для описания конденсированных сред. Фонон является одной из *квазичастиц*. В отличие от обычных частиц, которые существуют сами по себе, в том числе и в пустом пространстве, квазичастицы не могут существовать вне определенной среды. Квазичастицами являются, например, *экситон, плазмон, магنون, полярон, дырка* (см. лекцию 12) и др.

### Теплоемкость кристаллической решетки

Количество ячеек фазового пространства  $dn(\nu)$ , отведенных для фононов с частотами от  $\nu$  до  $\nu+d\nu$ , определяется выражением (11.4). Фонон, как и фотон, является бозоном. Поэтому вероятность заселения каждой ячейки определяется распределением (11.6) с  $\mu=0$ .

Следовательно, энергия фононного газа в твердом теле без учета энергии нулевых колебаний равна:

$$E = \int_0^{\nu_{\max}} \frac{4\pi \cdot \nu^2 \cdot V}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu. \quad (11.10)$$

Максимальное число фононов различных частот в одном моле фононного газа равно:  $3N_A$ . Используем это условие для нахождения

молярного объема:  $\int_0^{\nu_{\max}} dn_{\mu}(\nu) = \int_0^{\nu_{\max}} \frac{4\pi\nu^2 V_{\mu} d\nu}{c^3} = \frac{4}{3} V_{\mu} \frac{\pi\nu_{\max}^3}{c^3} = 3N_A$ . От-

куда:  $V_{\mu} = \frac{9N_A c^3}{4\pi\nu_{\max}^3}$ . Подставив это выражение в (11.10), получим мо-

лярную энергию фононного газа:

$$E_{\mu} = \frac{9hN_A}{\nu_{\max}^3} \int_0^{\nu_{\max}} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu. \quad (11.10a)$$

Введем безразмерную переменную  $x = \frac{h\nu}{kT}$ ,  $dx = \frac{h}{kT} d\nu$  и харак-

теристическую температуру  $\theta = \frac{h\nu_{\max}}{k}$ , называемую температурой

Дебая (Петер Йозеф Вильгельм Дебай (1884-1966) – американский физик, родился в Нидерландах долгое время работал в Германии).

С учетом новых обозначений и того факта, что  $R=kN_A$ , получим:

$$E_{\mu} = \frac{9RT^4}{\theta^3} \int_0^{\theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx. \quad (11.10б)$$

Дифференцируя (11.10б) по температуре, с учетом того, что для интегралов с переменным пределом  $\frac{d}{dy} \int_0^y f(x) dx = f(y)$ , найдем молярную теплоемкость фононного газа:

$$C = \frac{dE_\mu}{dT} = \frac{36N_A k T^3}{\theta^3} \cdot \int_0^{\theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{9N_A k T^4}{\theta^3} \cdot \frac{(\theta/T)^3}{e^{\theta/T} - 1} \cdot \frac{\theta}{T^2}.$$

Или, после преобразований:

$$C = 3R \left\{ 12 \left( \frac{T}{\theta} \right)^3 \cdot \int_0^{\theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{\theta}{T} \cdot \frac{3}{e^{\theta/T} - 1} \right\}. \quad (11.11)$$

Проанализируем это выражение для двух предельных случаев:

1. **Высокие температуры**,  $\theta/T \ll 1$ , т.е. температура решетки много больше температуры Дебая. В этом случае, можно считать, что  $e^x \approx 1+x$ . Учитывая это, из (11.11) получим:

$$C = 3R \left\{ 12 \left( \frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\theta/T} x^2 dx - 3 \right\} = 3R \cdot (4 - 3) = 3R,$$

то есть закон Дюлонга и Пти (сравн. (3.24)).

2. **Низкие температуры**,  $\theta/T \gg 1$ , т.е. температура решетки много меньше дебаевской и близка к абсолютному нулю. Верхний предел интеграла в выражении (11.11) в этом случае можно считать бесконечным и учесть, что  $\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}$  (мы уже сталкивались с

таким интегралом, см. лекцию 7, выражение (7.11) и далее). Выражение для теплоемкости вблизи абсолютного нуля принимает вид:

$$C = \frac{12R\pi^4}{5\theta^3} T^3 = \beta T^3.$$

Такая температурная зависимость теплоемкости простых кристаллических тел в области низких температур носит название *закона Дебая*.

Она подтверждается многочисленными экспериментами (см. рис. 11.5).

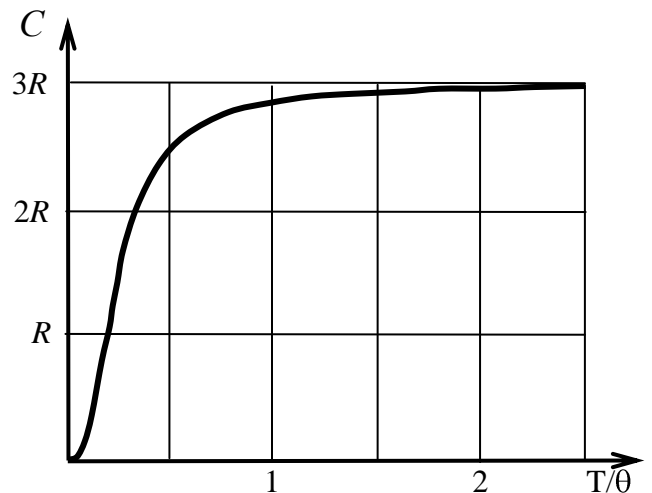


Рис. 11.5.

Отметим, что кривая, показанная на рис. 11.5, одинаково хорошо описывает экспериментальные данные и для кристаллических диэлектриков, и для кристаллических проводников. Почему же все-таки «газ» из практически свободных электронов не вносит вклад в теплоемкость кристаллических проводников (см. также лекцию 3, стр. 45)? Конечно, все дело в его вырожденности.

Значение химического потенциала при абсолютном нуле температуры для электронов в кристалле принято называть энергией Ферми:  $E_F = \mu$  при  $T = 0$  К. Это значение для большинства проводников имеет значение порядка нескольких электрон-вольт (например, для меди  $E_F \approx 7$  эВ), что эквивалентно температуре вырождения (температуре Ферми) в десятки тысяч кельвин. Это означает, что электронный газ в проводнике при комнатной температуре ведет себя совсем не так, как классический газ.

При абсолютном нуле, все электроны не могут, подобно фотонам, занять состояние с минимальной энергией. Подчиняясь принципу Паули, они занимают все возможные энергетические состояния по одному (или по два, с учетом спина), как показано пунктиром на рис. 11.3. Энергия Ферми как раз и представляет собой максимальную энергию электронов при абсолютном нуле температуры.

Так как все доступные энергетические состояния заняты, при повышении температуры возможность изменить свое состояние получают лишь те электроны, энергия которых близка к энергии Ферми. Таких электронов при комнатной температуре совсем немного. Можно показать, что отношение их числа к общему числу электронов примерно равно:  $kT/E_F$  (например, для меди это отношение при температуре 300 К составляет около 0,4%). Таким образом, электронный вклад в теплоемкость кристаллов при комнатной температуре действительно пренебрежимо мал.

## **Сверхтекучесть**

*Сверхтекучесть* – свойство жидкого гелия протекать без трения сквозь тонкие капилляры и щели размером порядка  $10^{-6}$  м при температурах ниже 2,17 К. Такое поведение невозможно для обычных жидкостей вследствие их вязкости. Это специфически квантовое явление, которое нельзя объяснить на основе классических представлений. Явление сверхтекучести открыто в 1938 году советским физиком Петром Леонидовичем Капицей (1894-1984).

При температуре 2,17 К в гелии наблюдается фазовый переход 2-го рода. Таким образом, жидкий гелий может находиться в одной из двух фаз, которые получили название He-I (*гелий-один*) выше температуры 2,17 К и He-II (*гелий-два*) ниже температуры 2,17 К. Именно, в гелии-два происходят необычные явления.

Опыты показывают, что при переходе He-I  $\rightarrow$  He-II скачком меняется коэффициент теплового расширения, который для He-II оказывается отрицательным, т.е. плотность He-II при охлаждении уменьшается.

В точке перехода наблюдается характерный разрыв поведения теплоемкости  $C$ , теплоемкость при приближении к температуре 2,17 К. стремится к бесконечности. Кривая зависимости теплоемкости от  $T$  по форме напоминает греческую букву  $\lambda$  (рис. 11.6), что и определило название этой точки – лямбда-точка, а температуры перехода  $T_\lambda$ .

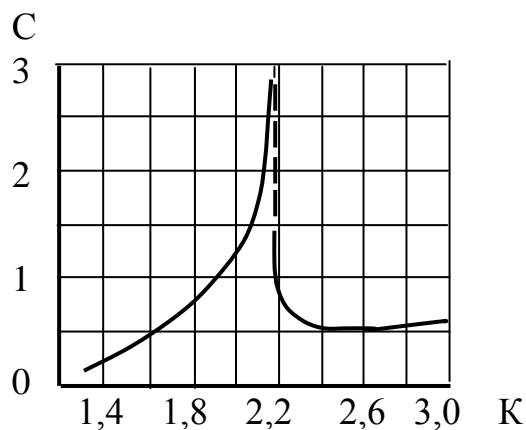


Рис. 11.6.

Переход He-I в He-II сопровождается резким увеличением (примерно  $10^6$  раз) теплопроводности, кроме того, оказалось, что поток тепла между двумя близкими точками не пропорционален разности температур в этих точках. Это означает, что процесс передачи тепла в He-II отличается от обычного.

### Бозе-эйнштейновская конденсация

Атомы гелия подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна, т.к. их спин равен нулю (спины двух протонов, двух нейтронов и двух электронов скомпенсированы в соответствии с принципом Паули).

Основным состоянием системы бозонов, как уже отмечалось, является состояние с минимальной энергией, в которое система переходит при температуре  $T = 0$ . Скапливание бозонов при  $T = 0$  в одном состоянии с минимальной энергией называется *бозе-эйнштейновской конденсацией*.

Вблизи абсолютного нуля температур все атомы гелия оказываются в основном энергетическом состоянии. Поскольку энергия состояний дискретна, атом может получить не любую энергию, а только такую, которая равна энергетическому зазору между соседними уровнями энергии. Но при низкой температуре энергия столкнове-

ний оказывается меньше этой величины, в результате чего рассеяния энергии попросту не будет происходить. Жидкость будет течь без трения.

### **Сверхпроводимость**

Согласно существовавшим к началу XX века классическим теориям, сопротивление металлов должно плавно падать с уменьшением температуры. Существовало также мнение, что при слишком низких температурах электроны остановятся и перестанут проводить ток.

Однако в 1911 году голландский физик и химик Хейке Камерлинг-Оннес (1853-1926) неожиданно обнаружил, что при температуре ниже 4 К электрическое сопротивление ртути равно нулю. Позднее переход в *сверхпроводящее* состояние был обнаружен у некоторых других веществ.

С феноменологической точки зрения, сверхпроводимость очень похожа на сверхтекучесть: электроны движутся в проводнике, не испытывая сопротивления, т.е. без потерь энергии. Но, в отличие от атомов гелия, электроны представляют собой частицы с полуцелым спином, т.е. фермионы, для которых бозе-эйнштейновская конденсация принципиально невозможна.

Впервые сверхпроводимость получила квантовомеханическое объяснение в 1957 году в работе американских физиков Джона Бардина (1908-1991), Леона Нила Купера (род. 1930) и Джона Роберта Шриффера (род. 1931). Созданная ими теория получила название БКШ-теории (по первым буквам фамилий). Сама теория очень сложна, но в ее основе лежит концепция *куперовской пары*: коррелированного состояния электронов с противоположными спинами и импульсами.

Дело в том, что электроны при некоторых условиях могут испытывать эффективное притяжение, взаимодействуя друг с другом посредством фононов. Образованные в результате такого взаимодействия куперовские пары, в отличие от отдельных электронов, обладают рядом свойств, характерных для бозонов. Например, при охлаждении они могут переходить в состояние бозе-эйнштейновского конденсата. Таким образом, сверхпроводимость действительно можно, в некотором смысле, рассматривать как сверхтекучесть жидкости, состоящей из куперовских электронных пар.

С 1911 года было исследовано очень много сверхпроводящих веществ, но лишь в конце XX века было обнаружено, что некоторые керамические проводники имеют температуру перехода в сверхпроводящее состояние от 90 до 100 К. Для охлаждения до такой температуры достаточно недорогого жидкого азота, что и обусловило развитие практического использования сверхпроводимости.

### Эффект Мейснера

В 1931 году немецкий физик Вальтер Фриц Мейснер (1882-1974), совместно с другим немецким физиком Робертом Оксенфельдом (1901-1993), обнаружил, что, если охлаждать проводник во внешнем постоянном магнитном поле, то в момент перехода в сверхпроводящее состояние поле полностью вытесняется из его объема.

Этим сверхпроводник отличается от идеального проводника, у которого при падении сопротивления до нуля индукция магнитного поля в объеме должна сохраняться без изменения.

Формально сверхпроводник ведет себя как идеальный диамагнетик. Однако он не является диамагнетиком, т.к. внутри него намагниченность равна нулю.

Таким образом, эффект Мейснера не может быть объяснен ни идеальной проводимостью, ни идеальным диамагнетизмом сверхпроводника. По сути, именно этот эффект и является самым характерным проявлением сверхпроводимости.

Сверхпроводящее (как и сверхтекучее) состояние вещества физики называют макроскопическим квантово-механическим состоянием. Квантовая механика, которой обычно пользуются для описания поведения микрочастиц, здесь проявляется в макроскопическом масштабе.

Чистые вещества, у которых наблюдается явление сверхпроводимости, немногочисленны. Чаще сверхпроводимость бывает у сплавов. У чистых веществ имеет место полный эффект Мейснера, а у сплавов не происходит полного вытеснения магнитного поля из объема сверхпроводника. Вещества, проявляющие полный эффект Мейснера, называются сверхпроводниками первого рода, а частичный – сверхпроводниками второго рода. У сверхпроводников второго рода в объеме имеются круговые токи, создающие магнитное поле, в виде отдельных нитей.

## Лекция 12

- *Электронные волны в кристалле.*
- *Проводники, диэлектрики и «ни то ни сё».*
- *Твердотельная электроника.*

### Элементы зонной теории твердого тела

#### Введение

Твердые тела делятся на два класса: *кристаллические* и *аморфные*. Кристаллические тела характеризуются правильным пространственным периодическим расположением атомов (дальний порядок). В аморфных твердых телах существует лишь согласованность в расположении ближайших атомов (ближний порядок), в связи с чем, их можно, скорее, отнести к чрезвычайно вязким жидкостям (см. лекцию 6, стр. 85).

Как выяснилось на предыдущей лекции, электроны практически не влияют на теплоемкость проводящих кристаллов. Однако их электропроводность обусловлена именно свободными электронами. Поэтому далее мы рассмотрим некоторые особенности поведения электронов в кристаллических твердых телах.

Атомы в твердых телах плотно упакованы. Следует ожидать, что из-за частых столкновений с ними электроны будут постоянно терять энергию, передаваемую им электрическим полем. Однако это не совсем так. Электроны в кристаллических телах с идеально периодической решеткой, обладая волновыми свойствами, могут распространяться почти так же как в вакууме. Конечно, идеальных кристаллов не существует, поэтому «электронные волны» в реальных кристаллах рассеиваются на различных нарушениях периодичности, таких как дефекты решетки, примеси, тепловые колебания (тепловые фононы).

Квантовую теорию, описывающую поведение электронов в кристаллических телах или *зонную теорию твердого тела*, создали, в основном, американский физик Феликс Блох (1905-1983), французский физик Леон Бриллюэн (1889-1969) и родившийся в Германии английский физик-теоретик Рудольф Эрнст Пайерлс (1907-1995). В основе этой теории лежит решение уравнения Шредингера для одного выбранного электрона, движущегося в периодическом силовом поле, созданном атомами кристаллической решетки совместно с остальными электронами (*самосогласованное поле*).



## Энергия электрона в кристалле

Электрону, находящемуся в проводнике, доступен ограниченный объем (если, конечно, кристалл не бесконечный!). Поэтому он подобно частице в потенциальной яме должен иметь дискретный набор уровней энергии (см. лекцию 9). Чтобы оценить расстояние между соседними уровнями энергии электрона в проводнике, рассмотрим электронный газ при абсолютном нуле температуры вблизи уровня Ферми. Для решения задачи воспользуемся выражением (11.3), пере-

писав его в виде:  $\Delta n = \frac{4\sqrt{2}\pi \cdot \sqrt{m_e^3} \sqrt{E_F} \cdot V}{h^3} \Delta E$ , где  $\Delta n$  – изменение

числа электронов при переходе на соседний уровень,  $m_e$  – масса электрона,  $V$  – доступный ему объем, а  $\Delta E$  – разность энергий между ближайшими энергетическими уровнями. Поскольку, как уже отмечалось, на каждом уровне при  $T = 0$  К находится один электрон, то  $\Delta n = 1$ . Будем для определенности считать, что энергия Ферми составляет:  $E_F \approx 5$  эВ  $\approx 8 \cdot 10^{-19}$  Дж, а размер проводника равен примерно 1 см, т.е.  $V \approx 10^{-6}$  м<sup>3</sup>.

Тогда  $\Delta E \approx \frac{(6,6 \cdot 10^{-34})^3}{4 \cdot 1,4 \cdot 3,14 \cdot (9,1 \cdot 10^{-31})^{3/2} \cdot (8 \cdot 10^{-19})^{1/2} \cdot 10^{-6}} \approx 2 \cdot 10^{-41}$  Дж  $\approx 10^{-22}$  эВ.

Это настолько ничтожно малая величина, что обнаружить ее практически невозможно. Поэтому энергетический спектр свободных электронов в металле можно считать квазинепрерывным. Но, как оказывается, эта практическая непрерывность не означает доступности какой угодно энергии для электрона.

## Электрон в периодическом потенциальном поле

Потенциальная энергия электронов в идеальном кристалле – периодическая функция. Рассмотрим для простоты одномерный кристалл, т.е. систему, состоящую из длинной цепи атомов, расположенных на одинаковом расстоянии друг от друга. Разобравшись с поведением электрона в одномерном кристалле, можно попытаться понять особенности его поведения в трехмерном.

Простейший периодический одномерный потенциал (рис. 12.1) представляет собой «прямоугольную» периодическую функцию (модель Кронига-Пенни). Ясно, что это крайне упрощенная модель, в реальном кристалле потенциальная функция значительно сложнее.

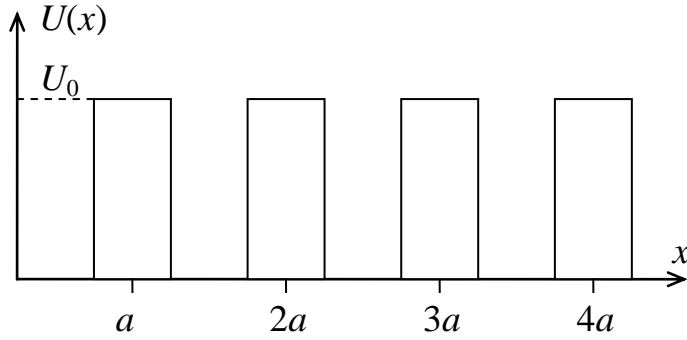


Рис. 12.1.

Однако даже такая грубая модель в состоянии предсказать основные закономерности энергетического спектра движущихся в кристалле электронов.

Итак, необходимо решить одномерное уравнение типа (9.7):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + U(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

с потенциалом, удовлетворяющим условию:  $U(x+a) = U(x)$ . Согласно теореме Блоха, решением являются волны, амплитуда которых меняется с тем же периодом, что и потенциал:

$$\psi_{n,p}(x) = \varphi_{n,p}(x) e^{i \frac{p}{\hbar} x}, \text{ где } \varphi_{n,p}(x+a) = \varphi_{n,p}(x).$$

Индекс  $p$  соответствует импульсу электрона, а индекс  $n$  называют номером зоны. Последнее название связано с тем, что энергии электрона, соответствующие функциям Блоха, в зависимости от импульса представляют собой зоны разрешенных значения энергии, разделенные запрещенными зонами (рис. 12.2).

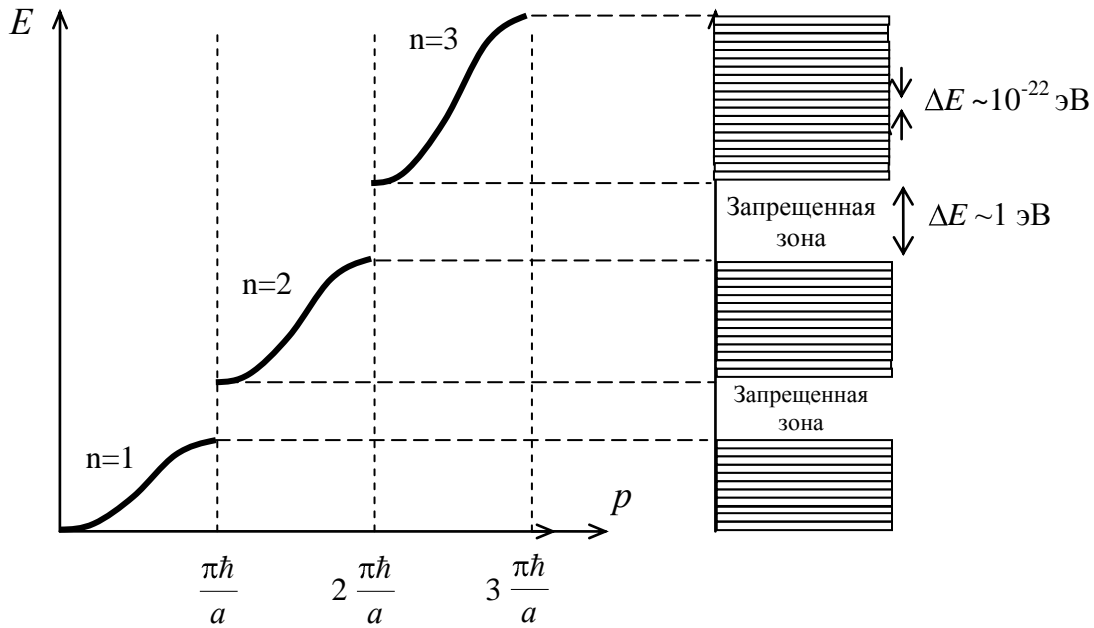


Рис.12.2.

При некоторых значениях импульса электрона его энергия терпит разрыв, т.е. во всем объеме кристалла отсутствуют электроны с

такими значениями энергий. Ширина запрещенных зон имеет значение порядка одного электрон-вольта, а расстояние между уровнями внутри зоны, как показано выше, имеет значение примерно  $10^{-22}$  эВ.

Попытаемся выяснить причину возникновения *энергетических зон* в кристаллах без привлечения математики. Сначала рассмотрим случай, когда электроны очень слабо связаны с ионами кристаллической решетки (свободные электроны в проводниках). В этом случае их движение, в соответствие с (9.1), можно интерпретировать как распространение волн, способных отражаться от кристаллических плоскостей. Полное отражение можно найти из формулы Вульфа-Бреггов (см. Часть 2, лекция 12, формула (12.9)). При условии, что волна падает перпендикулярно плоскости кристалла, полное отражение наблюдается, если  $2a = n\lambda$  или  $\lambda = \frac{2a}{n}$ .

Длина волны связана с импульсом соотношением де Бройля (8.5), поэтому распространение электронов в кристалле становится невозможным при значениях импульса электронов  $p = \frac{\pi\hbar}{a}n$ , где  $n=1,2,3\dots$ . При таких импульсах наблюдается разрыв в значениях энергии, как это и видно на рис. 12.2.

В случае сильно связанных электронов (связанные электроны в диэлектриках), каждый из них находится в одной из потенциальных ям глубиной  $U_0$ , показанных на рис 12.1. При этом энергия электрона  $E < U_0$ . Вместе с тем, ширина и высота потенциального барьера, разделяющего атомы в кристалле, таковы, что вероятность туннельного перехода электрона от одного атома к другому – достаточно высока. Поэтому за счет туннельного эффекта электронные «волны» в кристаллах с сильной связью распространяются подобно «волнам», соответствующим слабосвязанным электронам.

При промежуточных значениях высот и ширин барьеров разрешенные значения энергий распределены примерно так же, как и на рис. 12.2. При увеличении высот (или ширин) барьеров изменяются положения границ разрешенных и запрещенных энергетических зон, а именно: *запрещенные зоны* расширяются за счет *разрешенных*.

Таким образом, согласно как модели сильной связи, так и модели почти свободных электронов, на шкале энергий электронов имеются участки разрешенных и запрещенных значений энергии – так называемые разрешенные и запрещенные зоны.

## Динамика электронов в периодическом поле

На электрон, находящийся в кристалле, действуют внутренние силовые поля со стороны кристаллической решетки и внешние поля, если они имеются. Второй закон Ньютона для такого электрона может быть записан следующим образом:

$$\vec{F}_{\text{крист.}} + \vec{F}_{\text{внеш.}} = m\vec{a}, \quad (12.1)$$

Оценить влияние внутренних кристаллических сил на поведение электрона весьма затруднительно. В физике твердого тела предложен оригинальный путь решения этой проблемы. Уравнение (12.1) переписывают следующим образом:

$$\vec{F}_{\text{внеш.}} = m^*\vec{a}, \quad (12.2)$$

Влияние внутреннего поля решетки учтено введением *эффективной массы*  $m^*$ . Теория дает, что  $m^* = \left( \frac{d^2E}{dp^2} \right)^{-1}$ , т.е. эффективная масса является величиной обратной второй производной от энергии по импульсу.

Таким образом, отклик электрона на внешнее воздействие определяется не только его массой, но и окружением, в котором он находится. Эффективная масса является свойством решетки, а не отдельного электрона.

Введение эффективной массы позволяет, абстрагируясь от взаимодействия электронов с решеткой, определять характер движения электрона под действием внешнего поля. Приписав электрону массу  $m^*$ , мы можем исследовать его поведение под действием внешней силы, считая свободным. Тогда формулы, полученные в приближении свободных электронов, оказываются справедливыми для электрона,

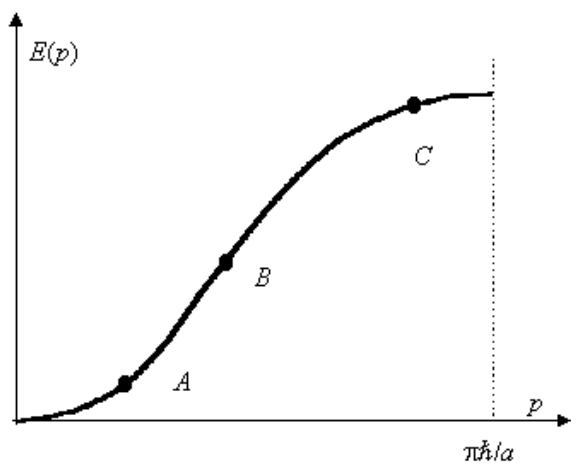


Рис. 12.3.

движущегося в периодическом поле, кристалла. В этих формулах необходимо лишь заменить истинную массу  $m$  на эффективную  $m^*$ .

Проанализируем график зависимости  $E(p)$  одной из зон, представленных на рис. 12.2.

Вблизи дна зоны (точка A на рис. 12.3) ход кривой  $E(p)$  мало отличается от хода кривой для сво-

бодных электронов:  $\left( E = \frac{p^2}{2m} \right)$ . Соответственно:  $m^* \approx m$ .

В точке перегиба (точка В) вторая производная обращается в нуль, а  $m^*$ , соответственно – в бесконечность. Это означает, что на движение электрона внешнее поле не оказывает воздействия.

Вблизи потолка разрешенной зоны (точка С) вторая производная меньше нуля. Следовательно, эффективная масса электронов, занимающих уровни вблизи потолка зоны, оказывается отрицательной. Это означает, что под совместным действием внешней силы и  $F_{\text{крист.}}$  электрон получает ускорение, противоположное по направлению внешней силе.

Такой электрон с отрицательной массой и отрицательным зарядом ведет себя в электрическом поле как положительный заряд с положительной массой. Квазичастицу, обладающую указанными свойствами, называют *дыркой*.

Фактически дырка представляет собой «вакантное» состояние в почти полностью заполненной разрешенной зоне. Свободные состояния могут быть заняты соседними электронами, которые, уходя со своих мест, оставляют снова незанятые состояния. Таким образом, можно говорить о перемещении вакантного состояния, т.е. дырки, во внешнем поле. Дырка движется так, как двигалась бы в электрическом поле частица, несущая положительный заряд.

Зависимость эффективной массы от энергии и изменение знака массы объясняются волновой природой электрона. Поскольку длина волны де Бройля  $\lambda$  для электрона равна  $\frac{h}{mv}$ , то при малой скорости, когда электрон находится в нижней части зоны, получаем неравенство  $\lambda \gg a$ , где  $a$  – межатомное расстояние; тогда электрон слабо взаимодействует с внутренним полем и  $m^*$  близко к значению  $m$ . По мере увеличения энергии длина волны уменьшается ( $\lambda$  становится порядка  $a$ ), взаимодействие с решеткой увеличивается, и эффективная масса растет. В случае  $\lambda = 2a$  имеет место своеобразный резонанс. Внешнее поле не действует на электрон, т.е.  $m^* \rightarrow \infty$  это происходит примерно в середине зоны. При дальнейшем повышении энергии электронная волна отражается решеткой, т.е. электрон при прежнем направлении внешнего поля начинает двигаться в обратном направлении так, будто его масса  $m^* < 0$ .

## **Элементы зонной теории проводимости**

Образование в кристаллах энергетических зон позволяет с единой точки зрения объяснить различие в способности проводить электрический ток твердыми телами.

Создадим в кристаллическом образце электрическое поле. Возникает вопрос: смогут ли электроны воспринять энергию электрического поля? Как мы уже знаем, это зависит от того, хватит ли энергии, сообщаемой электрону полем, для перехода на один из верхних энергетических уровней.

Ранее мы уже отмечали, что расстояние между двумя энергетическими уровнями внутри зоны имеет значение порядка  $10^{-22}$  эВ, поэтому даже весьма слабое поле в состоянии перевести электрон на соседний верхний уровень. Однако для этого верхние энергетические уровни должны быть свободными.

Фактически энергетические зоны образуются из уровней энергии изолированных атомов. Уровни расщепляются при сближении атомов, так как иначе все электроны займут одно и то же состояние, что запрещено принципом Паули. Поэтому степень заполнения энергетических зон электронами определяется заполнением соответствующего атомного уровня.

Если какой-то энергетический уровень атома полностью заполнен электронами, то и зона, образующая из него, также будет полностью заполнена. Если уровень был незанятым, то из него образуются свободные зоны, а из частично заполненных уровней – частично заполненные зоны. При  $T = 0$  К электроны занимают все нижние состояния. Более высокие состояния будут свободны от электронов.

Разрешенную зону, возникшую из того уровня, на котором находятся валентные электроны в основном состоянии атома, называют *валентной зоной*. Лежащая выше зона, образованная возбужденными атомными уровнями, называется *зоной проводимости*. В зависимости от степени заполнения валентной зоны электронами и ширины запрещенной зоны между валентной зоной и зоной проводимости, возможны четыре основных случая, показанных на рис 12.4.

Если (рис. 12.4а) валентная зона заполнена частично, например, как у К, Li, Na, или она перекрывается с зоной проводимости, например, как у Be, Mg, Ca (рис. 12.4б), то электроны легко смогут переходить на более высокие уровни и принимать участие в электропроводности, т.е. вещество является проводником.

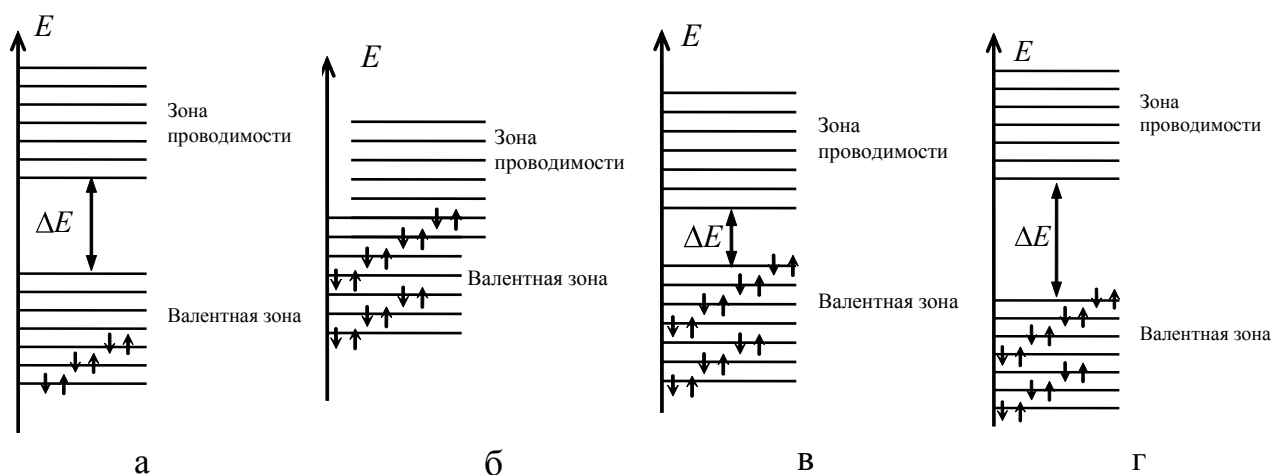


Рис. 12.4.

Если уровни валентной зоны полностью заняты электронами, а ширина запрещенной зоны велика настолько, что тепловое движение не может забросить в зону проводимости заметное количество электронов, то электроны, которые могли бы менять свою энергию под действием электрического поля, отсутствуют, и кристалл является диэлектриком (рис. 12.4г).

### Полупроводники

Случай, изображенный на рис. 12.4в, внешне мало отличается от соседнего справа, соответствующего диэлектрикам. При близкой к абсолютному нулю температуре они действительно эквивалентны, но при комнатной температуре существует принципиальное отличие: ширина запрещенной зоны в этом случае достаточно мала, чтобы существовала заметная вероятность перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости за счет тепловой энергии. Так как электропроводность таких веществ имеет промежуточное значение между электропроводностями проводников и диэлектриков, их называли *полупроводниками*.

### Собственные полупроводники.

Химически чистые полупроводники называются *собственными полупроводниками*, а их проводимость называется *собственной проводимостью*.

При абсолютном нуле температуры и отсутствии других внешних факторов собственные полупроводники ведут себя как диэлектрики. С ростом температуры, электроны, находящиеся на верхних уровнях валентной зоны, могут переходить на нижние уровни зоны проводимости. Расчет показывает, что удельная электропроводность

собственных полупроводников  $\gamma$  (см. Часть 2, лекция 4, формула (4.10)) определяется выражением:

$$\gamma = \gamma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right), \quad (12.3)$$

где  $\Delta E$  – ширина запрещенной зоны.

Значение  $\gamma_0$  слабо зависит от температуры, следовательно, удельная проводимость полупроводников с ростом температуры растет практически экспоненциально.

У металлов наблюдается обратная зависимость: с ростом температуры удельная электропроводность металлов падает (сопротивление растет). Рост сопротивления металлов с температурой можно объяснить рассеянием электронов на тепловых фонах, число которых увеличивается с ростом интенсивности тепловых колебаний кристаллической решетки.

### Примесные полупроводники.

Полупроводники, у которых часть атомов решетки замещена атомами другого элемента, называются *примесными*.

Германий и кремний являются типичными полупроводниками с шириной запрещенных зон при комнатной температуре – соответственно 0,67 эВ и 1,12 эВ. Их кристаллические решетки состоят из четырехвалентных атомов, каждый из которых связан с четырьмя ближайшими соседями.

Если в решетку германия или кремния внесена примесь трехвалентного элемента, например, индия, то ее атомы захватывают электроны, которые пытаются перейти в зону проводимости, превращаясь в отрицательные ионы. В валентной зоне возникает вакансия – дырка. Проводимость такого полупроводника будет осуществляться в основном дырками, свободно перемещающимися в валентной зоне. Такой тип проводимости называют проводимостью *p*-типа. Название связано с положительным (англ. *positive*) зарядом дырок.

На энергетических диаграммах уровни примесей обычно изображают в виде пунктирных линий. Уровни примеси, захватывающей электроны, находятся вблизи *потолка* валентной зоны  $E_V$  (рис. 12.5а). Эти уровни принято называть *акцепторными*, а атомы индия – акцепторами (лат. *acceptor* – принимающий). На рис. 12.5а видно, что электрону легче перейти на акцепторный уровень, чем преодолеть всю запрещенную зону.





Рис. 12.5.

энергетической диаграмме – донорными (лат. *donor* – отдающий). Уровни донорной примеси находятся вблизи *дна* зоны проводимости  $E_C$  (рис. 12.5б). Как видно из рисунка, электрону легче перейти в зону проводимости с донорного уровня.

Решетка с донорной примесью будет иметь результирующую электронную проводимость или проводимость *n*-типа. Название связано с отрицательным (англ. *negative*) зарядом электронов.

### p-n переход

Область в зоне контакта двух полупроводников с различными типами электропроводности называется электронно-дырочным или *p-n* переходом. Рассмотрим упрощенно явления, происходящие в области такого контакта.

Свободные носители зарядов (электроны или дырки) в каждом полупроводнике в отсутствие внешнего поля совершают хаотическое диффузионное движение. Поэтому они перемещаются из области, где их концентрация выше в область с меньшей концентрацией. Это означает, что электроны будут диффундировать из полупроводника *n*-типа в полупроводник *p*-типа, а дырки – в противоположном направлении.

Прилегающая к *p-n*-переходу область полупроводника *n*-типа приобретет положительный заряд за счет оставшихся ионизированных атомов донорной примеси, отдавших свои электроны. Область *p*-типа зарядится отрицательно. Этот заряд обусловлен ионизированными атомами акцепторной примеси, принявшими электроны.

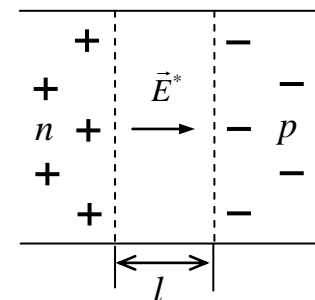


Рис.12.6.

Таким образом, образуется двойной электрический слой некоторой толщины  $l$  (рис. 12.6). Внутри этого слоя диффундирующие на-

Когда в качестве примеси в решетку введены атомы пятой группы таблицы Менделеева, например мышьяка, то они легко отдают свой лишний электрон в зону проводимости. Примесь в этом случае называют *донорной*, а уровни на

встречу друг другу электроны и дырки встречаются и рекомбинируют, образуя нейтральные атомы кристаллической решетки. В результате область  $p$ - $n$  перехода имеет резко уменьшенную, по сравнению с другими частями полупроводника, концентрацию подвижных носителей заряда. Поэтому, ее часто называют *обедненным* или *истощенным* слоем.

Равновесное состояние  $p$ - $n$  перехода достигается, когда электрическое поле двойного электрического слоя  $\vec{E}^*$  увеличивается так, что больше не пропускает диффундирующие электроны из  $n$ -области в  $p$ -область, а дырки, наоборот, из  $p$ -области в  $n$ -область. Таким образом, в  $p$ - $n$  переходе возникает потенциальный барьер, препятствующий диффузии основных носителей заряда.

С точки зрения зонной теории, при равновесии уровни Ферми полупроводников  $n$ - и  $p$ -типа в области контакта становятся одинаковыми. Расчет показывает, что для полупроводника  $n$ -типа уровень Ферми расположен примерно посередине между донорным уровнем и дном зоны проводимости, а для полупроводника  $p$ -типа – посередине между потолком валентной зоны и акцепторным уровнем, т.е.:

$E_{F,d} = \frac{E_d + E_C}{2}$  и  $E_{F,a} = \frac{E_a + E_V}{2}$ . Поэтому зонная диаграмма  $p$ - $n$  перехода выглядит, как показано на рис. 12.7. Как видно из рисунка, электрону, чтобы попасть в  $p$ -область, нужно преодолеть потенциальный барьер  $\Delta E$ .

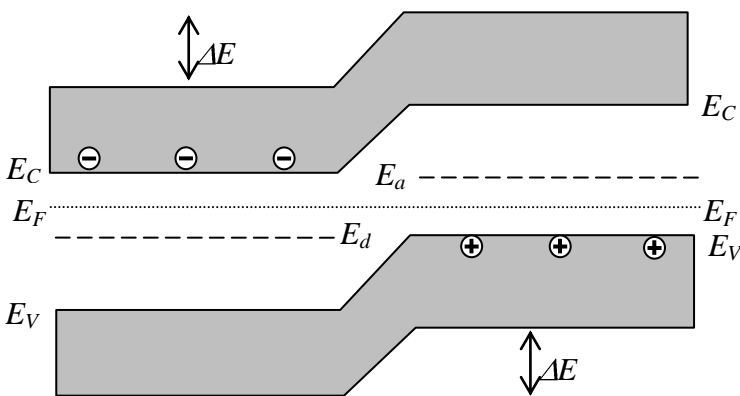


Рис. 12.7.

В результате, на границе раздела полупроводников возникает контактная разность потенциалов  $\Delta\varphi = \Delta E/e$ . Теоретическая оценка дает значение контактной разности потенциалов для германиевых переходов: 0,4 В, а для кремниевых: 0,7 В.

## Полупроводниковый диод

Так как положительные и отрицательные заряды в области  $p$ - $n$  перехода расположены несимметрично, его проводимость тоже обладает асимметрией. Подключим  $p$ - $n$  переход к источнику напряже-

ния. Это напряжение вызовет протекание тока  $I$ . Однако величина тока сильно зависит от полярности подключения.

Если к переходу прикладывать *прямое напряжение*, т.е. напряжение, понижающее потенциальный барьер, то ток начнет увеличиваться по экспоненциальному закону. Если же к переходу приложить напряжение, повышающее потенциальный барьер (*обратное напряжение*), то ток изменит направление и, слегка увеличиваясь, достигнет небольшого постоянного значения  $-I_0$ .

Идеализированная зависимость тока  $I$  через переход от напряжения  $U$  на нем имеет вид:

$$I = I_0 e^{U/\varphi_T} - 1, \quad (12.4)$$

где величина  $\varphi_T = kT/e$  – температурный потенциал, а  $I_0$  – тепловой ток  $p$ - $n$ -перехода, определяемый потоком *неосновных* (собственных) носителей заряда. Температурный потенциал есть выраженная в электрических единицах средняя кинетическая энергия свободного электрона. При температуре 300 К, которую обычно называют комнатной, температурный потенциал  $\varphi_{300} \approx 0,025$  В.

График зависимости (12.4) представлен на рис. 12.8. Этот график носит название *вольтамперной характеристики перехода*. Как видно, вольтамперная характеристика перехода нелинейна. У него нет постоянного сопротивления, он не подчиняется закону Ома.

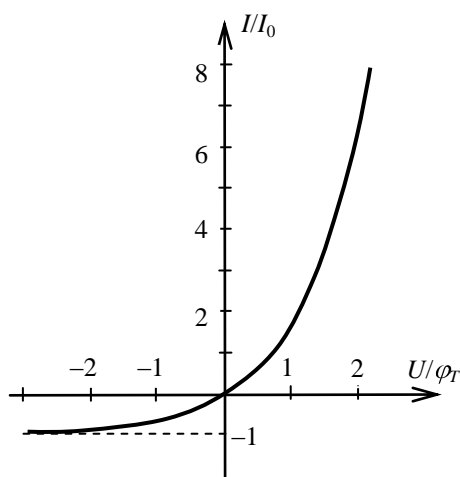


Рис. 12.8

Обычно концентрация основных (примесных) носителей заряда значительно превосходит концентрацию неосновных (собственных) носителей, поэтому при изменении знака напряжения ток через  $p$ - $n$ -переход может меняться в  $10^5$ - $10^6$  раз. Практически можно считать, что  $p$ - $n$ -переход пропускает ток только в одном направлении, и может использоваться, например, для выпрямления переменных токов.

Односторонняя проводимость – не единственное свойство  $p$ - $n$ -перехода. Его обратная проводимость сильно зависит от освещенности, он может испускать фотоны при рекомбинации электронов и дырок и т.д. Поэтому существует масса электронных устройств, *полупроводниковых диодов*, основанных на свойствах  $p$ - $n$ -перехода, например, выпрямительные, фото-, светодиоды и многие другие.

## Биполярный транзистор

В течение нескольких десятилетий основным элементом электронных схем была электронная лампа, созданная в начале XX века, в которой поток движущихся в вакууме электронов, вылетающих из разогретого катода в результате *термоэлектронной эмиссии*, управлялся электрическим полем.

Прогресс в физике полупроводников привел к революции в этой отрасли. Интересно, что кристаллические выпрямители использовались с конца XIX века, т.е. полупроводниковые диоды были созданы раньше, чем был понят принцип работы *p-n*-перехода. Полупроводниковый триод – *транзистор* – был изобретен в 1948 году американскими физиками Джоном Бардиным (1908-1991), Уолтером Браттейном (1902-1987) и Уильямом Шокли (1910-1989) на основе глубокого изучения физики полупроводников.

Изобретение транзистора коренным образом изменило нашу жизнь, сделав электронику неотъемлемым атрибутом как производственных технологий, так и человеческого быта. Поэтому современному инженеру необходимо разобраться в принципах его работы.

Биполярный транзистор состоит из трех областей полупроводника с различным типом проводимости. В зависимости от порядка чередования областей различают *n-p-n* и *p-n-p* транзисторы. В транзисторах типа *n-p-n* рабочими носителями тока являются электроны, а в транзисторах типа *p-n-p* – дырки. Физические принципы этих транзисторов не отличаются, и, чтобы не дублировать всех рассуждений, мы рассмотрим работу транзистора типа *p-n-p* (рис. 12. 9).

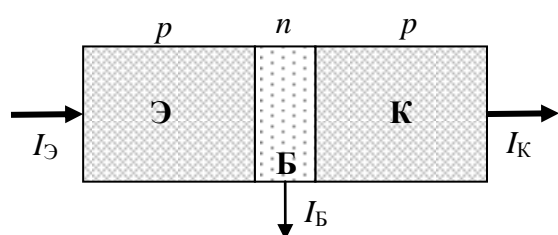


Рис. 12. 9.

Транзистор является прибором с двумя *p-n*-переходами. Для того чтобы привести прибор в рабочее состояние, на переходы через контакты необходимо подать соответствующие напряжения.

На один из переходов подается прямое напряжение. Он называется *эмиттерным*, а соответствующая крайняя область – *эмиттером* (**Э**) (лат. *emittere* – испускать). На другой переход, называемый *коллекторным*, подано обратное напряжение. Крайняя область, примыкающая к коллекторному переходу, называется *коллектором* (**К**) (лат. *collectio* – собрание). Средняя область называется *базой* (**Б**).

Необходимые напряжения на переходах создаются путем включения транзистора в электрическую цепь, содержащую источник питания. Существует много разновидностей таких цепей, но мы не будем на них останавливаться, считая, что соответствующие напряжения на переходы уже поданы.

Казалось бы, сэндвич из трех полупроводников на рис. 12.9 эквивалентен двум последовательно включенным в противоположных направлениях  $p$ - $n$ -переходам. Следовательно, какое напряжение не подавай на базу, через  $p$ - $n$ -переход, включенный в обратном направлении, может протекать лишь крайне незначительный обратный ток. Но основной секрет работы транзистора заключен в устройстве его базы: *ширина базы транзистора должна быть много меньше длины диффузионного пробега неосновных носителей заряда в ней*. Например, в случае базы  $n$ -типа ее неосновными носителями являются дырки. Значит, ширина базы должна быть много меньше длины диффузионного пробега дырок в ней.

Длина диффузионного пробега характеризует среднее расстояние, на которое могут диффундировать «впрыснутые» в базу неосновные носители. На этом расстоянии из-за рекомбинации с основными носителями их концентрация уменьшается в  $e$  раз.

В реальной транзисторной структуре с тонкой базой эмиттерный и коллекторный переходы нельзя рассматривать как два изолированных перехода. Т.к. эмиттерный переход в рабочем состоянии открыт, из эмиттера в базу будет поступать большое количество дырок. На первый взгляд может показаться, что этот ток вытечет через базовый контакт, но поскольку база тонкая, дырки успевают продиффундировать через всю базовую область и достичь коллекторного перехода. Попав в коллекторное поле, которое для дырок является ускоряющим, дырки попадут в область коллектора и выйдут через коллекторный электрод. Если пренебречь обратным током коллекторного перехода, то ток коллектора связан с током эмиттера соотношением:

$$I_K = \alpha I_E, \quad (12.5)$$

где  $\alpha$  – коэффициент переноса дырок в базе, определяемый соотношением ширины базы и диффузионной длины пробега неосновных носителей в ней: чем меньше ширина базы, тем большая доля дырок доходит до коллектора. В реальных транзисторах значение  $\alpha$  обычно лежит в пределах от 0,9 до 0,9999.

Основной характеристикой, определяющей усилительные свойства транзистора, является коэффициент усиления транзистора по току в схеме с общим эмиттером:

$$\beta = \frac{I_{\text{Э}}}{I_{\text{Б}}}. \quad (12.6)$$

Заметим, что сила коллекторного тока, как видно из рис. 12.9, связана с эмиттерным током и током базы соотношением  $I_{\text{К}} = I_{\text{Э}} - I_{\text{Б}}$ , комбинируя которое с (12.5), получим:  $I_{\text{Б}} = I_{\text{Э}}(1 - \alpha)$ . Подставив последнее в (12.6), получим связь между коэффициентом усиления и коэффициентом переноса:

$$\beta = \frac{1}{1 - \alpha}. \quad (12.7)$$

Если  $\alpha$  меняется в пределах от 0,9 до 0,9999, то  $\beta$  принимает значения от 10 до 10000. Т.к. у современных транзисторов  $\alpha$  мало отличается от единицы, то, не допуская большой погрешности, можно считать, что:  $\beta \approx \frac{I_{\text{К}}}{I_{\text{Б}}} = \frac{\alpha}{1 - \alpha}$ . Это означает, что, если питать базу транзистора током, который нужно усилить, то в коллекторной цепи он будет увеличен в  $\beta$  раз.

Транзисторы используются не только для усиления, но и генерирования и преобразования электрических сигналов. В последнее время в схемах с цифровой обработкой сигналов транзисторы чаще всего используются в качестве переключателей (ключей).

Еще одной особенностью современной электроники является возврат к управлению движением зарядов в полупроводнике не с помощью тока, а с помощью электрического поля (как в электронной лампе). В использующих этот принцип *полевых транзисторах* для создания тока используются носители только одного типа: электроны или дырки. Полевые транзисторы сочетают в себе преимущества как полупроводниковых (миниатюрность, способность к интеграции, небольшие потери энергии), так и вакуумных электронных приборов (высокое входное сопротивление).

К сожалению, очень многие теоретические и практические аспекты устройства и применения полупроводниковых электронных приборов остались за пределами нашего курса. Но желающие, легко могут восполнить этот пробел, обратившись к другим источникам.

## Лекция 13

- *Это должен знать каждый!*
- *«Три кварка для Мастера Марка!».*
- *Вглубь материи.*

## Основы физики ядра и элементарных частиц

### Введение

Отведенный объем пособия подходит к концу, а мы еще так много не обсудили. Что ж, те, кто заинтересован в получении более обширных и глубоких знаний в области физики, безусловно, найдут их источники. Сегодня, в век информационных технологий и Интернета возможностей поиска информации стало неизмеримо больше. Гораздо хуже, на наш взгляд, тот факт, что желающих ее получить больше не становится.

На протяжении всего нашего курса мы говорили о свойствах материи, но в заключительной третьей части решили сконцентрироваться на источниках этих свойств: атомах и молекулах. Оказалось, что особенности их поведения могут быть описаны лишь в рамках новой физической теории – квантовой механики. Более того, многие макроскопические свойства вещества, как мы показали в нескольких последних лекциях, не могут быть поняты без привлечения квантово-механического подхода. В заключение курса мы решили сделать еще один шаг вглубь материальных структур.

Вскоре после разрушения мифа о неделимости атома, физикам пришлось принять положение о том, что и его ядро не элементарно. Это привело к выделению особой науки, изучающей процессы в атомных ядрах – *ядерной физики*. Вскоре, однако, выяснилось, что это направление, так или иначе, охватывает не только взаимодействия внутри ядра, но и любые другие взаимодействия и взаимопревращения элементарных частиц. Поэтому физика ядра в последнее время чаще рассматривается лишь как один из разделов *физики элементарных частиц*.

### Радиоактивность

В начале 1896 года французский физик Анри Беккерель (1852-1908), проверяя гипотезу о флуоресцентной природе рентгеновского излучения, обнаружил, что ураново-калиевая соль самопроизвольно, без внешних воздействий, испускает жесткое излучение. Позже он

установил, что данное явление связано с присутствием урана. Через несколько лет подобные свойства были обнаружены у тория, полония и радия Марией Склодовской-Кюри (1867-1934) вместе с мужем, Пьером Кюри (1859-1906).

Анализируя проникающую способность радиоактивного излучения урана, Резерфорд обнаружил две составляющие этого излучения: менее проникающую, названную  $\alpha$ -излучением, и более проникающую, названную  $\beta$ -излучением. Третья составляющая урановой радиации, самая проникающая из всех, была открыта позже, в 1900 году, французским физиком Полем Виллардом (1860-1934) и названа, по аналогии,  $\gamma$ -излучением.

Резерфорд установил, что  $\alpha$ -частицы, являются не чем иным, как ядрами атома гелия, а  $\beta$ -излучение представляет собой электроны, обладающие высокой энергией. Наконец,  $\gamma$ -излучение оказалось родственником светового – фотонами с крайне высокой энергией.

### Радиоактивный распад

Первоначально, предполагалось, что  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучение испускается атомами, но вскоре стало понятно, что его источником являются атомные ядра. Кроме того, в процессе излучения происходят превращения ядер, поэтому процесс стали называть *радиоактивным распадом* ядер. Например, при  $\alpha$ -распаде урана возникает торий, а при  $\beta$ -распаде цезия – барий. Правда,  $\gamma$ -излучение не сопровождается превращением, оно может быть объяснено переходом атомных ядер из возбужденных состояний в состояния с меньшей энергией.

Кроме  $\alpha$ - и  $\beta$ - в настоящее время известны такие типы распадов, как самопроизвольное деление ядер, протонная радиоактивность (испускание протонов) и кластерная радиоактивность (испускание ядер изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ ). Отметим, что  $\beta$ -распад может сопровождаться испусканием не электронов, а их античастиц, позитронов, в этом случае его называют  $\beta^+$ -распад. Существуют и процессы, обратные распаду, например, захват электрона ядром.

### Закон радиоактивного распада

Как показывает эксперимент, число ядерных распадов в произвольном веществе за небольшой промежуток времени пропорционально числу имеющихся в образце атомов. Математически этот факт можно представить следующим образом:



$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N, \quad (13.1)$$

где  $N$  – число нераспавшихся атомов к моменту времени  $t$ , а  $\lambda$  – постоянная распада, которая характеризует вероятность радиоактивного распада за единицу времени.

Решением уравнения (13.1) является функция:

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t}, \quad (13.2)$$

где  $N_0$  – число радиоактивных атомов в начальный момент времени. Таким образом, концентрация радиоактивного элемента в образце убывает со временем экспоненциально.

Вычислим время  $T_{1/2}$ , называемое *временем полураспада*, за которое число радиоактивных ядер уменьшается в два раза. Так как  $N(t)/N(t + T_{1/2}) = 2$ ,  $e^{\lambda T_{1/2}} = 2$  или:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}. \quad (13.3)$$

Период полураспада изотопа урана  $^{238}\text{U}$  составляет около 4,5 миллиардов лет, что очень хорошо согласуется с современными оценками возраста Земли. Поэтому, изучая соотношения между продуктами его распада в различных слоях земной коры, можно построить достаточно надежную *геохронологическую* шкалу. Урановый метод датировки – один из основных инструментов палеонтологов.

У изотопа углерода  $^{13}\text{C}$ , который постоянно образуется из атмосферного азота под действием космических лучей, период полураспада всего 5730 лет. Учитывая, что он, как и нерадиоактивный изотоп  $^{14}\text{C}$ , постоянно накапливается в организме растений и животных в течение жизни, а после смерти только распадается, по соотношению  $^{13}\text{C}/^{14}\text{C}$  можно достаточно точно установить исторический период жизни организма в пределах десятка тысяч лет. Т.е. *радиоуглеродный* метод датировки – отличный инструмент для историков.

### Радиационная защита

Несмотря на описанные выше достоинства методов, связанных с радиоактивным распадом, радиоактивное излучение слишком опасно для живых организмов. Поэтому у каждого человека должны сформироваться основы «радиационной» грамотности.

В период так называемой «холодной войны» население всех индустриально развитых стран жило в страхе перед ядерной войной, а

потому старательно изучало свойства радиоактивного излучения и способы защиты от него. В Советском Союзе, например, каждый школьник был знаком с брошюрой «Это должен знать каждый!», в которой заметная часть содержания была посвящена именно защите от последствий радиации.

Сегодня мир не стал безопасней из-за постоянных угроз терроризма или техногенных катастроф. Чего стоят, например, только Чернобыль или Фукусима.

О том, что радиоактивное излучение воздействует на кожу человека, стало известно после того, как Беккерель положил в жилетный карман пробирку с радиоактивным веществом, взятым у супругов Кюри для лекционной демонстрации. На следующий день у него на теле обнаружилось покраснение кожи в форме пробирки. После этого Пьер Кюри в течение десяти часов носил привязанную к предплечью пробирку с радием. У него тоже наблюдалось покраснение, перешедшее затем в тяжелейшую язву, от которой он страдал в течение двух месяцев.

Вспомним также, что Мария Кюри умерла от лучевой болезни. Ее записные книжки до сих пор радиоактивны из-за загрязнений, внесенных при их заполнении. На одном из листков сохранился радиоактивный отпечаток пальца Пьера Кюри.

Радиоактивное излучение воздействует на вещество, передавая ему энергию, и вызывает в нем электронное возбуждение, ионизацию и разрыв химических связей. Оно может нарушить нормальное функционирование клеток, приводя к необратимым последствиям и даже к летальным исходам.

Воздействие радиоактивного излучения на организм зависит от проникающей способности излучения. Из трех видов внешнего радиоактивного излучения наименьшей проникающей способностью обладает  $\alpha$ -излучение, которое практически полностью поглощается кожным покровом.  $\beta$ -излучение способно проникать под кожный покров на глубину до 1 см. Попадание внутрь организма носителей этих радиоактивных излучений весьма опасно.

Наибольшей проникающей способностью обладает  $\gamma$ -излучение, защитой от него служат лишь достаточно толстые экраны из различных материалов. Например, слой свинца толщиной в 2 см ослабляет поток  $\gamma$ -излучения примерно в 2 раза, а слой воды для того же эффекта должен быть в 10 раз толще.

## Измерение радиации

Активность источника радиоактивности измеряется в *кюри* (Ки); активность в 1 Ки соответствует  $3,7 \cdot 10^{10}$  ядерных распадов, которые происходят в 1 г радия за 1 с.

Доза излучения, поглощенного телом измеряется в *рентгенах* (Р). Она связана с оценкой числа ионов, образующихся в результате облучения. Один рентген соответствует дозе облучения, при которой в 1 кг воздуха образуется ионизационный заряд  $2,58 \cdot 10^{-4}$  Кл.

Доза полученной радиации (степень облучения) в случае живых объектов чаще определяется энергией, переданной живой ткани. Единица поглощенной дозы  $D$  в системе СИ называется *грей* (Гр):  $1 \text{ Гр} = 1 \text{ Дж/кг}$ . Значение дозы, от которой в течение 30 суток погибает 50% живых существ, обозначают  $LD_{50}(30)$ . Для человека эта величина равна 3 Гр.

Биологическая эффективность воздействия поглощенной дозы характеризуется *эквивалентной дозой*  $D_{\text{э}}$ , равной произведению  $D$  на коэффициент  $Q$  (см. таблицу 13.1), зависящий от типа излучения и характера ткани. Единица эквивалентной дозы – *бэр* (бэр). Предельно допустимая средняя индивидуальная эквивалентная доза равна 35 бэр. Максимальное годовое облучение не должно превышать 5 бэр, а мощность дозы –  $6 \cdot 10^{-5}$  бэр/час.

Достаточно широко используется еще одна единица эквивалентной дозы – *зиверт* (Зв):  $1 \text{ Зв} = 100 \text{ бэр}$ .

## Структура атомных ядер

Сразу после открытия ядра Резерфордом (см. лекцию 10) возник вопрос об его устройстве. В 1913 году английский физик Генри Мозли (1887-1915), изучая рентгеновское излучение тяжелых атомов, установил, что квадратный корень из частоты излучения пропорционален константе  $Z$ , изменяющейся на единицу от элемента к элементу и равной единице для водорода. Мозли сделал вывод, что найденная в его опытах константа, совпадающая с порядковым но-

Таблица 13.1.

Коэффициент $Q$	бэр/Гр
Рентгеновские лучи	100
$\gamma$ -лучи	100
$\beta$ -лучи	100
$\alpha$ -лучи	1000
Медленные нейтроны	300
Быстрые нейтроны и протоны	1000
Осколки деления	2000

мером элемента, может быть зарядом атомного ядра.

Оказалось, что заряд всех ядер кратен заряду ядра атома водорода. Кроме того, массы ядер практически всех известных в начале XX века элементов также оказались практически кратными массе ядра атома водорода. Поэтому ядру самого легкого атома была отведена роль структурной единицы. С 1920 года ядро атома водорода имеет официальное название – *протон* (греч. *protos* – первый).

Экспериментальные результаты показывают, что ядра элементов (кроме водорода) не могут состоять из одних протонов. Например, ядро атома гелия ( $\alpha$ -частица) имеет массу, примерно в четыре раза превышающую массу протона, но заряд, равный двум зарядам протона. Некоторое время считалось, что в состав ядра входят еще и электроны, масса которых почти в 2000 раз меньше массы протонов, но такое предположение противоречило, например, принципу неопределенности Гейзенберга. Действительно, при локализации в области порядка  $10^{-15}$  м, электрон, согласно (8.6), должен иметь неопределенность импульса порядка  $10^{-34}/10^{-15} \approx 10^{-19}$  кг·м/с, что соответствует неопределенности кинетической энергии, на много порядков превосходящей энергию покоя электрона.

В 1932 году английский физик Джеймс Чедвик (1891-1974) открыл *нейтрон* – нейтральную частицу, масса которой почти такая же, как у протона. С этого времени считается, что ядра всех элементов состоят из протонов и нейтронов, которые часто называют *нуклонами*, т.е. ядерными частицами (лат. *nucleus* – ядро).

Полное число протонов и нейтронов в ядре  $A = Z + N$  называется *массовым числом*. Химические свойства элементов определяются его электронами, число которых совпадает с зарядом ядра. Поэтому ядра с одинаковыми  $Z$ , но различными  $A$ , занимают одно и то же место в периодической таблице Менделеева и называются *изотопами* (греч. *isos* – равный и *tópos* – место). Например, известны три изотопа водорода: собственно водород, ядро которого состоит из одного протона; дейтерий, в состав ядра которого кроме протона входит один нейтрон, и тритий – с двумя нейтронами в ядре.

Ядро химического элемента принято обозначать:  ${}^A_Z X$ , где  $X$  – символ химического элемента. Например,  ${}^1_1\text{H}$  – водород,  ${}^2_1\text{H}$  – дейтерий, а  ${}^3_1\text{H}$  – тритий. Многие изотопы радиоактивны, например, период полураспада трития – около 12 лет.

## Энергия связи ядер

Как вы помните, протоны и нейтроны в ядре связаны между собой за счет особого внутриядерного взаимодействия, называемого сильным (см. Часть 1, лекция 5). Ядерные силы на расстояниях порядка  $10^{-15}$  м примерно в 100 раз превосходят электромагнитные, не позволяя кулоновскому отталкиванию протонов развалить ядро.

По способности к сильному взаимодействию протон и нейтрон не отличаются друг от друга. Подобная зарядовая независимость ядерных сил видна из сравнения *зеркальных ядер*, т.е. ядер, в которых одинаково общее число нуклонов, но число протонов в одном равно числу нейтронов в другом (например, ядра гелия  ${}^3_2\text{He}$  и трития  ${}^3_1\text{H}$ ). Если не учитывать довольно слабое электростатическое отталкивание на фоне ядерных сил, то сильное взаимодействие протона с протоном, протона с нейтроном и нейтрона с нейтроном будет в любом из этих случаев одним и тем же.

В современной физике, основанной на квантовых принципах, вместо сил принято использовать понятие энергии взаимодействия, т.к. именно она входит в уравнение Шредингера. Знание потенциальной энергии в зависимости от координат позволяет найти волновые функции, описывающие состояния системы, рассчитать уровни энергии и определить экспериментально измеряемые характеристики исследуемого объекта. К сожалению, точная аналитическая зависимость энергии нуклон-нуклонного взаимодействия от расстояния между нуклонами до сих пор не известна. При расчетах используют полуэмпирический, приближенный вид потенциала, который получают из опытов по рассеянию протонов и нейтронов.

*Энергией связи нуклона* в ядре называется физическая величина, равная минимальной работе, необходимой для его удаления из ядра. *Энергия связи ядра* определяется величиной минимальной работы, которую нужно совершить, чтобы расщепить ядро на составляющие его нуклоны. Из закона сохранения энергии следует, что при образовании ядра должна выделяться такая же энергия, какую нужно затратить при расщеплении ядра на составляющие его нуклоны.

## Дефект массы

Связанное состояние характеризуется отрицательной энергией взаимодействия (см. Часть 1, лекция 6). Это означает, что полная энергия ядра меньше суммы полных энергий, составляющих его ну-

клонов. С другой стороны, в силу эквивалентности массы и энергии (см. Часть 1, лекция 11, выражение (11.15)), при образовании ядра происходит уменьшение его массы: масса ядра меньше, чем сумма масс составляющих его нуклонов. Если  $\Delta E_{\text{св}}$  – величина энергии связи ядра, то соответствующая ей масса  $\Delta m$ , равная:

$$\Delta m = \frac{\Delta E_{\text{св}}}{c^2}, \quad (13.4)$$

называется *дефектом массы* и характеризует уменьшение суммарной массы при образовании ядра из составляющих его нуклонов.

Если ядро с массой  $M$  образовано из  $Z$  протонов массой  $m_p$  каждый и из  $(A-Z)$  нейтронов с массой  $m_n$ , то

$$\Delta m = Zm_p + (A - Z)m_n - M, \quad (13.5)$$

$$\Delta E_{\text{св}} = \Delta m \cdot c^2 = [Zm_p + (A - Z)m_n - M]c^2. \quad (13.6)$$

*Удельной энергией связи ядра*  $\varepsilon_{\text{св}}$  называется энергия связи, приходящаяся на один нуклон:  $\varepsilon_{\text{св}} = \Delta E_{\text{св}}/A$ . Величина  $\varepsilon_{\text{св}}$  составляет в среднем 8 МэВ/нуклон. Огромная величина ядерной энергии связи и служит основой ядерной энергетики.

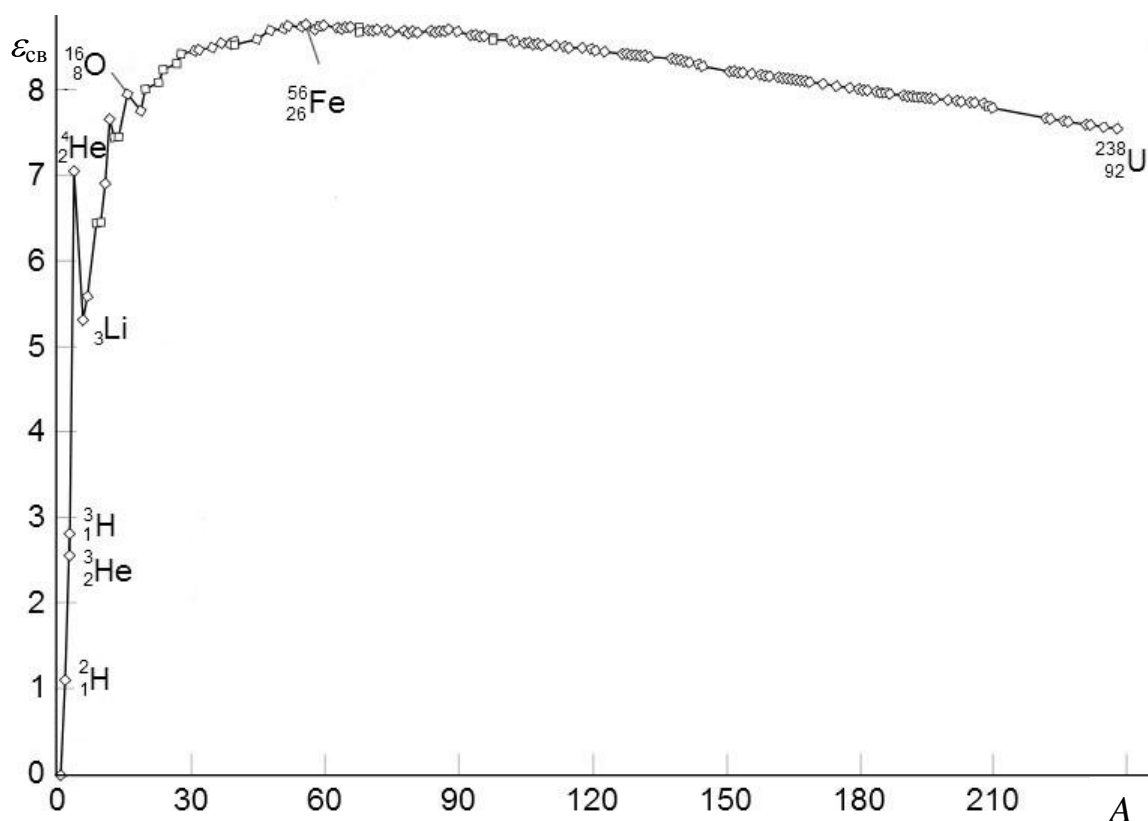


Рис. 13.2.

На рис. 13.2 приведена зависимость удельной энергии связи от атомного числа для различных элементов. Видно, что максимум ус-

тойчивости приходится на массовое число около 60, что примерно соответствует железу. Это означает, что при слиянии ядер легких элементов или делении ядер тяжелых элементов выделяется энергия.

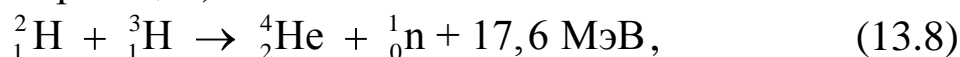
Энергию, выделяющуюся при распаде ядер тяжелых атомов, например урана или плутония, обычно называют ядерной или атомной, а энергию, выделяющуюся при слиянии ядер легких атомов, например, дейтерия и трития, принято называть термоядерной.

### Ядерные реакции

При распаде или слиянии ядер происходит превращение одних элементов в другие. Это очень похоже на химические превращения веществ, за той лишь разницей, что в химических процессах элементы, входящие в состав вещества, остаются неизменными. Даже описание этих процессов на формальном языке почти одинаково. Например, реакция образования молекулы водорода из атомов:

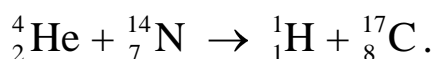


похожа на реакцию образования ядра гелия из ядер дейтерия и трития (термоядерная реакция):

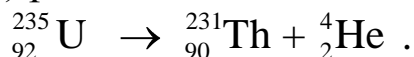


где символом  ${}^1_0\text{n}$  обозначен нейтрон.

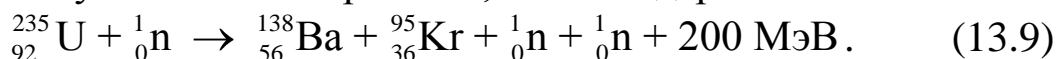
Первая ядерная реакция была открыта в 1919 г. Резерфордом. Бомбардируя  $\alpha$ -частицами ядра атомов азота, он зафиксировал появление вторичных ионизирующих частиц, идентифицированных как протоны:



Ядерных реакций известно великое множество. Например, реакция  $\alpha$ -распада  ${}^{235}_{92}\text{U}$ , являющегося основным каналом его *спонтанного* (самопроизвольного) распада:



Один из многих возможных вариантов *вынужденного* деления урана, используемого как энергетике, так и в ядерной бомбе:



В продуктах деления  ${}^{235}_{92}\text{U}$  было обнаружено около 300 изотопов различных элементов: от цинка до гадолиния.

Сравнение (13.9) и (13.8) с (13.7) показывает, что в ядерных реакциях выделяются энергии в миллионы раз превышающие энергии химических превращений.

## Элементарные частицы

В результате ядерных реакций образовались все элементы Вселенной. Исключение, пожалуй, составляет водород, ядро которого, протон, является *элементарной частицей*. После открытия нейтрона было известно три элементарных частицы: электрон, протон, и нейтрон, к которым в рамках квантовой электродинамики нужно добавить еще и фотон, частицу света.

Первоначально элементарные частицы играли для ядерных превращений такую же роль, как элементы для химических: они не изменялись. Действительно, просуммировав в реакции (13.8) или (13.9) нижние и верхние индексы, заметим, что число протонов и нейтронов остается неизменным.

Однако  $\beta$ -распад ядер увеличивает число протонов на единицу, понижая, соответственно, число нейтронов. В основе  $\beta$ -распада ядер лежит  $\beta$ -распад самого нейтрона, который вне ядра может прожить, в среднем, около 15 минут. В результате распада нейтрона *рождаются* протон и электрон. Еще раз подчеркнем – именно рождаются – нейтрон *не состоит* из протона и электрона.

Рождение элементарных частиц в ходе взаимодействий, характеризующихся высокими энергиями, не противоречит принципам теории относительности и квантовой механики: энергия «превращается» в массу.

### Законы сохранения

Конечно, «превращения» элементарных частиц не должны нарушать основных законов сохранения. В первую очередь должны сохраняться энергия, импульс, момент импульса и электрический заряд. Сохранение этих величин обусловлено фундаментальными свойствами симметрии пространства-времени (см. Часть 1, лекция 8).

Кстати, именно формальное «нарушение» закона сохранения момента импульса при  $\beta$ -распаде нейтрона привело к открытию новой частицы – *нейтрино*. Действительно, спин нейтрона  $1/2$ . У протона и электрона такие же спины. Т.е. в сумме спин протона и электрона может быть либо ноль, либо единица, но никак не  $1/2$ . Пришлось предположить, что в реакции рождается еще одна частица со спином  $1/2$ . В результате реакция распада нейтрона имеет вид:



На примере реакции (13.10) можно обсудить еще пару законов



сохранения. Во-первых, для сохранения электрического заряда нейтрино должно быть нейтральной частицей (что, собственно, и отражено в ее названии).

Во-вторых, как показывает эксперимент, тяжелым частицам, *барионам* (греч. *barys* – тяжелый) можно приписать особый *барионный заряд*, который сохраняется при превращениях элементарных частиц. К барионам относятся, например, протон и нейтрон. Каждый из них обладает барионным зарядом, равным единице. Такой заряд сохраняется в реакции (13.10). Античастицы имеют барионный заряд, равный минус единице. Поэтому рождение протон-антипротонной пары не изменяет барионного заряда системы.

Легким частицам, *лептонам* (греч. *leptos* – легкий) можно приписать *лептонный заряд*, равный единице, а их античастицам лептонный заряд, равный минус единице. Электрон является лептоном, значит для сохранения лептонного заряда в реакции (13.10) должен присутствовать антилептон – электронное антинейтрино  $\bar{\nu}_e$ .

## Стандартная модель

Развитие ускорительной техники привело к открытию огромного числа различных элементарных частиц. Самый мощный на сегодняшний день ускоритель – Большой адронный коллайдер (БАК), – может обеспечить энергию столкновения протонов более 10 ТэВ ( $10^7$  МэВ), тогда как масса протона соответствует энергии, примерно,  $10^3$  МэВ. Избыток энергии порождает при столкновении большое число разнообразных частиц, анализ которых позволяет получать новые знания о природе микромира.

Уже к середине 60-х годов XX века число открытых элементарных частиц превысило 350, что дало повод усомниться в их элементарности.

В конце концов, только лептоны – частицы, не участвующие в сильных взаимодействиях, стали считаться истинно элементарными частицами, а остальные частицы, участвующие в сильных взаимодействиях, *адроны* — (от греч. *hadros* – сильный), включающие барионы и мезоны, стали считаться состоящими из *кварков*.

Один из создателей кварковой модели адронов американский физик Мюррей Гелл-Манн (род. в 1929 г.) утверждает, что слово «кварк» он нашел, читая роман ирландского писателя Джеймса Джойса (1882-1941) «Поминки по Финнегану» (в оригинале фраза звучит следующим образом: «Three quarks for Muster Mark!»).

Возможно, что ключевым в этой фразе явилось слово «три», так как все барионы действительно состоят из трех кварков. Да и самих кварков первоначально тоже насчитывалось всего три.

Ясно, что для составления частицы с целочисленным электрическим зарядом (например, протона) каждому кварку нужно приписать заряд, кратный  $1/3$  заряда электрона. Это еще не все странности. Каждый кварк обладает *цветовым зарядом* или «цветом», которых также всего три. Наблюдаемые частицы «бесцветны», поэтому три цвета должны быть дополнительными друг другу. Это похоже на то, как из трех цветных (красный, зеленый и синий) элементов на экране монитора образуется белая (бесцветная) точка.

Цвет кварка для сильного взаимодействия, в некотором смысле, аналогичен электрическому заряду для электромагнитного. С точки зрения квантовой электродинамики, электрические заряды взаимодействуют, обмениваясь фотонами, переносчиками электромагнитного взаимодействия. С точки зрения квантовой *хромодинамики*, (греч. *chroma* – цвет) цветные кварки обмениваются *глюонами*, переносчиками сильного взаимодействия.

Нейтральные атомы взаимодействуют, образуя молекулы, так как на малых расстояниях электрические заряды образующих их частиц не полностью компенсируют друг друга. Аналогично, «бесцветные» нуклоны связываются в ядре сильным взаимодействием, так как на малых расстояниях цвета, входящих в них кварков не полностью скомпенсированы. Конечно, такое объяснение не стоит считать строго научным. Это лишь попытка простым языком описать чрезвычайно сложные понятия.

Известные на сегодняшний день *фундаментальные структурные элементы* представляют собой 24 элементарные частицы: 6 лептонов и 6 кварков со своими античастицами, а также переносчики трех основных взаимодействий: фотон, три векторных бозона и 8 глюонов (гравитация не входит в эту модель).

Кварки участвуют в сильных, слабых и электромагнитных взаимодействиях. Заряженные лептоны (электрон, мюон, тау-лептон) принимают участие в слабых и электромагнитных, а нейтрино – только в слабых взаимодействиях.

Как лептоны, так и кварки сгруппированы в три поколения. Лептоны в каждом поколении абсолютно аналогичны во всем, за исключением массы (таблица 13.2).

Таблица 13.2.

Поколение	Частица	Заряд, ед. $e$	Масса ( $m \cdot c^2$ ), МэВ
I	Электрон ( $e^-$ )	-1	0,51
	Электронное нейтрино ( $\nu_e$ )	0	$< 2 \cdot 10^{-6}$
II	Мюон ( $\mu^-$ )	-1	106
	Мюонное нейтрино ( $\nu_\mu$ )	0	$< 0,19$
III	Тау-лептон ( $\tau^-$ )	-1	1777
	Тау-нейтрино ( $\nu_\tau$ )	0	$< 18,2$

Различные кварки отличаются друг от друга не только массами и зарядами, но и особыми квантовыми числами – *ароматами* (таблица 13.3). Аромат кварков сохраняется в сильных и электромагнитных взаимодействиях, но не сохраняется в слабых взаимодействиях.

Таблица 13.3.

Поколение	Кварк	Название	Аромат	Заряд, ед. $e$	Масса ( $m \cdot c^2$ ), МэВ
I	u	Верхний (Up)		2/3	5
	d	Нижний (Down)		-1/3	3
II	c	Очарованный (Charm)	Очарование	2/3	95
	s	Странный (Strange)	Странность	-1/3	$1,8 \cdot 10^3$
III	t	Истинный (Truth)	Истинность	2/3	$4,5 \cdot 10^3$
	b	Прелестный (Beauty)	Прелесть	-1/3	$1,7 \cdot 10^5$

Одним из свойств кварков является принцип их ненаблюдаемости в свободном состоянии или *конфайнмент* (англ. *confinement* – ограничение). Согласно этому принципу, энергия взаимодействия кварков увеличивается с ростом расстояния между ними. Поэтому попытка отделить кварк от адрона приводит лишь к рождению пары кварк-антикварк, соответствующей *мезону*, при достижении достаточной энергии (мезоны, как и барионы, являются адронами).

В таблице 13.4 показаны примеры кварковой структуры адронов.

Таблица 13.4.

Барионы			Мезоны	
Протон	Нейтрон	$\Lambda$ -гиперон	Пион ( $\pi^+$ )	Каон ( $K^0$ )
uud	udd	uds	$u\bar{d}$	$d\bar{s}$

В отличие от лептонов и кварков, являющихся фермионами (спин 1/2), все частицы переносчики взаимодействий представляют собой бозоны таблица 13.5.

Таблица 13.5.

Название	Заряд, ед. $e$	Спин	Масса ( $m \cdot c^2$ ), (ГэВ)	Переносимое взаимодействие
Фотон	0	1	0	Электромагнитное
$W^\pm$	$\pm 1$	1	80,4	Слабое
$Z^0$	0	1	91,2	Слабое
Глюон	0	1	0	Сильное

В таблицу 5 не включен гипотетический *бозон Хиггса* с нулевым спином и нулевой массой. Он представляет собой квант особого скалярного поля, отвечающего за массы элементарных частиц.

Гипотетически, должен существовать и еще один *бозон*, гравитон, квант гравитационного поля, обладающий нулевой массой и спином, равным двум. Однако в рамках описанной *стандартной модели* элементарных частиц «проквантовать» гравитацию так и не удалось.

До сих пор все предсказания стандартной модели подтверждались с высокой точностью. Но она вряд ли может являться последним словом в физике элементарных частиц, так как содержит много внешних параметров, а также не включает гравитацию.

## Теория всего

Несмотря на успехи современной теоретической физики, главный вопрос остается открытым: «Почему законы физики таковы, как они есть?» Чем объясняются значения всех фундаментальных физических констант? Почему наблюдаемое пространство-время имеет 3+1 измерения? Являются ли частицы в стандартной модели элементарных частиц на самом деле элементарными?

Считается, что теория, которая сможет объединить квантовую теорию поля с общей теорией относительности, *Теория Великого Объединения*, должна ответить на эти вопросы. К сожалению, в настоящий момент среди разрабатываемых физиками теоретиками моделей нет явного претендента на роль такой теории.

Один из современных претендентов – так называемая *M-теория*, возникшая в результате обобщения различных направлений теорий *суперструн*. В рамках этой теории предполагается, что элементарные частицы представляют собой не точечные объекты, а колеблющиеся струны или в более общем случае многомерные поверхности *м-браны* (по аналогии с двумерными мембранами). В этой модели в дополнение к трем обычным пространственным размерностям добавляют девять или десять дополнительных *замкнутых компактных* пространственных размерностей, протяженностью порядка *планковской длины* ( $l_p = \sqrt{\hbar\gamma/c^3} \approx 1,6 \cdot 10^{-35}$  м).

Другой подход, *петлевая теория квантовой гравитации*, основан на предположении о том, что пространство и время, в действительности, состоят из дискретных частей. Эти маленькие квантовые ячейки определенным способом соединены друг с другом, так что на малых масштабах расстояний и времени они создают дискретную структуру, а на больших масштабах плавно переходят в непрерывное гладкое пространство-время.

Здесь мы и остановимся, отсылая самых любопытных студентов, из дочитавших до конца наш курс лекций, к дополнительным источникам знаний о Природе. Нам бы очень хотелось верить, что наши старания не пропали даром и информация, изложенная в трех частях данного курса лекций, стала полезной для читателей, как в плане укрепления знаний в области физики, так и в формировании современного естественнонаучного мировоззрения.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### Нобелевские лауреаты по физике

Год	Лауреаты	За что
1901	В. Рентген	За открытие X-лучей
1902	Г. Лоренц, П. Зеeman	За исследования влияния магнетизма на излучение
1903	А. Беккерель	За открытие радиоактивности
	П. Кюри, М. Кюри- Склодовская	За исследования радиоактивности
1904	Дж. Релей	За исследования плотностей наиболее важных газов и открытие аргона
1905	Ф. Ленард	За работы по катодным лучам
1906	Дж. Дж. Томсон	За большие заслуги в теоретических и экспериментальных исследованиях электрической проводимости газов
1907	А. Майкельсон	За прецизионные оптические приборы и исследования, выполненные с их помощью
1908	Г. Липпман	За метод воспроизведения цвета в фотографии, основанный на явлении интерференции
1909	Дж. Маркони, К. Браун	За вклад в создание беспроволочного телеграфа
1910	И. Ван дер Ваальс	За работы по уравнению состояния газов и жидкостей
1911	В. Вин	За открытия законов теплового излучения
1912	Н. Дален	За исследования автоматических регуляторов для аккумуляторов маяков и бакенов
1913	Х. Каммерлинг- Оннес	За исследования свойств вещества при низких температурах
1914	М. фон Лауэ	За открытие дифракции X-лучей кристаллами
1915	В. Г. Брэгг, В.Л. Брэгг	За работы по анализу кристаллической структуры с помощью X-лучей
1917	Ч. Баркла	За открытие характеристического рентгеновского излучения элементов
1918	М. Планк	За открытие кванта энергии
1919	И. Штарк	За открытие эффекта Допплера в канальных лучах и расщепления спектральных линий в электрических полях
1920	Ш. Гильом	За заслуги в прецизионных физических измерениях, при открытии аномалий в железо-никелевых сплавах
1921	А. Эйнштейн	За вклад в теоретическую физику и в особенности за открытие закона фотоэлектрического эффекта
1922	Н. Бор	За работы по исследованию структуры атомов и их излучения

1923	Р. Милликен	За работы по элементарному электрическому заряду и фотоэлектрическому эффекту
1924	К. Зигбан	За открытия и исследования в области рентгеновской спектроскопии
1925	Дж. Франк, Г. Герц	За открытие законов столкновения электрона с атомом
1926	Ж. Перрен	За работы по дискретной структуре вещества и за открытие седиментарного равновесия
1927	А. Комптон	За открытие эффекта, названного его именем
	Ч. Вильсон	За открытие метода, делающего видимыми траектории заряженных частиц
1928	О. Ричардсон	За работы по термоионному явлению и за открытие закона, названного его именем
1929	Л. де Бройль	За открытие волновой природы электрона
1930	Ч. Раман	За работы по рассеянию света и за открытие эффекта, названного его именем
1932	В. Гейзенберг	За создание квантовой механики
1933	Э. Шредингер, П. Дирак	За открытие новых плодотворных формулировок атомной теории
1935	Дж. Чедвик	За открытие нейтрона
1936	В. Гесс	За открытие космического излучения
1936	К. Андерсон	За открытие позитрона
1937	К. Дэвиссон, Дж. П. Томсон	За экспериментальное открытие дифракции электронов на кристаллах
1938	Э. Ферми	За открытие реакций, вызванных медленными нейтронами
1939	Э. Лоуренс	За изобретение и создание циклотрона
1943	О. Штерн	За развитие метода молекулярных пучков и открытие магнитного момента протона
1944	И. Раби	За резонансный метод для измерения магнитных свойств атомных ядер
1945	В. Паули	За открытие принципа Паули
1946	П. Бриджмен	За изобретение установок для получения сверхвысоких давлений
1947	Э. Эпплтон	За исследования физики верхней атмосферы
1948	П. Блэккетт	За создание метода камеры Вильсона и его открытия с его помощью в области ядерной физики и космических лучей
1949	Х. Юкава	За предсказание существования мезонов
1950	С. Пауэлл	За создание фотографического метода и открытий, связанных с мезонами, сделанным с помощью этого метода
1951	Дж. Кокрофт, Э. Уолтон	За их пионерскую работу по трансмутации атомных ядер с помощью искусственно ускоренных атомных частиц
1952	Ф. Блох, Э. Парселл	За создание новых методов точных ядерных магнитных измерений
1953	Ф. Цернике	За демонстрацию метода фазового контраста

<b>1954</b>	М. Борн	За фундаментальные исследования в квантовой механике
	В. Боте	За метод совпадений и сделанные с его помощью открытия
<b>1955</b>	В. Лэмб	За открытия, связанные с тонкой структурой спектра водорода
	П. Куш	За прецизионное определение магнитного момента электрона
<b>1956</b>	В. Шокли, Дж. Бардин, У. Браттейн	За исследования полупроводников и открытие транзисторного эффекта
<b>1957</b>	Янг Чень-ин, Ли Цзун-дао	За глубокие исследования так называемых законов четности, которые привели к важным открытиям в области элементарных частиц
<b>1958</b>	П. Черенков, И. Франк, И. Тамм	За открытие и интерпретацию эффекта Черенкова
<b>1959</b>	Э. Сегре, О. Чемберлен	За открытие антипротона
<b>1960</b>	Д. Глезер	За изобретение пузырьковой камеры
<b>1961</b>	Р. Хофштадтер	За пионерские исследования рассеяния электронов атомными ядрами и открытия, связанные со структурой нуклона
	Р. Мессбауэр	За исследования в области резонансного поглощения гамма излучения
<b>1962</b>	Л. Ландау	За пионерские теории конденсированного вещества, особенно жидкого гелия
<b>1963</b>	Э. Вигнер	За вклад в теорию атомного ядра и элементарных частиц, в частности за открытие и применение фундаментальных принципов симметрии
	М. Гепперт-Майер, Г. Йенсен	За открытия в области ядерной модели оболочек
<b>1964</b>	Ч. Таунс, Н. Басов, А. Прохоров	За фундаментальные работы в области квантовой электроники, которые привели к созданию осцилляторов и усилителей, основанных на принципе лазера-мазера
<b>1965</b>	С. Томонага, Ю. Швингер, Р. Фейнман	За фундаментальные работы в области квантовой теории поля
<b>1966</b>	А. Кастлер	За открытие и разработку методов для изучения герцовых колебаний в атомах
<b>1967</b>	Г. Бете	За вклад в теорию ядерных реакций, и особенно за открытие источника энергии звезд
<b>1968</b>	Л. Альварес	За убедительный вклад в физику элементарных частиц, в частности за открытие большого количества резонансных состояний
<b>1969</b>	М. Гелл-Манн	За вклад и открытия в классификации элементарных частиц и их взаимодействий



1970	Х. Альфвен	За фундаментальные работы и открытия в магнито-гидродинамике
	Л. Неель	За фундаментальные работы и открытия в области антиферромагнетизма и ферромагнетизма
1971	Д. Габор	За изобретение и развитие голографического метода
1972	Дж. Бардин, Л. Купер, Р. Шриффер	За совместно созданную теорию сверхпроводимости
1973	Л. Эсаки, А. Жавер	За экспериментальные открытия, связанные с туннелированием в полупроводниках и сверхпроводниках
	Б. Джозефсон	За теоретическое предсказание свойств тока через туннельный барьер
1974	М. Райл, Э. Хьюиш	За пионерские исследования в радиоастрофизике
1975	О. Бор, Б. Моттelson, Дж. Рейнуотер	За открытие связи между коллективным и одночастичным движением в атомном ядре
1976	Б. Рихтер, С. Тинг	За открытие тяжелой элементарной частицы нового типа
1977	Ф. Андерсон, Н. Мотт, Дж. Ван Флэк	За фундаментальные теоретические исследования электронной структуры магнитных и беспорядочно ориентированных систем
1978	П. Капица	За изобретения и открытия в физике низких температур
	А. Пензиас, Р. Вильсон	За открытие космического микроволнового фонового излучения
1979	Ш. Глэшоу, А. Салам, С. Вайнберг	За вклад в теорию объединенного слабого и электромагнитного взаимодействия
1980	Дж. Кронин, В. Фитч	За открытие нарушения фундаментальных принципов симметрии в распаде нейтральных К-мезонов
1981	Н. Бломберген, А. Шавлов	За вклад в развитие лазерной спектроскопии
	К. Зигбан	За вклад в развитие электронной спектроскопии высокого разрешения
1982	К. Вильсон	За теорию критических эффектов в фазовых переходах
1983	С. Чандрасекар	За теоретические исследования физических процессов, важных для структуры и эволюции звезд
	В. Фаулер	За теоретические и экспериментальные исследования ядерных процессов важных при образовании химических элементов во Вселенной
1984	К. Руббиа, С. Ван дер Меер	За решающий вклад в большой проект, который привел к открытию полевых частиц W и Z, переносчиков слабого взаимодействия
1985	К. фон Клицинг	За открытие квантового эффекта Холла
1986	Э. Руска	За разработку первого электронного микроскопа

<b>1987</b>	Г. Бинниг, Г. Рорер	За разработку сканирующего туннельного микроскопа
	Г. Беднорц, А. Мюллер	За важный прорыв в открытии сверхпроводимости в керамических материалах
<b>1988</b>	Л. Ледерман, М. Шварц, Дж. Стейнбергер	За метод нейтринного пучка и демонстрацию дублетной структуры лептонов
<b>1989</b>	Н. Рамси	За изобретение метода разделенных осцилляторных полей и его использование в водородном мазере и других атомных часах
	Г. Демельт, В. Пауль	За разработку метода ионной ловушки
<b>1990</b>	Дж. Фридман, Г. Кендалл, Р. Тейлор	За пионерские исследования глубоконеупругого рассеяния электронов на протонах и связанных нейтронах
<b>1991</b>	П.-Ж. де Женнэ	За открытие того, что методы, развитые для изучения эффекта порядка в простых системах, могут быть обобщены для сложных форм вещества, в частности для жидких кристаллов и полимеров
<b>1992</b>	Г. Чарпак	За открытие и создание детекторов частиц, в частности многопроволочной пропорциональной камеры
<b>1993</b>	Р. Халс, Дж. Тейлор мл.	За открытие нового типа пульсаров
<b>1994</b>	Б. Брокхаус	За создание нейтронной спектроскопии
	К. Шалл	За создание метода нейтронной дифракции
<b>1995</b>	М. Перл	За открытие тау-лептона
	Ф. Райнес	За детектирование нейтрино
<b>1996</b>	Д. Ли, Д. Ошерофф, Р. Ричардсон	За открытие сверхтекучести гелия-3
<b>1997</b>	С. Чу, К. Коэн-Танноджи, В. Филлипс	За создание методов охлаждения и улавливания атомов лазерным пучком
<b>1998</b>	Р. Лаглин, Х. Штермер, Д. Цуй	За открытие новой формы квантовой жидкости с частично заряженными возбуждениями
<b>1999</b>	Г. Хофт, М. Вельтман	За объяснение квантовой структуры электрослабого взаимодействия в физике
<b>2000</b>	Ж. Алферов, Г. Кремер, Дж. Килби	За разработку полупроводниковых гетероструктур
	Дж. Килби	За вклад в разработку интегральных схем
<b>2001</b>	Э. Корнелл, В. Кеттерле, К. Виман	За получение конденсата Бозе-Эйнштейна в разреженных газах щелочных атомов и за фундаментальные исследования их свойств

<b>2002</b>	Р. Дэвис, М. Косиба	За вклад в астрофизику, в частности за детектирование космических нейтрино
	Р. Джаккони	За вклад в астрофизику, который привел к открытию рентгеновских космических источников
<b>2003</b>	А. Абрикосов, В. Гинзбург, А. Леггет	За вклад в развитие теории сверхпроводимости и сверхтекучести
<b>2004</b>	Д. Гросс, Д. Политцер, Ф. Вилчек	За открытие асимптотической свободы в теории сильных взаимодействий
<b>2005</b>	Р. Глаубер	За вклад в изучение квантовой теории оптической когерентности
	Д. Холл, Т. Хэнш	За вклад в развитие лазерной прецизионной спектроскопии
<b>2006</b>	Д. Матер, Д. Смут	За открытие анизотропии реликтового микроволнового излучения Вселенной и установление соответствия его спектра спектру абсолютно чёрного тела
<b>2007</b>	А. Ферт, П. Грюнберг	За открытие эффекта гигантского магнетосопротивления
<b>2008</b>	И Намбу	За открытие механизма спонтанного нарушения симметрии в субатомной физике
	М. Кобаяши, Т. Маскава	За открытие причины нарушения симметрии, что предсказало существование по крайней мере трех поколений кварков
<b>2009</b>	Ч. Као	За новаторские достижения в области передачи света в оптических волокнах
	В. Бойл, Дж. Смит	За изобретение полупроводниковой схемы изображения – ПЗС-матрицы
<b>2010</b>	А. Гейм, К. Новосёлов	За новаторские эксперименты по исследованию двумерного материала графена
<b>2011</b>	С. Перлмуттер, Б. Шмидт, А. Рисс	За открытие ускоренного расширения Вселенной посредством наблюдения дальних сверхновых

## Содержание

<b>Лекция 1. Молекулярно-кинетическая теория</b>	<b>3</b>
Введение	3
Атомы и молекулы	4
Основные положения молекулярно-кинетической теории	5
Взаимодействие молекул	6
Основное уравнение МКТ для идеального газа	9
Экспериментальные газовые законы	12
Уравнение Менделеева-Клапейрона	13
Молекулярно-кинетический смысл температуры	14
Реальные газы	15
Уравнение Ван-дер-Ваальса.	15
<b>Лекция 2. Молекулярная статистика</b>	<b>18</b>
Введение	18
Статистический подход	19
Распределение Больцмана	20
Распределение Максвелла	24
Распределение молекул по кинетическим энергиям	29
Экспериментальная проверка распределения Максвелла.	29
Состояние статистической системы	30
<b>Лекция 3. Первое начало термодинамики</b>	<b>31</b>
Введение	31
Внутренняя энергия системы	32
Распределение энергии по степеням свободы молекул	33
Количество теплоты и работа	35
Формулировка первого начала термодинамики	35
Работа расширения газа	36
Теплоемкость	37
Адиабатический процесс	39
Политропический процесс	41
Внутренняя энергия реальных газов	42
Расширение газа в пустоту	43
Теплоемкость реальных газов	44
Закон Дюлонга-Пти	45
<b>Лекция 4. Второе начало термодинамики</b>	<b>46</b>
Введение	46
Обратимые и необратимые процессы	47
Равновесные и неравновесные процессы	48
Тепловые машины	49
КПД тепловой машины	50
Обратимые и необратимые тепловые машины	52

Машина Карно	52
Холодильная машина	54
Тепловой насос	55
Термодинамическая температура	55
Практические температурные шкалы	57
<b>Лекция 5. Энтропия</b>	<b>59</b>
Введение	59
Неравенство Клаузиуса	59
Третье начало термодинамики	63
Энтропия и равновесие	63
Изоэнтропический процесс	64
Статистический смысл энтропии	64
Формула Больцмана	66
Гипотеза о тепловой смерти Вселенной	69
Границы применимости второго начала термодинамики	70
Синергетика	71
Энтропия и информация	71
<b>Лекция 6. Явления переноса</b>	<b>72</b>
Введение	72
Средняя длина свободного пробега	73
Диффузия газов	75
Вязкость газов	79
Теплопроводность	81
Закономерности переноса	83
Диффузия и вязкость в жидкостях	84
Формула Эйнштейна-Смолуховского	86
<b>Лекция 7. Тепловое излучение</b>	<b>87</b>
Введение	87
Законы равновесного теплового излучения	88
Закон Кирхгофа	89
Абсолютно черное тело	90
Закон Стефана – Больцмана.	91
Закон смещения Вина	92
Формула Релея-Джинса	93
Формула Планка	94
Оптическая пирометрия	97
<b>Лекция 8. Рождение квантовой механики</b>	<b>99</b>
Фотоэффект	99
Эффект Комптона	102
Двойственная природа света	104
Гипотеза де Бройля	105

Опыт Дэвиссона-Джермера	105
Корпускулярно-волновой дуализм	106
Принцип неопределенности Гейзенберга	108
<b>Лекция 9. Уравнение Шредингера</b>	<b>111</b>
Введение	111
Psi-функция	111
Волновое уравнение свободной частицы	112
Волновое уравнение для частицы в потенциальном поле	112
Смысл волновой функции	113
Стационарное уравнение Шредингера	114
Туннельный эффект	114
Прямоугольная потенциальная яма	118
Квантовый гармонический осциллятор	119
Понятие состояния в квантовой механике	121
Квантовая суперпозиция	121
Шредингеровский кот	122
<b>Лекция 10. Элементы физики атома</b>	<b>124</b>
Введение	124
Строение атома	124
Модель Томсона	124
Модель Резерфорда	125
Теория Бора	127
Спектры атомов	127
Затруднения теории Бора	129
Элементы квантовомеханической теории атома	130
Спин	134
Многоэлектронные атомы	135
<b>Лекция 11 Элементы квантовой статистики</b>	<b>138</b>
Введение	138
Бозоны и фермионы	138
Элементарная ячейка	140
Плотность состояний	140
Функции распределения	142
Квантовая теория теплоемкости	144
Теплоемкость кристаллической решетки	146
Сверхтекучесть	148
Сверхпроводимость	150
Эффект Мейснера	151
<b>Лекция 12 Элементы зонной теории твердого тела</b>	<b>152</b>
Введение	152
Энергия электрона в кристалле	153

Электрон в периодическом потенциальном поле	153
Динамика электронов в периодическом поле	156
Элементы зонной теории проводимости	158
Полупроводники	159
Собственные полупроводники.	159
Примесные полупроводники.	160
Полупроводниковый диод	162
Биполярный транзистор	164
<b>Лекция 13 Основы физики ядра и элементарных частиц</b>	<b>167</b>
Введение	167
Радиоактивность	167
Закон радиоактивного распада	168
Радиационная защита	169
Измерение радиации	171
Структура атомных ядер	171
Энергия связи ядер	173
Ядерные реакции	175
Элементарные частицы	176
Законы сохранения	176
Стандартная модель	177
Теория всего	181
<b>Приложение. Нобелевские лауреаты по физике</b>	<b>182</b>
<b>Содержание</b>	<b>188</b>

Бахтин Николай Александрович

Осинцев Алексей Михайлович

Физика

Курс лекций для студентов вузов

Часть 3. Строение и свойства вещества

Редактор

Технический редактор

Художественный редактор

ЛР №020524 от 02.06.1997

Подписано в печать      Формат 60×84<sup>1/16</sup>

Отпечатано на ризографе

Уч.-изд. л. 12. Тираж 500 экз. Зак. №

Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

650056, г. Кемерово, б. Строителей, 47

ПЛД №44-09 от 10.10.1999

Отпечатано в лаборатории множительной техники КемТИПП,

г. Кемерово, ул. Красноармейская, 52