

С.Г.Авдєєв, Т.І.Бабюк

ЛЕКЦІЇ З ФІЗИКИ

(квантова механіка, статистична фізика, фізика твердого тіла)

Міністерство освіти і науки України
Вінницький національний технічний університет

С.Г.Авдєєв, Т.І.Бабюк

ЛЕКЦІЇ З ФІЗИКИ

(квантова механіка, статистична фізика, фізика твердого тіла)

Затверджено Вченою радою Вінницького національного технічного університету як курс лекцій для студентів електротехнічних спеціальностей. Протокол № 10 від 27 травня 2004 р.

Вінниця ВНТУ 2005

Рецензенти

А.О. Новіков, доктор технічних наук, професор

І.О. Сівак, доктор фізико-математичних наук, професор

В.А. Шафранюк, кандидат фізико-математичних наук, доцент

Рекомендовано до видання Вченою радою Вінницького національного технічного університету Міністерства освіти і науки України

Авдєєв С.Г., Бабюк Т.І.

А 75 Лекції з фізики (квантова механіка, статистична фізика, фізика твердого тіла). Курс лекцій.- Вінниця: ВНТУ, 2005. 157с.

Курс лекцій розроблений у відповідності з планом кафедри та програмами дисциплін “Загальна фізика” і “Радіаційна екологія” в технічному вузі і призначений для самостійної роботи студентів електротехнічних і екологічних спеціальностей.

Курс лекцій також буде корисним для самостійної роботи студентів інших технічних спеціальностей.

УДК 53 (075)

Автори висловлюють подяку студенту 5-го курсу ІнЕЕЕМ Савельєву Сергію Олександровичу за значну допомогу в здійсненні комп'ютерного набору курсу лекцій.

Лекція 1. Корпускулярно-хвильовий дуалізм речовини

- 1.1.1. Ядерна модель атома. Теорія Бора і її суперечності.
- 1.1.2. Гіпотеза й формула де Бройля. Дослідне обґрунтування корпускулярно-хвильового дуалізму речовини.
- 1.1.3. Співвідношення невизначеностей. Межі використання законів класичної фізики.

1.1.1. Ядерна модель атома. Теорія Бора і її суперечності

До кінця 19-го сторіччя атом вважали неподільним. Однак відкриття цілого ряду нових фізичних явищ поставили це ствердження під сумнів. На початку 20-го сторіччя було висунуто кілька моделей будови атома. За допомогою цих моделей учені пробували пояснити ряд незрозумілих експериментальних фактів — лінійність спектрів випромінювання газів при високій температурі, електричну нейтральність і стійкість атомів.

Першу спробу побудувати теорію будови атома в межах класичної фізики зробив у 1903 р. англійський фізик Д. Томсон. За гіпотезою Томсона атом уявлявся у вигляді сфери, яка рівномірно заповнена позитивним зарядом, в середній частині якої містяться електрони. Проте ця модель була неспроможна пояснити спектральні закономірності атомів. За цією гіпотезою число ліній у спектрі не повинно було перевищувати число електронів у атомі, тоді як в дійсності навіть у спектрі атома водню число ліній перевищувало 30. Крім того, гіпотеза Томсона не спиралась на будь-які дослідні дані.

Вирішальне значення для теорії будови атома мали досліди Резерфорда, який у 1913 році вивчав розсіювання пучка α -частинок при проходженні їх через тонку металеву фольгу. Ці досліди показали, що при проходженні через фольгу переважна більшість α -частинок зазнає дуже незначних відхилень, але знаходиться чимале число і таких частинок, які зазнають дуже великих відхилень на кут більший 150° . Таке значне розсіювання α -частинок могло статися тільки під дією позитивного заряду атома. Електрони, маса яких майже у 8000 разів менша від α -частинки, не могли помітно вплинути на її рух. Проходження переважної більшості α -частинок указували на те, що розміри позитивного заряду атома повинні бути значно меншими від розмірів атома. Знаючи заряд атома $q = Ze$ можна було визначити для різних кутів розсіювання так звані прицільні відстані α -частинок від центрів атомів. Виявилося, що для золотої фольги для кутів розсіювання 150° прицільна відстань дорівнює 10^{-14} м. Якщо на такій відстані α -частинка й атом не взаємодіють, то це може означати лише одне — розміри позитивно зарядженої частини атома не

перевищують 10^{-15} м.

Ці дослідні факти дали можливість Резерфорду описати ядерну модель атома: *в центрі атома міститься позитивно заряджене ядро атома, розміри якого мають величину порядку 10^{-15} м, навколо ядра по замкнених орбітах в об'ємі сфери радіусом порядку 10^{-10} м обертаються електрони, причому їх кількість дорівнює порядковому номеру елемента.* В такому вигляді ядерна модель атома зберегла своє значення і до нашого часу, хоч і зазнала багатьох уточнень.

На кожний рухомий електрон в атомі діє доцентрова сила ядра, яка дорівнює кулонівській силі притягання електрона до ядра. Ця сила забезпечує стійкий орбітальний рух електрона в атомі, подібно орбітальному руху планет в сонячній системі.

Незважаючи на визначні успіхи в поясненні будови атома, які були досягнуті в рамках класичної планетарної моделі, ця теорія зіткнулася з рядом нездоланих суперечностей. Так, відповідно до законів класичної електродинаміки:

- заряджена частинка (електрон), що рухається з прискоренням (доцентровим), повинна постійно випромінювати електромагнітну енергію;
- частота цього випромінювання повинна дорівнювати частоті обертання електрона навколо ядра.

Отже, відповідно до цієї моделі, енергія атома повинна весь час зменшуватися, тоді як частота випромінювання весь час зростати. Оптичний спектр атома водню у цьому випадку має бути суцільним. Через дуже короткий проміжок часу (близько 10^{-11} с) електрон мав би впасти на ядро, а атом припинити своє існування. Але атом є стійкою системою, а оптичний спектр атома водню дискретний (лінійчатий), а не суцільний.

Для усунення суперечностей планетарної моделі Н. Бор створив свою теорію воднеподібного атома, яка ґрунтується на таких постулатах:

1. Електрони, які рухаються в атомі на окремих стаціонарних рівнях, не випромінюють і не поглинають електромагнітних хвиль. У стаціонарних станах атома електрони рухаються уздовж колових орбіт, які мають дискретні значення моменту імпульсу

$$mvr_n = n\hbar, \quad (1.1.1)$$

де m — маса електрона; v — лінійна швидкість орбітального руху; r_n — радіус n -ї колової орбіти; n — порядковий номер стаціонарного рівня — головне квантове число; $\hbar$ — стала Планка поділена на 2π ($\hbar = h/2\pi$).

2. При переході електрона з однієї стаціонарної орбіти на іншу випромінюється або поглинається квант енергії

$$h\nu = E_{n2} - E_{n1}, \quad (1.1.2)$$

який дорівнює різниці енергій двох стаціонарних рівнів атома.

Зміст формули (1.1.2) має принципове значення. Він виражає два нових фундаментальних твердження:

- а) *енергетичний спектр атома дискретний;*
- б) *частоти атомного випромінювання пов'язані з атомними рівнями.*

Величезна заслуга Нільса Бора перед наукою полягає у тому, що він уперше усвідомив дискретність енергетичного спектра атома. Історичний дослід Франка й Герца був першою перевіркою цих передбачень.

Теорія Бора також мала ряд внутрішніх суперечностей. З одного боку, в ній використовуються закони класичної фізики, а з іншого боку вона базується на квантових постулатах. Так результати теорії вивчення випромінювання атома водню і водневоподібних атомів блискуче збіглися з експериментом. Теорія Бора також пояснила причину випромінювання лінійчатих спектрів складними атомами, періодичний закон Менделєєва й закон Мозлі. Однак залишалось нез'ясованим: Чому рух електронів в атомах підпорядкований двом постулатам Бора? Чому одні лінії спектра досить інтенсивні, а інші ні? Чому здійснюються лише певні переходи електронів в атомах при випромінюванні й поглинанні ними енергії?

Досить значним недоліком теорії Бора була неможливість описати з її допомогою будову атома гелію, наступного за атомом водню елемента.

Відповіді на поставлені запитання дала квантова механіка, в якій на принципово новій основі установлені закономірності руху електронів в атомах і руху частинок в будь-яких інших системах.

1.1.2. Гіпотеза й формула де Бройля. Дослідне обґрунтування корпускулярно-хвильового дуалізму речовини

Дослідження Макса Планка й Альберта Ейнштейна взаємодії світла з речовиною є початком квантової теорії електромагнітного випромінювання. З квантової точки зору світло — це фотони з енергією E і імпульсом P :

$$\begin{cases} E = h\nu, \\ P = \frac{h}{\lambda}. \end{cases} \quad (1.1.3)$$

Ліві частини системи (1.1.3) є ознаками частинок (корпускул), а праві частини (частота й довжина хвилі) є ознаками електромагнітних

хвиль. В формулах (1.1.3) відображено дуалізм (хвиля-частинка) світла. З одного боку світло схоже на газ, який складається з фотонів з енергією E і імпульсом P , а з другого боку воно є неперервною електромагнітною хвилею з частотою ν . В різних експериментальних умовах світло проявляє або корпускулярні, або хвильові властивості.

У 1924 році французький фізик Луї де Бройль висунув гіпотезу, яка незабаром знайшла дослідне підтвердження, згідно з якою кількісні співвідношення частинок, такі ж, як і для фотонів. Сміливість гіпотези де Бройля полягає якраз в тому, що співвідношення (1.1.3) постулюються не лише для фотонів, але й для інших мікрочастинок, які мають масу спокою. Таким чином, будь-якій мікрочастинці, імпульс якої $P = m\nu$, відповідає хвиля з імпульсом $P = h/\lambda$. Тому

$$\lambda = \frac{h}{m \nu}, \quad (1.1.4)$$

де m — маса частинки; ν — швидкість руху частинки.

Формула (1.1.4) називається формулою де Бройля. Вона дає можливість оцінити довжину хвилі мікроскопічної частинки масою m , яка рухається із швидкістю ν . У макроскопічних тіл ці властивості не проявляються. Так, у тіла масою 1 г, яке летить із швидкістю 10 м/с довжина хвилі де Бройля, у відповідності з формулою (1.1.4), дорівнює

$$\lambda = \frac{h}{m \nu} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{10^{-3} \cdot 10} = 6,62 \cdot 10^{-32} \text{ м.}$$

Жоден прилад не зможе зареєструвати таку коротку хвилю (на сьогодні реєструють довжини порядку 10^{-18} м).

У мікрочастинок (електрон, протон, нейтрон і ін.) маса сумірна з атомною одиницею маси, а тому довжина хвилі де Бройля при невеликих швидкостях може бути досить великою. Так, довжина хвилі електрона з кінетичною енергією 1 еВ дорівнює $13,3 \cdot 10^{-10}$ м. Із збільшенням швидкості мікрочастинки довжина хвилі де Бройля зменшується, а при дуже великих швидкостях мікрочастинка веде себе як класична частинка.

В 1925 році ознайомившись в Паризькій академії наук з дисертацією де Бройля, де описується корпускулярно-хвильовий дуалізм матерії, Ейнштейн пише Максу Борну в Лондон так: «Прочитайте її! Хоч і відчувається, що цю дисертацію писав божевільний, але як здорово вона написана». Це говорить про те, що в ті часи ідея де Бройля виглядала досить неправдоподібно через відсутність дослідного обґрунтування, яке б підтверджувало хвильові властивості елементарних частинок.

Лише в 1927 році американські фізики Девіссон і Джермер виявили,

що пучок електронів, який розсіювався від природної дифракційної ґратки — монокристал нікелю — дає чітку дифракційну картину. Схема установки зображена на рис. 1.1.

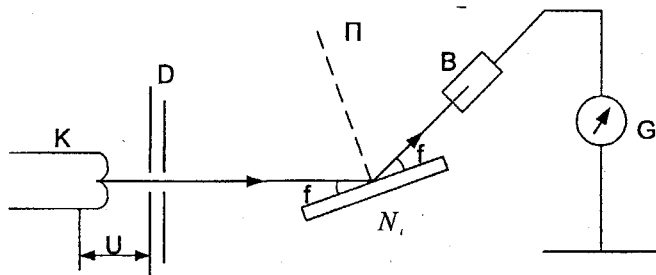


Рис. 1. 1

Електронний пучок, який вилітає із нагрітої нитки катода К, прискорювався полем з різницею потенціалів U , і, проходячи через ряд діафрагм Д у вигляді досить вузького пучка, падав на монокристал нікелю. Іонізаційна камера В, яка з'єднувалась з гальванометром Г, вимірювала величину струму I , пропорційну числу електронів, відбитих від грані монокристала нікелю. Кут f під час дослідів залишався сталим.

Дослід полягав у тому, що вимірювався струм I через гальванометр, як функція прискорюваної різниці потенціалів U . У результаті дослідів було встановлено, що при монотонній зміні прискорюваної різниці потенціалів U , струм гальванометра змінювався не монотонно, а давав ряд максимумів (рис. 1.2).

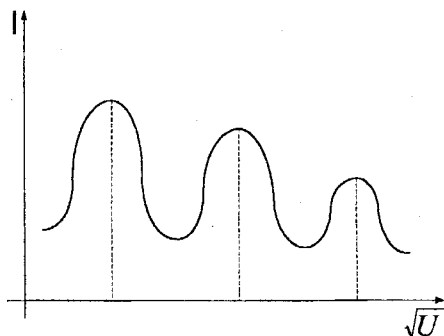


Рис. 1.2

Одержана залежність $I=f(\sqrt{u})$ характеризується рядом майже

однаково віддалених максимумів сили струму. Звідси випливає, що відбивання електронів здійснюється лише при певних різницях потенціалів, тобто при відповідних швидкостях електронів.

Аналогічне явище спостерігається при відбиванні рентгенівських променів від кристала кварцу. Відбивання у певному напрямі характеризується кутом f згідно закону Вульфа — Брегга

$$2d \sin f = k\lambda, \quad (1.1.5)$$

де λ — довжина рентгенівської хвилі; d — стала кристалічної ґратки; k — порядок відбивання.

Порівнявши наведені факти, можна зробити висновок, що електронний пучок проявляє хвильові властивості і при цьому довжина хвилі електронного пучка залежить від швидкості електронів.

Дійсно, оскільки d й f в умовах досліду є незмінними, виконання умови (1.1.5) із хвильової точки зору визначається значенням довжини хвилі λ . Числову відповідність результатів розсіювання електронного пучка з умовою (1.1.5) можна одержати, якщо довжину хвилі електронного пучка λ зв'язати із швидкістю v електронів за допомогою формули де Бройля

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad (1.1.6)$$

де h — стала Планка; m — маса електрона.

Швидкість електронів v , які пройшли прискорювану різницю потенціалів U знайдемо з умови

$$qU = \frac{mv^2}{2}. \quad (1.1.7)$$

Звідки

$$v = \sqrt{\frac{2q}{m}U}. \quad (1.1.8)$$

Підставивши (1.1.8) в (1.1.7), одержимо:

$$\lambda = h \sqrt{\frac{1}{2qm}} \cdot \frac{1}{\sqrt{U}}. \quad (1.1.9)$$

Довжину хвилі з (1.1.9) підставимо в (1.1.6)

$$2d \sin f = kh \sqrt{\frac{1}{2qm}} \cdot \frac{1}{\sqrt{U}}. \quad (1.1.10)$$

Рівність (1.1.10) визначає ті значення різниці потенціалів U , при яких струм I через гальванометр досягає максимумів.

Оскільки в умовах досліду кут f є сталим, то для різних максимумів, при певних значеннях k із (1.1.10) маємо

$$\sqrt{U} = k \cdot C, \quad (1.1.11)$$

де $C = \frac{h}{2d \sin f} \cdot \sqrt{\frac{1}{2qm}}$ — стала величина в умовах цього досліду.

Таким чином, значення U , які відповідають максимумам струму I , відрізняються між собою на сталу величину C .

Дещо інший варіант цього досліду здійснив Тартаковський, який спостерігав дифракцію повільних електронів при проходженні ними тонкої алюмінієвої фольги. Схему досліду Тартаковського зображено на рис. 1.3.

На рис. 1.3 K — нагрітий катод, який є джерелом електронів; A — сітка, яка створює прискорюване поле для цих електронів; D — діафрагма, яка дозволяє виділити вузький пучок електронів; B — алюмінієва фольга; E — пластинка з двома круглими отворами, через які можуть пройти лише ті електрони, які розсіялись під кутом α . Далі розміщена пластинка F , з'єднана з електрометром G , за допомогою якого вимірюють електричний струм I .

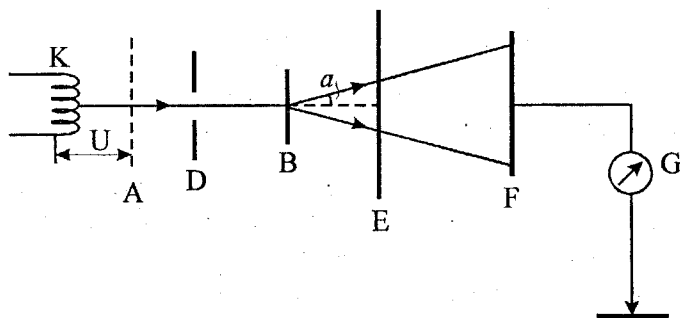


Рис. 1.3

Дослід полягав у вимірюванні електричного струму I , як функції прискорюваної різниці потенціалів U . В цьому випадку розрахунок дифракційної картини повністю збігається з експериментальними результатами.

Слід відмітити, що експериментальним методом виявлено хвильові властивості у нейтральних атомів і молекул, а також і у нейтронів.

Найбільш наочні експериментальні результати, які підтверджують хвильову природу електронів, отримані в дослідях по дифракції електронів на двох щілинах, виконаних уперше в 1961 р. К. Йенсоном. Ці досліди — пряма аналогія досліду Юнга для видимого світла. Схема досліду показана на рис.1.3 а.

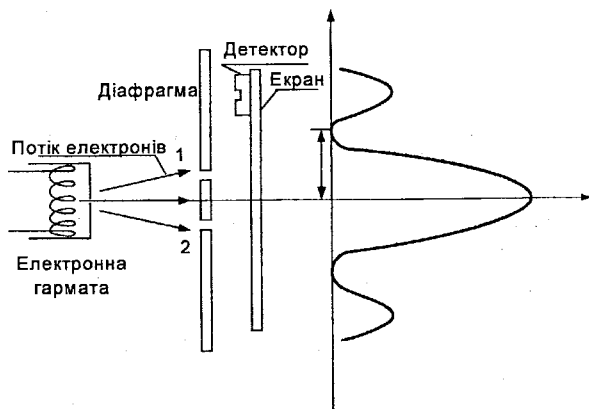


Рис. 1.3, а

Потік електронів, прискорених різницею потенціалів 40 кВ, після проходження подвійної щілини в діафрагмі попадає на екран (фотопластинку). У тих місцях, де електрони попадають на фотопластинку, утворюються чорні плями. У результаті попадання великого числа електронів на фотопластинці спостерігається типова інтерференційна картина у вигляді максимумів і мінімумів, цілком аналогічна інтерференційній картині для видимого світла.

Характерно, що всі описані досліди по дифракції електронів спостерігаються й у тому випадку, коли електрони пролітають через експериментальну установку "поодиноці". Цього можна домогтися при дуже малій інтенсивності потоку електронів, коли середній час прольоту електрона від катода до фотопластинки менший, ніж середній час між випусканням двох наступних електронів із катода.

Послідовне попадання на фотопластинку все більшої й більшої кількості одиночних електронів поступово приводить до виникнення чіткої дифракційної картини. Описані результати означають, що в даному експерименті електрони, залишаючись частинками, виявляють також хвильові властивості, причому ці хвильові властивості притаманні

кожному електрону окремо, а не тільки системі з великого числа частинок.

Фізичний зміст хвиль де Бройля

Що ж являє собою електрон — хвилю чи частинку? Відповідь на це питання така — *ні те, ні інше*. В одних випадках електрон поводить себе як хвиля відповідної довжини (наприклад, у дослідах по дифракції), в інших — як звичайна частинка (наприклад, електрони в електронно-променевій трубці). На відміну від механічних хвиль, хвиля де Бройля *не є* поширенням коливань у якомусь пружному середовищі. Хвиля де Бройля — це математична модель, яка описує поведінку електронів у відповідних умовах. Після довгих дискусій фізики прийшли до такої інтерпретації фізичного змісту хвиль де Бройля. Поведінка мікрочастинок носить *імовірнісний характер*, а хвиля де Бройля — математичний інструмент для розрахунку цієї імовірності. У дослідах по дифракції мікрочастинок там, де інтенсивність хвиль де Бройля максимальна, там імовірність знайти мікрочастинку максимальна (дифракційний максимум). Навпаки, там, де інтенсивність хвиль де Бройля мінімальна, імовірність знайти мікрочастинку мінімальна (дифракційний мінімум). Отже максимальна імовірність відповідає дифракційному максимуму, нульова імовірність — дифракційному мінімуму. Більш строго імовірність попадання мікрочастинок в ту чи іншу область простору розраховується за допомогою так званої *хвильової, або псі-функції* (Ψ -функції).

1.1.3. Співвідношення невизначеностей. Межі використання законів класичної фізики

Миттєві стани мікрочастинок не можна характеризувати точними значеннями її координати і імпульсу. Причина в тому, що поведінка мікрочастинок носить імовірнісний характер, що проявляється в наявності в таких частинок хвильових властивостей. Безглуздо говорити про *довжину* хвилі в даній точці (точка не має розмірів), а оскільки імпульс частинки виражається через довжину хвилі, то звідси випливає, що частинка з *визначеною* координатою має *зовсім невизначений* імпульс!

В мікросвіті частинки проявляють при одних умовах хвильові властивості, при інших умовах — корпускулярні. Якщо виходити лише з корпускулярних властивостей, то згідно з теорією Н. Бора можна визначити точне значення координати частинки в просторі. У випадку хвильових властивостей елементарних частинок поняття координати хвилі немає фізичного змісту.

У класичній механіці траєкторія руху тіла характеризується точними значеннями координати $x(t)$ і імпульсу $p(t)$ в довільний момент часу t , причому ці два параметри, пов'язані між собою. Наприклад, рівномірний і

прямолінійний рух тіла масою m із швидкістю v виражається координатою $y = vt$ і імпульсом $p(t) = mv$, звідки одержуємо, що $x(t) = p(t) \cdot t / m$.

У квантовій фізиці з урахуванням хвильових властивостей частинок показано, що у частинки не існує одночасно точних значень координат і імпульсу і що ці величини між собою навіть не пов'язані. Якщо імпульс частинки має точне значення, то її місце знаходження невизначене і навпаки.

Як же характеризувати стан мікрочастинок?

Одним з основних положень квантової механіки є *співвідношення невизначеностей*, яке було сформульовано в 1927 р. В. Гейзенбергом і з'явилося важливим кроком в інтерпретації закономірностей мікросвіту.

Розглянемо дифракцію електронів на одній щілині. Нехай пучок електронів із швидкістю v летить в напрямі осі OY так, як це показано на рис. 1.4.

Екран AB із щілиною шириною d розміщено перпендикулярно до пучка. На другому екрані CD одержано розподіл інтенсивності, який збігається з розподілом інтенсивності при дифракції світла від однієї щілини.

На рис. 1.4 цей розподіл зображено пунктирною лінією. Максимум нульового порядку одержано з кутом дифракції φ , який задовольняє умову:

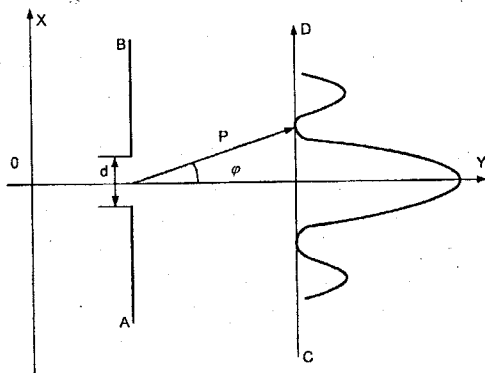


Рис. 1.4

$$\sin \varphi = \frac{\lambda}{d}, \quad (1.1.12)$$

де λ — довжина хвилі, яка відповідає пучку електронів.

З рис. 1.4 видно, що переважна більшість електронів формують нульовий максимум, тому вторинними максимумами в цьому випадку

можна знехтувати. Якщо уявити електрони у вигляді механічних частинок, то можна стверджувати, що при їх русі із швидкістю v у напрямі осі OX їх положення визначається з точністю до ширини щілини, тобто

$$\Delta X = d. \quad (1.1.13)$$

В той же час, унаслідок дифракції змінюється напрям швидкості частинок. Враховуючи лише ті електрони, які формують центральний максимум дифракції, похибку у визначенні проекції імпульсу на напрям осі OX знайдемо із умови

$$\Delta p_x = p \cdot \sin \varphi. \quad (1.1.14)$$

З урахуванням (1.1.12) і (1.1.13) одержимо

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = \hbar. \quad (1.1.15)$$

А оскільки не всі електрони формують центральний максимум, тому

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar, \quad (1.1.16)$$

де Δx і Δp_x — похибки у визначенні координати й імпульсу частинки; $\hbar$ — стала Планка поділена на 2π .

Співвідношення (1.1.16) можна узагальнити для всіх напрямків, тому:

$$\begin{aligned} \Delta x \cdot \Delta p_x &\geq \hbar, \\ \Delta y \cdot \Delta p_y &\geq \hbar, \\ \Delta z \cdot \Delta p_z &\geq \hbar. \end{aligned} \quad (1.1.17)$$

Це і є співвідношення невизначеностей Гейзенберга.

Оскільки точні значення координати й імпульсу для мікрочастинки не існують, то про траєкторію частинки в мікросвіті можна говорити лише з певним наближенням. З цієї точки зору електрони в атомі не мають точних значень електронних орбіт.

У квантовій теорії використовується також співвідношення невизначеностей для енергії E і часу t , тобто невизначеності цих параметрів задовольняють умову:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar, \quad (1.1.18)$$

де ΔE — похибка у визначенні енергії частинки; Δt — похибка у визначенні часу, коли частинка має енергію E .

Співвідношення невизначеностей неодноразово були предметом філософських дискусій. Однак вони не виражають собою певних обмежень пізнання мікросвіту, а лише указують межі використання у

таких випадках понять класичної механіки.

Ще раз підкреслимо, що співвідношення невизначеностей не пов'язано з недосконалістю вимірювальної техніки, а є *об'єктивною властивістю* матерії: таких станів мікрочастинок, у яких і координата, і імпульс частинки мають визначене значення, просто *не існує* в природі.

Співвідношення невизначеностей допомагають зрозуміти багато особливостей поведінки мікрочастинок і дозволяють швидко й просто оцінити параметри їх стану. Для прикладу розглянемо застосування співвідношень невизначеностей до опису руху електрона в атомі водню.

Будемо вважати, що електрон локалізований в області простору, розміри якого дорівнюють розмірам атома. Тоді невизначеність координати електрона можна прийняти рівною радіусу атома: $\Delta x = r$. Звідси, відповідно до рівнянь (1.1.17), невизначеність значення імпульсу електрона $\Delta p = \hbar / (2\pi r)$. Очевидно, що значення самого імпульсу не може бути меншим його невизначеності, тому мінімально можливе значення імпульсу електрона дорівнює

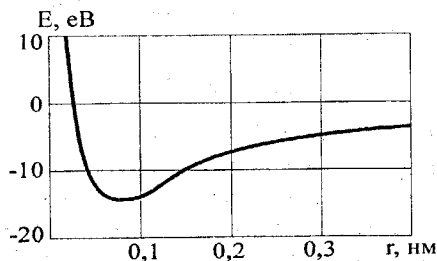
$$p = \Delta p = \frac{\hbar}{2\pi r}. \quad (1.1.19)$$

Рівняння (1.1.19) можна записати у вигляді $p \Delta r = \hbar/2\pi$, або $mvr = \hbar$. Цей результат – не що інше, як умова стаціонарної орбіти електрона в атомі водню відповідно до постулатів Н. Бора. Але, якщо Н. Бор увів свої постулати довільно, і тільки для атома водню, то ми одержали цю умову із загального універсального принципу – співвідношення невизначеностей.

Оцінимо енергію електрона в атомі водню. Енергія електрона складається з кінетичної енергії $E_k = p^2/2m$ і потенціальної енергії, що на відстані r від ядра дорівнює $E_p = -e^2/4\pi\epsilon_0 r$. Тоді повна енергія, з урахуванням рівняння (1.1.19), дорівнює

$$E = E_k + E_p = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 r^2 2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (1.1.20)$$

Залежність $E(r)$ показана на графіку.



Як бачимо, залежність має мінімум при $r = r_0$. Величину r_0 легко знайти, узявши похідну від енергії E (1.1.20) по координаті r і прирівнявши її до нуля:

$$\frac{dE}{dr} = -\frac{h^2}{4\pi^2 r_0^3 m} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} = 0.$$

Звідси

$$r_0 = \frac{h^2 \epsilon_0}{m e^2} = 0,053 \text{ нм} \quad (1.1.21)$$

Ми одержали формулу й значення для радіуса першої “орбіти” електрона в атомі водню. Підставляючи значення r_0 у рівняння (1.1.20), знаходимо вираз для мінімальної енергії електрона в атомі водню:

$$E_{\min} = \frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ Дж} = 13,6 \text{ еВ}, \quad (1.1.22)$$

що збігається зі значенням енергії електрона на першій “орбіті” атома водню за теорією Бора. Отримані результати мають глибокий фізичний зміст. Відповідно до класичних уявлень, електрон буде мати мінімальну енергію, коли він упаде на ядро. Квантова механіка показує, що енергія електрона мінімальна, якщо він не “лежить на ядрі”, а рухається в межах сфери з радіусом r_0 , при цьому його точне положення всередині даної сфери *принципово* не може бути визначено. При $r < r_0$ енергія електрона зростає.

Мінімальна енергія $E_{\min}$, знайдена за допомогою співвідношення невизначеностей, збігається з мінімальним значенням енергії електрона в атомі водню за теорією Н. Бора. Однак ще раз підкреслимо, що наші результати отримані із загального, універсального принципу невизначеностей як *окремий випадок*, стосовно до атома водню, тоді як Н.Бор увів свої постулати винятково тільки для атома водню.

Звичайно, розглянута задача розв’язана приблизно, проте навіть таке наближене розв’язування пояснює, чому електрон не падає на ядро, і дозволяє правильно оцінити розміри атома і мінімальну енергію електрона.

Зупинимось на змісті, вкладеному в поняття “орбіта електрона” в атомі. На відміну від теорії Бора, у квантовій механіці не існує *визначених* орбіт електрона в атомі. Існування визначених орбіт, тобто *точно* відомих відстаней електрона від ядра, суперечить співвідношенню невизначеностей. Під терміном “орбіта електрона” у квантовій механіці розуміється відстань від ядра, на якій імовірність знайти електрон максимальна.

Лекція 2. Основні поняття квантової механіки

1.2.1. Поняття стану частинки у квантовій механіці. Хвильова функція і її статистичний зміст. Стандартні умови.

1.2.2. Загальне (часове) рівняння Шредінгера.

1.2.3. Рівняння Шредінгера для стаціонарних станів.

1.2.1. Подання стану частинки у квантовій механіці. Хвильова функція і її статистичний зміст. Стандартні умови

У класичній механіці при одновимірному русі вздовж осі x стан частинки в кожний момент часу t задається двома величинами: координатою частинки $x(t)$ і її швидкістю $v(t) = \frac{dx}{dt}$ або імпульсом частинки $\vec{p}(t) = m\vec{v}(t)$. Таке визначення стану частинки є головним вихідним моментом побудови класичної механіки.

В фізиці мікрочастинок через наявність у них хвильових властивостей, класичне визначення стану частинки втрачає будь-який зміст, а з ним і поняття сили, яка за визначенням є функцією класичного стану.

Установити фізичний зміст квантового стану допомогло відкриття корпускулярно-хвильового дуалізму матерії. У квантовій фізиці стан частинки задається *хвильовою функцією*, яка є комплексною величиною і визначається у всіх точках простору і в будь-який момент часу.

Аналогічно класичним хвилям рух елементарних частинок характеризується хвилями де Бройля. Рівняння хвилі де Бройля елементарної частини називається хвильовою функцією і позначається $\Psi(\vec{r}, t)$. Хвильова функція $\Psi(\vec{r}, t)$ не має жодного відношення до механічних хвиль. Класичні хвилі поширюються у пружних середовищах, а елементарні частинки можуть рухатись також і у вакуумі. Слід мати на увазі, що хвилі де Бройля властиві будь-яким частинкам, як зарядженим так і нейтральним, в той час як електромагнітні хвилі випромінюються лише зарядженими частинками при їх прискореному русі.

Для класичних хвиль характерні найбільш суттєві властивості, такі як енергія, імпульс, інтенсивність, яка визначається квадратом амплітуди хвилі.

Поняття фізичного змісту хвильової функції прийшло після того, як вияснилось, що в інтерференції хвиль де Бройля проявляються властивості окремих частинок, а не їх системи. Це підтверджується незалежністю інтерференції від інтенсивності частинок в пучку. Інтерференція спостерігається навіть в тих випадках, коли за час польоту від джерела до детектора пролітає лише одна частинка. Цей факт можна тлумачити так

лише у випадках, коли рух будь-якої мікрочастинки підпорядковується статистичним закономірностям.

За аналогією з класичними хвилями знайдемо фізичний зміст квадрата модуля хвильової функції

$$|\Psi(\vec{r}, t)|^2 = \Psi(\vec{r}, t) \cdot \Psi^*(\vec{r}, t), \quad (1.2.1)$$

де $\Psi^*(\vec{r}, t)$ — функція, комплексно спряжена до $\Psi(\vec{r}, t)$.

В досліді Девіссона і Джермера, схема якого показана на рис. 1.1 встановлено, що струм, який реєструється гальванометром, пропорційний квадрату модуля хвильової функції

$$I \approx |\Psi(\vec{r}, t)|^2. \quad (1.2.2)$$

З іншого боку величина цього струму пропорційна також об'єму детектора dV

$$I \approx dV. \quad (1.2.3)$$

З урахуванням (1.2.2) і (1.2.3) маємо:

$$I = k_1 \cdot |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV. \quad (1.2.4)$$

Якщо імовірність попадання частинок в детектор дорівнює dp , то величина струму гальванометра буде також пропорційною величині цієї імовірності

$$I = k_2 dp. \quad (1.2.5)$$

Прирівнявши рівності (1.2.4) і (1.2.5), одержимо:

$$k_2 dp = k_1 \cdot |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV. \quad (1.2.6)$$

Завжди можна вибрати значення хвильової функції таке, щоб $k_1 = k_2$. Тоді (1.2.6) набуде вигляду

$$dp = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV, \quad (1.2.7)$$

звідки

$$|\Psi(\vec{r}, t)|^2 = \frac{dp}{dV}. \quad (1.2.8)$$

Квадрат модуля хвильової функції $|\Psi(\vec{r}, t)|^2$ визначає густину і

імовірності виявити частинку в точці з радіусом-вектором $\vec{r}$ в момент часу t . Квантова механіка на відміну від класичної дає імовірнісне пояснення квантового стану, а хвильова функція має статичний зміст.

При відомій хвильовій функції рівність (1.2.8) дозволяє визначити імовірність виявити частинку в об'ємі dV

$$dp = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV. \quad (1.2.9)$$

Якщо частинка знаходиться у довільній точці простору, то ця подія є достовірною, а імовірність такої події дорівнює одиниці, тобто

$$\int_V |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV = 1. \quad (1.2.10)$$

Умова (1.2.10) називається умовою нормування.

Як бачимо, квантова механіка має статистичний характер; у ній не ставиться питання про знаходження положення частинки або її траєкторії в просторі, оскільки через хвильові властивості мікрочастинок такі питання взагалі втрачають зміст. У квантовій механіці за допомогою хвильової функції $\psi(\vec{r}, t)$ визначається лише імовірність виявлення мікрочастинки в різних точках простору. Зі сказаного випливає, що хвильова функція $\psi(\vec{r}, t)$ повинна задовольняти певні обмежувальні умови, які ще називаються *стандартними умовами*: вона має бути *скінченною, однозначною і неперервною*, тому що імовірність не може бути більшою за 1; бути неоднозначною і змінюватись стрибкоподібно.

1.2.2. Загальне (часове) рівняння Шредингера

У класичній механіці рівняння одновимірного руху частинки дозволяє одержати її координату $x(t)$ і імпульс $p(t)$ за їх початковими значеннями $x(0)$ і $p(0)$. Таким рівнянням руху є другий закон Ньютона.

$$m \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = -\frac{\partial U}{\partial x}, \quad (1.2.11)$$

де m — маса частинки; $\frac{\partial^2 x}{\partial t^2}$ — прискорення руху частинки; $\frac{\partial U}{\partial x}$ — градієнт потенціальної енергії, зміна якої визначається діючою силою.

З визначення квантового стану рівняння руху квантової частинки має задавати зміну в часі хвильової функції $\Psi(\vec{r}, t)$. Оскільки квантовий стан характеризує лише одна хвильова функція, то відповідне квантове

рівняння руху повинно містити лише першу похідну за часом від хвильової функції. В інших випадках таке рівняння не буде погоджуватись з визначенням квантового стану.

Рівняння руху квантової нерелятивістської частинки в силовому полі називається рівнянням Шредінгера, тому що вперше в 1926 році воно було сформульовано німецьким фізиком Е. Шредінгером.

Справедливість цього рівняння обґрунтована тим, що всі висновки які випливають із нього, знайшли своє експериментальне підтвердження. Рівняння Шредінгера відіграє у квантовій механіці таку ж роль, як і рівняння Ньютона в класичній.

У загальному випадку часове рівняння Шредінгера має вигляд

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\vec{r}, t) + U(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t), \quad (1.2.12)$$

де m — маса частинки; $U(\vec{r}, t)$ — потенціальна енергія частинки в силовому полі; $i = \sqrt{-1}$ — уявна одиниця; $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ — стала Дірака;

$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ — оператор Лапласа.

Через присутність в рівнянні Шредінгера (1.2.12) уявної одиниці хвильова функція $\Psi(\vec{r}, t)$, яка задовольняє це рівняння, завжди комплексна. Не кожна функція може бути розв'язком рівняння (1.2.12). Перш за все ця функція повинна бути скінченною, неперервною і мати неперервні перші похідні. Ці вимоги мають чисто математичний характер. Крім того — хвильова функція повинна бути однозначною, інакше буде порушений її статистичний зміст.

Рівняння Шредінгера за часом є лінійним диференціальним рівнянням 1-го порядку. З теорії диференціальних рівнянь відомо, що кожне лінійне рівняння в частинних похідних повинно мати безліч розв'язків, причому таких, що всяка лінійна комбінація будь-якої сукупності розв'язків теж буде його розв'язком.

Слід зауважити, що рівняння Шредінгера, подібно до законів Ньютона в класичній механіці, не є результатом якогось теоретичного доведення, а є узагальненням багатьох дослідних фактів, встановлених при вивченні мікросвіту. Відмітимо також, що рівняння Шредінгера описує рух частинок, швидкість яких значно менша швидкості світла, оскільки співвідношення між кінетичною енергією й імпульсом справедливе лише при цих умовах. У релятивістському випадку для описання хвильових властивостей мікрочастинок слід користуватись іншими рівняннями, наприклад рівняннями Дірака або Клейна — Гордона.

1.2.3. Рівняння Шредінгера для стаціонарних станів

Потенціальна енергія частинки залежить від координат x, y, z і часу t . Якщо потенціальна енергія U від часу не залежить і відповідно повна енергія також не змінюється з часом, то хвильову функцію $\Psi(\vec{r}, t)$ можна подати у вигляді добутку двох співмножників

$$\Psi(\vec{r}, t) = e^{\frac{i}{\hbar}Et} \cdot \psi(\vec{r}). \quad (1.2.13)$$

Перший співмножник в (1.2.13) залежить лише від часу, а другий — лише від координат ($r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$).

Розв'язки рівняння Шредінгера, а також стани частинок, для яких потенціальна енергія, а також густина імовірностей не змінюються з часом, називаються стаціонарними. Стаціонарні стани не виключають залежності хвильової функції від часу, а лише обмежують її гармонічним законом $e^{\frac{i}{\hbar}Et}$.

Підставляючи хвильову функцію (1.2.13) у рівняння Шредінгера (1.2.12) одержимо

$$E \cdot e^{\frac{i}{\hbar}Et} \psi(\vec{r}) = \left[\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}) + U(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \right] e^{\frac{i}{\hbar}Et}.$$

Скоротимо цей вираз на експоненту:

$$\Delta \psi(\vec{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(\vec{r})] \psi(\vec{r}) = 0, \quad (1.2.14)$$

де $\Delta \psi(\vec{r}) = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}$; E — повна енергія частинки; $U(\vec{r})$ — потенціальна енергія частинки, яка є функцією лише координат; $\psi(\vec{r})$ — хвильова функція; m — маса частинки; $\hbar$ — стала Дірака ($\frac{h}{2\pi}$).

Стаціонарне рівняння Шредінгера (1.2.14) є однорідним лінійним диференціальним рівнянням другого порядку відносно координат x, y, z . У випадку, коли $\psi(\vec{r}) = 0$, це рівняння не має фізичного змісту. У рівнянні Шредінгера для стаціонарних станів є єдиний вільний параметр — повна енергія частинки E . При деяких значеннях повної енергії це рівняння може мати нульові розв'язки. Ті значення повної енергії, при яких рівняння (1.2.14) буде мати нульові розв'язки, називаються власними значеннями.

Кожному такому власному значенню енергії відповідає свій розв'язок рівняння (1.2.14).

Стационарне рівняння Шредингера дає не лише значення хвильової функції, але й значення цієї функції у стационарних станах.

Лекція 3. Найпростіші задачі квантової механіки

1.3.1. Рух вільної частинки.

1.3.2. Частинка в одновимірному потенціальному ящику.

1.3.3. Гармонічний квантовий осцилятор.

1.3.4. Проходження частинки крізь потенціальний бар'єр.

Тунельний ефект.

1.3.1. Рух вільної частинки

Найпростішим рухом квантової частинки є вільний рух. Прикладом такого руху є рух електронів в металах і напівпровідниках. В цьому випадку потенціальна енергія частинок дорівнює нулю. При вільному русі повна енергія частинки збігається з кінетичною, а її швидкість є сталою величиною. Такому рухові в класичній механіці відповідає рівномірний і прямолінійний рух.

Нехай рівномірний рух квантової частинки відбувається в напрямі осі x , яка збігається з напрямком вектора швидкості. Стационарне рівняння Шредингера для вільної частинки запишеться:

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E\Psi(x) = 0, \quad (1.3.15)$$

де m — маса частинки; E — повна енергія частинки.

Рівняння (1.3.15) є диференціальним рівнянням другого порядку зі сталими коефіцієнтами, розв'язком якого може бути функція

$$\Psi(x) = A \cdot e^{-ikx}, \quad (1.3.16)$$

де A і k — сталі величини; i — уявна одиниця.

Підстановка (1.3.16) в (1.3.15) дасть тотожність

$$-k^2\Psi(x) + \frac{2m}{\hbar^2} \cdot E\Psi(x) = 0,$$

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} \cdot E. \quad (1.3.17)$$

У співвідношенні (1.3.17) k - хвильове число хвиль де Бройля; E — повна енергія частинки; m — маса частинки.

Енергія вільної частинки з рівності (1.3.17) дорівнює

$$E = \frac{k^2 \hbar^2}{2m}. \quad (1.3.18)$$

Хвильове число k може набувати довільних значень, тому що вільні частинки в системі можуть мати практично будь-які постійні швидкості. Це говорить про те, що енергетичний спектр вільних частинок є суцільним.

Густина імовірності перебування вільної частинки в довільних точках осі x дорівнює

$$\omega(x) = |\Psi(x)|^2 = \Psi(x) \cdot \Psi^*(x),$$

де $\Psi^*(x)$ - комплексно спряжена хвильова функція. Звідки

$$\omega(x) = A \cdot e^{-ikx} \cdot A \cdot e^{ikx} = A^2.$$

Густина імовірності вільної частинки в будь-якій точці осі x є сталою величиною. Невизначеності вільної частинки в координаті в такому випадку дорівнюють безмежності. Цей висновок є добрим підтвердженням співвідношення невизначеностей Гейзенберга.

1.3.2. Частинка в одновимірному потенціальному ящику

Розглянемо приклад просторово-обмеженого одновимірного руху квантової частинки в глибокому потенціальному ящику з вертикальними стінками, шириною l . Потенціальна енергія електрона зовні і всередині такого ящика має наступні значення:

$$\begin{aligned} U(x) &= 0 \quad \text{при} \quad 0 < x < l, \\ U(x) &= \infty \quad \text{при} \quad x \leq 0 \text{ й } x \geq l. \end{aligned} \quad (1.3.19)$$

Графік залежності потенціальної енергії частинки $U(x)$ від x показаний на рис 1.5.

Частинка в такому ящику може вільно рухатись на ділянці $0 < x < l$. На кінцях цього інтервалу вона стикається з абсолютно твердими стінками. Непрозорість цих стінок визначається необмеженим ростом потенціальної

енергії $U(x)$ в точках $x=0$ і $x=l$.

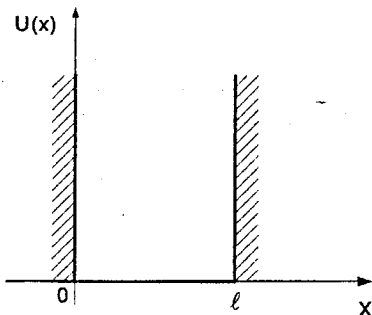


Рис. 1.5

Прикладом руху електрона в потенціальному ящику може бути рух колективізованих електронів усередині металу. Як відомо, у класичній електронній теорії вважали, що поза металом потенціальна енергія електрона дорівнює нулю, а всередині металу — вона від’ємна і чисельно дорівнює роботі виходу електрона з металу. Інакше кажучи, вважали, що рух електронів обмежений потенціальним бар’єром прямокутної форми з плоским дном. У нашому випадку потенціальний ящик значно простішої форми ніж реальний випадок електрона в металі.

Оскільки частинка не виходить за межі ділянки $0 < x < l$, то імовірність знайти її за межами цієї ділянки дорівнює нулю. Це означає, що рівняння Шредінгера для стаціонарних станів можна доповнити граничними умовами $\Psi(0)=0$ і $\Psi(l)=0$.

Запишемо рівняння Шредінгера для частинки в потенціальному ящику

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \cdot E\Psi(x) = 0, \tag{1.3.20}$$

де m — маса частинки; $\hbar$ — стала Дірака; E — повна енергія частинки; $\Psi(x)$ — хвильова функція.

Введемо позначення

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E, \tag{1.3.21}$$

де k — хвильове число хвиль де Бройля для електрона, який перебуває всередині потенціального ящика.

Рівняння (1.3.20) набуде вигляду

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + k^2\Psi(x) = 0. \quad (1.3.22)$$

Знайдемо розв'язок рівняння (1.3.22), подібно до аналогічних диференціальних рівнянь гармонічних коливань, у тригонометричній формі

$$\Psi(x) = A \cos Bx + C \sin Bx, \quad (1.3.23)$$

де A, B і C — сталі величини.

З граничних умов одержуємо:

$$\text{а) } \Psi(0)=0; \quad 0=A\cos B\cdot 0+C\sin B\cdot 0,$$

звідки $A=0$; $B\neq 0$ і $C\neq 0$.

$$\text{б) } \Psi(l)=0; \quad 0=C\sin Bl,$$

звідки при $C\neq 0$, $Bl=n\pi$, або $B = \frac{n\pi}{l}$, де $n = 1, 2, 3, \dots$

Хвильова функція з урахуванням граничних умов набуде вигляду:

$$\Psi(x) = C \sin \frac{n\pi}{l} \cdot x. \quad (1.3.24)$$

Константу C у формулі (1.3.24) знайдемо з умови нормування

$$\int_0^l |\Psi(x)|^2 dx = 1, \quad (1.3.25)$$

або

$$C^2 \int_0^l \sin^2 \frac{n\pi}{l} x dx = \frac{C^2}{2} \left[\int_0^l dx - \int_0^l \cos \frac{2n\pi}{l} x dx \right] = 1. \quad (1.3.26)$$

Другий інтеграл у виразі (1.3.26) для будь-яких значень n дорівнює нулю, тому

$$\frac{C^2 l}{2} = 1, \quad \text{звідки } C = \sqrt{\frac{2}{l}}.$$

Хвильова функція, яка описує квантовий рух частинки в

потенціальному ящику, має вигляд:

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi}{l} x. \quad (1.3.27)$$

При підстановці (1.3.27) у (1.3.22) одержуємо тотожність

$$-\sqrt{\frac{2}{l}} \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 \sin \frac{n\pi}{l} x + \frac{2\pi}{\hbar^2} E \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi}{l} x = 0,$$

звідки

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} \cdot n^2. \quad (1.3.28)$$

Енергія E електрона в потенціальному ящику не може бути довільною. Вона набуває лише дискретних власних значень $E(n)$. Імовірність виявити в межах потенціального ящика електрон з іншою енергією, ніж (1.3.28) дорівнює нулю.

Що ми одержали в результаті розв'язування рівняння Шредінгера? По-перше, набір *пси-функцій*, які залежать від квантового числа n . По-друге, значення енергії E , при яких розв'язок рівняння Шредінгера має фізичний зміст. По-третє, розподіл імовірності виявлення частинки в різних точках осі x усередині ящика. Подібні ж результати виходять при розв'язуванні рівняння Шредінгера й в інших випадках, наприклад, для атома водню.

Енергетичний спектр і густина імовірності частинки в потенціальному ящику показана на рис. 1.6.

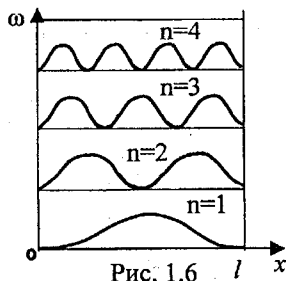


Рис. 1.6

Число n у формулі (1.3.28) визначає вид хвильової функції й енергію частинки в стані з цією хвильовою функцією і називається *квантовим числом*. Покажемо, що для частинки в потенціальному ящику можливі лише такі енергетичні рівні, на яких на ширині ящика вкладається лише

ціле число півхвиль де Бройля. При аналізі граничних умов було показано, що $kl=n\pi$, де $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ — хвильове число хвиль де Бройля. З урахуванням останнього маємо:

$$l = n \frac{\lambda}{2}. \quad (1.3.29)$$

Співвідношення (1.3.29) показує, що в потенціальному ящику можливі лише такі стани частинки, при яких на ширині потенціального ящика l вкладається ціле число півхвиль де Бройля (рис. 1.7).

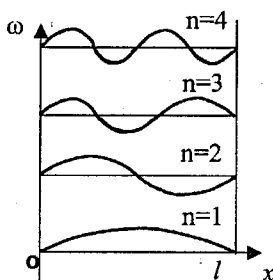


Рис. 1.7

Незбуреному стану частинки ($n=1$) відповідає енергія

$$E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2}. \quad (1.3.30)$$

Значення цієї енергії $E_1 > 0$ свідчить про те, що частинка в потенціальному ящику ніколи не зупиняється і що невизначеність ΔP_x імпульсу частинки не може бути меншою за величину

$$\sqrt{2Em} = \frac{\pi \hbar}{l}. \quad (1.3.31)$$

В потенціальному ящику шириною l положення частинки визначається похибкою, яка сумірна з його шириною $\Delta x \approx l$, тому

$$\Delta x \Delta P_x \geq \pi \hbar, \quad (1.3.32)$$

що перебуває у повній відповідності із співвідношенням невизначеностей

імпульс - координата.

Покажемо, як залежить ширина енергетичного інтервалу ΔE від розмірів потенціального ящика. У потенціальному ящику з розмірами $l=10^{-9}$ м власні значення енергії електрона утворюють послідовність енергетичних рівнів, енергетична відстань між якими дорівнює

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n,$$

або

$$\Delta E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} (2n+1) = 5,4 \cdot 10^{-20} (2n+1) \text{ Дж.}$$

В електрон-вольтах ця енергія буде дорівнювати

$$\Delta E = 0,34(2n+1) \text{ eV.}$$

Цей розрахунок показує, що коли ширина потенціального ящика сумірна з розмірами атома (10^{-10} м), енергетичний інтервал між сусідніми енергетичними рівнями досить значний, а спектр є дискретним.

У випадку, коли потенціальний ящик має макроскопічні розміри $l \approx 10^{-2}$ м, енергетичний інтервал між сусідніми рівнями буде дорівнювати

$$\Delta E = 5,4 \cdot 10^{-34} (2n+1) \text{ Дж} = 0,34 \cdot 10^{-14} (2n+1) \text{ eV.}$$

Для такого потенціального ящика квантуванням енергії можна знехтувати. Вона нічим не відрізняється від значень енергії, одержаних класичними методами.

Аналогічні результати можна одержати для великих квантових чисел n . У цьому випадку проявляється принцип відносності, встановлений Бором у 1923 р.

При великих квантових числах висновки й результати квантової механіки збігаються з відповідними класичними результатами.

1.3.3. Гармонічний квантовий осцилятор

Просторово-обмеженням є також рух квантового осцилятора. З класичної точки зору осцилятором може бути будь-яка матеріальна точка, яка здійснює гармонічні коливання під дією квазіпружної сили

$$F = -kx, \text{ де } k = m\omega^2. \quad (1.3.33)$$

Потенціальна енергія класичного осцилятора знаходиться за формулою

$$U(x) = \frac{m\omega_0^2 x^2}{2}, \quad (1.3.34)$$

де m — маса частинки; ω_0 — циклічна частота осцилятора.

Графічна залежність потенціальної енергії класичного осцилятора показана на рис. 1.8.

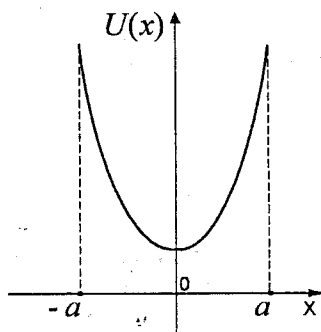


Рис. 1.8

З рисунка видно, що осцилятор може мати практично довільну енергію, навіть рівну нулю. В точках $-a$ і $+a$ кінетична енергія осцилятора дорівнює нулю, а потенціальна енергія досягає свого максимуму. За межі області $(-a, +a)$ класичний осцилятор вийти не може.

Квантовим осцилятором може бути лише елементарна частинка, яка поряд із корпускулярними властивостями проявляє і хвильові властивості. Прикладом квантового осцилятора може бути коливний рух атомів і молекул у вузлах кристалічної ґратки. Потенціальна енергія квантового осцилятора має ту ж математичну залежність, що і класичний осцилятор (1.3.34).

Стационарне рівняння Шредінгера для лінійного гармонічного осцилятора має вигляд:

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E - \frac{m\omega_0^2 x^2}{2} \right] \Psi(x) = 0, \quad (1.3.35)$$

де m — маса квантової частинки; ω_0 — власна циклічна частота; E — повна енергія частинки.

Знаходження хвильових функцій квантового осцилятора є досить складною математичною задачею. Тому, опускаючи такі розв'язки,

наводимо енергетичний спектр квантового осцилятора. Він має вигляд

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad (1.3.36)$$

де $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ — будь-яке ціле число, починаючи з нуля; ω — власна циклічна частота осцилятора; $\hbar$ — стала Дірака.

Аналіз рівняння (1.3.36) показує, що енергетичний спектр квантового осцилятора є дискретним і що власні значення енергії дорівнюють:

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}, \quad E_1 = \frac{3}{2}\hbar\omega, \quad E_2 = \frac{5}{2}\hbar\omega, \dots$$

В енергетичному спектрі (1.3.36) проміжки між енергетичними рівнями не залежать від квантового числа n , а є однаковими

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \left(n + 1 + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega = \hbar\omega. \quad (1.3.37)$$

Як показано на рис. 1.9, де енергетичний спектр квантового осцилятора суміщається з аналогічним спектром класичного осцилятора, квантовий осцилятор не має значень енергії рівних нулю.

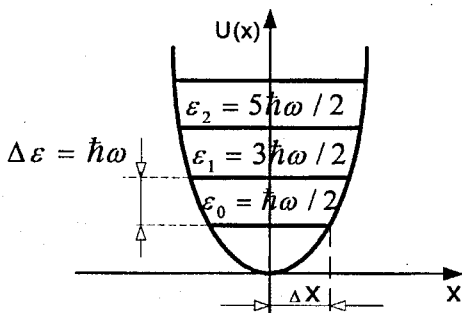


Рис.1.9

Найменше значення енергії квантового осцилятора дорівнює

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}. \quad (1.3.38)$$

Меншої енергії квантовий осцилятор не може мати навіть при абсолютному нулі температур.

Покажемо наближеним способом, що енергія квантового осцилятора квантується. З рис 1.10 видно, що на відрізьку $l=2x_0$ вкладається ціле число півхвиль де Бройля, тобто

$$2x_0 = n \frac{\bar{\lambda}}{2}, \quad (1.3.39)$$

де $\bar{\lambda}$ — середнє значення довжини хвилі де Бройля.

Звідки

$$\bar{\lambda} = \frac{4x_0}{n}. \quad (1.3.40)$$

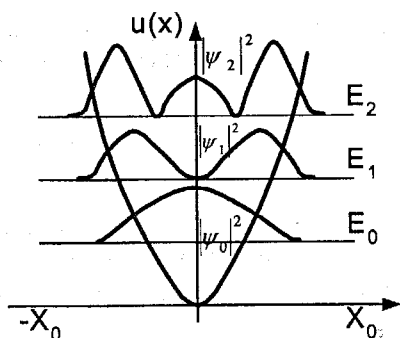


Рис. 1.10

Середнє значення імпульсу кванта хвилі де Бройля

$$\bar{p} = \frac{h}{\bar{\lambda}} = \frac{hn}{4x_0}. \quad (1.3.41)$$

Середня кінетична енергія такого осцилятора

$$\bar{K} = \frac{\bar{p}^2}{2m} = \frac{n^2 h^2}{32mx_0^2}. \quad (1.3.42)$$

Відомо, що повна енергія E перевищує середнє значення кінетичної енергії у два рази, тобто

$$E = 2\bar{K} = \frac{n^2 h^2}{16mx_0^2}. \quad (1.3.43)$$

З іншої точки зору повна енергія квантового осцилятора дорівнюватиме максимальній потенціальній енергії

$$E = U(x)_{\max} = \frac{m\omega^2 x_0^2}{2}. \quad (1.3.44)$$

Перемножимо рівності (1.3.43) і (1.3.44), одержимо

$$E^2 = \frac{n^2 \hbar^2 \omega^2}{32} = \frac{4\pi^2 n^2 \hbar^2 \omega^2}{32}, \quad (1.3.45)$$

або

$$E = \frac{\pi}{2\sqrt{2}} n \hbar \omega. \quad (1.3.46)$$

В межах точності наших міркувань $\frac{\pi}{2\sqrt{2}} \approx 1$, тому

$$E = n \hbar \omega, \quad (1.3.47)$$

де $n = 1, 2, 3, \dots$ — цілі числа.

Наближений розрахунок показує, що енергія квантового осцилятора набуває ряду дискретних значень, тобто квантується.

Точне значення енергії для не збудженого квантового осцилятора нульового рівня можна одержати з рівняння Шредінгера (1.3.35), якщо згідно з рис. 1.10 скористатись функцією Гаусса, яка дорівнює

$$\Psi(x) = e^{-ax^2}, \quad (1.3.48)$$

де a — стала величина, яку слід визначити.

Другу похідну від (1.3.48) підставимо в (1.3.35)

$$-2ae^{-ax^2} + 4a^2 x^2 e^{-ax^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} E e^{-ax^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \frac{m\omega^2 x^2}{2} e^{-ax^2},$$

звідки

$$-2a + 4a^2 x^2 = -\frac{2m}{\hbar^2} E + \frac{m^2 \omega^2}{\hbar^2} x^2. \quad (1.3.49)$$

Тотожність (1.3.49) має місце у випадку рівності коефіцієнтів при x^2 і вільних членів, тобто

$$a = \frac{mE}{\hbar^2}; \quad 4a^2 = \frac{m^2 \omega^2}{\hbar^2} \quad (1.3.50)$$

Система рівнянь (1.3.50) дає можливість одержати значення енергії E і сталої величини a

$$a = \frac{m\omega}{2\hbar}; \quad E = \frac{\hbar\omega}{2}. \quad (1.3.51)$$

Таким чином функція Гаусса є розв'язком рівняння Шредінгера (1.3.35) лише за умови коли $E = \frac{\hbar\omega}{2}$.

В цьому випадку

$$\Psi(x) = e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}. \quad (1.3.52)$$

Слід відмітити, що оскільки відстань між суміжними рівнями енергії квантового осцилятора дорівнює $E_2 - E_1 = \hbar\omega$, то з урахуванням $E = \frac{\hbar\omega}{2}$ одержуємо енергетичний спектр квантового осцилятора у вигляді

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \quad (1.3.53)$$

де $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

1.3.4. Проходження частинки крізь потенціальний бар'єр. Тунельний ефект

Класична частинка не може перебувати в тих місцях, де її потенціальна енергія $U(x)$ перевищувала б повну енергію частинки E . Щодо квантової частинки, то вона має таку властивість через те, що існує відмінна від нуля імовірність проникнення її крізь потенціальний бар'єр, тобто в область, де $U(x) > E$.

Проведемо оцінку цієї імовірності шляхом розв'язування такої задачі. Нехай квантова частинка з масою m , рухаючись в напрямі осі x , вдаряється в потенціальний бар'єр кінцевої висоти U_0 , тобто

$$U(x) = \begin{cases} 0, & -\infty < x < 0, \\ U_0, & 0 < x < \infty, \end{cases}$$

причому енергія частинки E менша висоти бар'єра U_0 , (рис. 1.11).

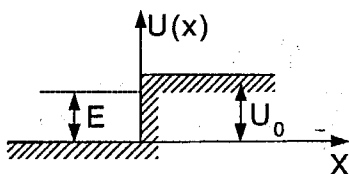


Рис. 1.11

В області потенціального бар'єра рівняння Шредінгера для стаціонарних станів набуде вигляду

$$\frac{\partial^2 \psi_x}{\partial x^2} - \frac{2m}{\hbar^2} (U_0 - E) \psi_x = 0. \quad (1.3.54)$$

Якщо позначити вираз $\frac{2m}{\hbar^2} (U_0 - E)$ через χ^2 , то рівняння (1.3.54) перепишеться

$$\frac{\partial^2 \psi_x}{\partial x^2} - \chi^2 \psi_x = 0. \quad (1.3.55)$$

Розв'язком рівняння (1.3.55) може бути функція

$$\psi_x = A \cdot e^{-\chi x} + B e^{\chi x}, \quad (1.3.56)$$

де A і B — деякі константи.

Експонента з додатним знаком фізичного змісту не має й може бути відкинута, тому що не повинно бути зростання імовірності в області потенціального бар'єра. Тому в області потенціального бар'єра ($x > 0$), хвильова функція частинки Ψ_x визначається рівністю

$$\Psi_x = A e^{-\chi x}. \quad (1.3.57)$$

Коефіцієнт A у виразі (1.3.57) пов'язаний з інтенсивністю променя частинок, які рухаються у напрямі бар'єра, а тому задається довільно. Як правило для $x > 0$ координати частинок розподіляються з густиною імовірності

$$\omega(x) = |\psi_x|^2 = \omega(0) \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \sqrt{8m(U_0 - E)} \cdot x\right), \quad (1.3.58)$$

де $\omega(0)$ дорівнює значенню $|\Psi_x|^2$ при $x=0$.

Рівняння (1.3.58) показує, що із збільшенням глибини проникнення в область потенціального бар'єра, густина імовірності $\omega(x)$ зменшується експоненційно. Це зменшення буде тим швидше, чим більша різниця енергій $U_0 - E$.

Знайдемо глибину проникнення елементарної частинки в область потенціального бар'єра при умові, що $m = 9,1 \cdot 10^{-31}$ кг (електрон), $U_0 - E = 10^{-4}$ eB, а густина імовірності $\omega(x)$ на цій відстані зменшується в e разів

$$x = \frac{\hbar}{\sqrt{8m(U_0 - E)}} = \frac{1.05 \cdot 10^{-34}}{\sqrt{8 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31} \cdot 10^{-4} \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}}} = 9.7 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 97 \text{ \AA}.$$

Ця відстань перевищує на два порядки діаметр атома водню. Глибина проникнення зменшується на порядок, якщо різниця енергій $U_0 - E$ зросте до 10^{-2} eB.

Здатність квантових частинок проникати в область потенціального бар'єра приводить до *тунельного ефекту*. Його суть полягає в проникненні частинки з однієї області в іншу область, які поділені потенціальним бар'єром навіть в тих випадках, коли енергія частинки E менша висоти потенціального бар'єра U_0 .

Таке проходження частинки виявляється можливим дякуючи існуванню під бар'єром хвильової функції, яка «прокладає» шлях частинці на будь-яку відстань. Тунельний ефект є головною причиною α -розпаду радіоактивних ядер.

Лекція 4. Фізика атомів і молекул

1.4.1. Використання рівняння Шредінгера до атома водню. Хвильова функція. Квантові числа.

1.4.2. Енергія атома водню і його спектр. Виродження рівнів. Правила відбору.

1.4.3. Механічний і магнітний моменти атома водню.

1.4.1. Використання рівняння Шредінгера до атома водню. Хвильова функція. Квантові числа

Теорія Бора будови й властивостей енергетичних рівнів електронів у водневоподібних системах знайшла своє підтвердження у квантовій механіці. Квантова механіка також стверджує, що:

а) електрони в атомах водню знаходяться лише в дискретних

енергетичних станах. При переході електронів з одних станів в інші випромінюється або поглинається фотон;

б) не існує певних колових орбіт електронів. В силу хвильової природи електрони «розмиті» в просторі подібно до хмарки негативного заряду. Розміри й форму такої хмарки в заданому стані можна розрахувати.

Розглянемо рух електрона в кулонівському полі ядра із зарядом Ze , потенціальна енергія якого виражається формулою

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (1.4.1)$$

де r — відстань між електроном і ядром.

Стан електрона в атомі водню або водневоподібному атомі описується деякою хвильовою функцією Ψ , яка задовольняє стаціонарне рівняння Шредінгера:

$$\Delta\psi_{(x,y,z)} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi_{(x,y,z)} = 0, \quad (1.4.2)$$

де $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ — оператор Лапласа; E — значення повної

енергії електрона в атомі; m — маса частинки; $\psi_{(x,y,z)}$ — хвильова функція у декартовій системі координат.

Для розв'язування рівняння Шредінгера (1.4.2), тобто знаходження виду хвильової функції для електрона в атомі водню слід перейти від декартових координат до сферичних. У цьому випадку зв'язок між параметрами цих систем координат визначається з рис. 1.12.

Співвідношення, які пов'язують координати x, y, z декартової прямокутної системи координат із сферичними координатами r, θ, φ такі:

$$\begin{aligned} x &= r \cos\varphi \cdot \sin\theta, \\ y &= r \sin\varphi \cdot \sin\theta, \\ z &= r \cos\theta. \end{aligned} \quad (1.4.3)$$

Таким чином можна вважати, що хвильова функція ψ електрона в атомі водню залежить від сферичних координат, тобто $\psi = \psi(r, \theta, \varphi)$.

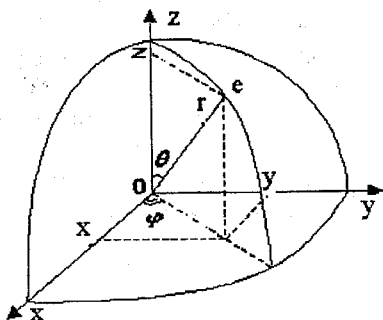


Рис. 1.12

Опустивши досить громіздкі перетворення переходу від декартової системи координат до сферичної, одержимо:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0. \quad (1.4.4)$$

Якщо розглядати основний (не збуджений) стан атома водню, то другою й третьою складовими в лівій частині рівняння (1.4.4) можна знехтувати. Електрон в такому стані рухається лише по коловій траєкторії і хвильова функція не залежить від θ і φ . Тому

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0. \quad (1.4.5)$$

Хвильова функція ψ електрона в основному стані (1.4.5) є функцією лише r , тобто $\psi = \psi(r)$. Такий стан називається s-станом; він має сферично-симетричний характер. Імовірність виявити електрон у заданій точці атома залежатиме лише від r . Умовам стаціонарного стану відповідає центральносиметрична функція, що легко диференціюється і має вигляд:

$$\psi(r) = e^{-\frac{r}{a}}, \quad (1.4.6)$$

де a — деяка стала величина, яка має розмірність довжини.

Необхідні похідні від (1.4.6) підставимо в (1.4.5). Після скорочення на $e^{-\frac{r}{a}}$ одержимо:

$$\frac{1}{a^2} - \frac{2}{a r} = -\frac{2m}{\hbar^2} E - \frac{me^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2} \frac{1}{r}. \quad (1.4.7)$$

Рівність (1.4.7) має місце для будь-яких значень r при виконанні таких умов:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{a^2} &= -\frac{2m}{\hbar^2} \cdot E, \\ \frac{2}{a} &= \frac{me^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2}. \end{aligned} \right\} \quad (1.4.8)$$

Розв'язавши систему рівнянь (1.4.8) відносно a і E одержуємо:

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}, \quad (1.4.9)$$

$$E = -\frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2}. \quad (1.4.10)$$

Покажемо, що вираз (1.4.9) є найбільш імовірною відстанню електрона в атомі водню до ядра. Імовірність знайти електрон на відстані r від ядра, точніше в інтервалі відстаней від r до $r+dr$, тобто в кульковому шарі з об'ємом $dV=4\pi r^2 dr$, дорівнює:

$$dW = |\psi(r)|^2 dV = |\psi(r)|^2 \cdot 4\pi r^2 dr. \quad (1.4.11)$$

З урахуванням (1.4.6), хвильової функції основного стану маємо:

$$dW = e^{-\frac{2r}{a}} \cdot 4\pi r^2 dr, \quad (1.4.12)$$

де $\omega(r) = e^{-\frac{2r}{a}} \cdot 4\pi r^2$ — густина імовірності.

Дослідимо вираз густини імовірності на максимум, тобто похідну від $\omega(r)$ прирівняємо до нуля

$$2re^{-\frac{2r}{a}} - r^2 \frac{2}{a} e^{-\frac{2r}{a}} = 0,$$

звідки

$$r=a. \quad (1.4.13)$$

Цей результат є окремих випадком загального висновку: борівські орбіти електрона в атомі водню є геометричними місцями точок, у яких із найбільшою імовірністю можна виявити електрон.

Залежність густини імовірності $\omega(r)$ виявлення електрона на різних відстанях від ядра показана на рис. 1.13.

За теорією Бора імовірність виявлення електрона у стані з $n=1$ відмінна від нуля лише для $r=a$, а згідно з висновками квантової механіки ця відстань є лише найбільш імовірною.

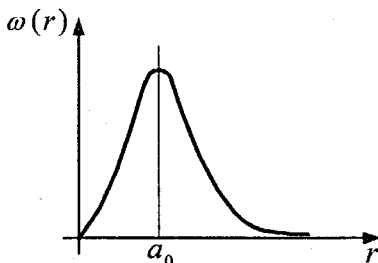


Рис. 1.13

Теорія Бора дає можливість визначити значення енергії електрона в будь-якому енергетичному стані, а також радіус відповідних борівських орбіт:

$$E_n = -\frac{me^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}, \quad (1.4.14)$$

$$r_n = \frac{4\pi \varepsilon_0 \hbar^2}{me^2} \cdot n^2, \quad (1.4.15)$$

де m — маса електрона; e — заряд електрона; ε_0 — діелектрична проникність вакууму; $\hbar$ — стала Планка, поділена на 2π ; $n=1,2,3,\dots$ — головні квантові числа.

Зіставлення (1.4.9) і (1.4.15), а також (1.4.10) і (1.4.14) показують, що висновки квантової механіки й теорії Бора повністю збігаються. Цей збіг підкреслює значну історичну роль теорії Бора, яка ще не є квантовою,

однак і не класичною теорією.

Хвильові функції для наступних основних двох енергетичних рівнів електронів у атомі водню мають вигляд

$$\psi_2 = \left(1 - \frac{r}{2a}\right)e^{-\frac{r}{2a}}, \quad (1.4.16)$$

$$\psi_3 = \left(1 - \frac{2r}{3a} + \frac{2r^2}{27a^2}\right)e^{-\frac{r}{3a}}. \quad (1.4.17)$$

Ці хвильові функції також є розв'язками рівняння (1.4.5) при умові, що $E_2 = \frac{E_1}{4}$ і $E_3 = \frac{E_1}{9}$. Можна показати, що формула (1.4.14) є значенням енергії електрона на будь-якому енергетичному рівні. Однак для повного пояснення стану електрона в атомі водню необхідні ще два квантові числа, які входять у відповідні рівняння хвильових функцій і які характеризують момент імпульсу електрона в атомі.

Для збуджених атомів хвильові функції не є центрально симетричними і залежать не лише від r , а й від θ і φ . Ці хвильові функції містять три цілочислові параметри, які називають квантовими числами. Серед них:

n — головне квантове число, квантує енергію електрона — збігається з аналогічним квантовим числом теорії Бора і набуває значень від 1 до ∞ ;

l — орбітальне квантове число, квантує момент імпульсу

$$L = \hbar\sqrt{l(l+1)}. \quad (1.4.18)$$

Орбітальне квантове число набуває значень $l=0,1,2,\dots$.

m_l — магнітне квантове число, квантує проекцію орбітального моменту імпульсу на вісь Z напрямку зовнішнього магнітного поля

$$L_z = m_l \hbar. \quad (1.4.19)$$

Магнітне квантове число набуває значень $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$.

1.4.2. Енергія атома водню і його спектр. Виродження рівнів.

Правила відбору

Знаючи кількісне співвідношення для енергії електрона на енергетичному рівні в атомі водню, можна розрахувати весь його спектр.

Нехай енергія більш високого збудженого енергетичного рівня дорівнює

$$E_2 = -\frac{me^4}{32 \cdot \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n_2^2}, \quad (1.4.20)$$

а енергія нижчого рівня

$$E_1 = -\frac{me^4}{32 \cdot \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n_1^2}. \quad (1.4.21)$$

Частоти, які відносяться до різних спектральних серій, можна записати у вигляді

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{2\pi\hbar},$$

або врахувавши, що $\nu = \frac{c}{\lambda}$, одержимо

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{64 \cdot \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^3 c} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (1.4.22)$$

Серія спектральних ліній, для якої $n_1=1$, називається серією Лаймана. Усі лінії цієї серії розміщені в ультрафіолетовій області спектра електромагнітного випромінювання. У випадку, коли $n_1=2$, виникає друга серія випромінювання, яка називається серією Бальмера. Перші чотири лінії цієї серії знаходяться у видимій області спектра. Інші спектральні лінії цієї серії перебувають на межі видимої й ультрафіолетової областей спектра.

Формула (1.4.22) називається формулою Бальмера. У цій формулі вираз перед дужками є сталою величиною, яку називають сталою Рідберга. Стала Рідберга R розрахована з великою точністю. Її величина дорівнює

$$R = \frac{me^4}{64 \cdot \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^3 c} = 1.097 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}.$$

Число знаків, до яких визначена стала Рідберга, показує рівень точності сучасної спектроскопії й ілюструє повний збіг розрахунків за формулою Бальмера з результатами спостережень.

Якщо $n_1=3$, то за формулою (1.4.22) можна розрахувати наступну серію випромінювання — серію Пашена. Усі лінії цієї серії перебувають у інфрачервоній області спектра.

Наступна серія випромінювання для $n_l=4$ носить назву серії Бреккета. Лінії цієї серії теж перебувають у інфрачервоній області спектра.

Кожному значенню енергії електрона в атомі водню E_n (за винятком E_1) відповідає декілька значень хвильової функції Ψ_{n,l,m_l} . Вони відрізняються значеннями квантових чисел l і m_l . Це означає, що атом водню може мати однакове значення енергії і перебувати в кількох різних квантових станах.

Стани з однаковою енергією називаються *виродженими*, а число таких станів з одним значенням енергії, називається *порядком виродження*.

Порядок виродження легко обчислити виходячи з числа можливих значень l і m_l . Кожному значенню числа n відповідає $2l+1$ значень квантового числа m_l . Тому число різних станів для даного значення n , дорівнює

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2n^2. \quad (1.4.23)$$

Таким чином кожен рівень енергії атома водню має порядок виродження $2n^2$.

У квантовій механіці доводиться, що можливі лише такі переходи електронів між енергетичними рівнями, для яких виконується умова зміни орбітального квантового числа l на одиницю:

$$\Delta l = \pm 1. \quad (1.4.24)$$

Умова, яка виражена співвідношенням (1.4.24) називається *правилом відбору*. Існування цього правила обумовлено тим, що фотон має власний момент імпульсу, який називають спіном, рівним наближено $\hbar$. При випромінюванні фотон забирає від атома цей момент, а при поглинанні віддає атому. Тому правило відбору є відповідним наслідком закону збереження моменту імпульсу.

Переходи електронів в атомі водню, які дозволені правилом відбору показані на рис. 1.14.

Серії Лаймана відповідають переходи $np \rightarrow 1s$, ($n=2,3,4,\dots$).

Серії Бальмера відповідають переходи $np \rightarrow 2s$, $ns \rightarrow 2p$ і $nd \rightarrow 2p$, ($n=3,4,5,\dots$).

Стан $1s$ є основним станом атома водню. У цьому стані атом має найменшу енергію. Для виведення атома з основного стану йому слід надати необхідну енергію за рахунок зовнішнього джерела. Таким джерелом енергії може бути нагрівання, електричний розряд або опромінення.

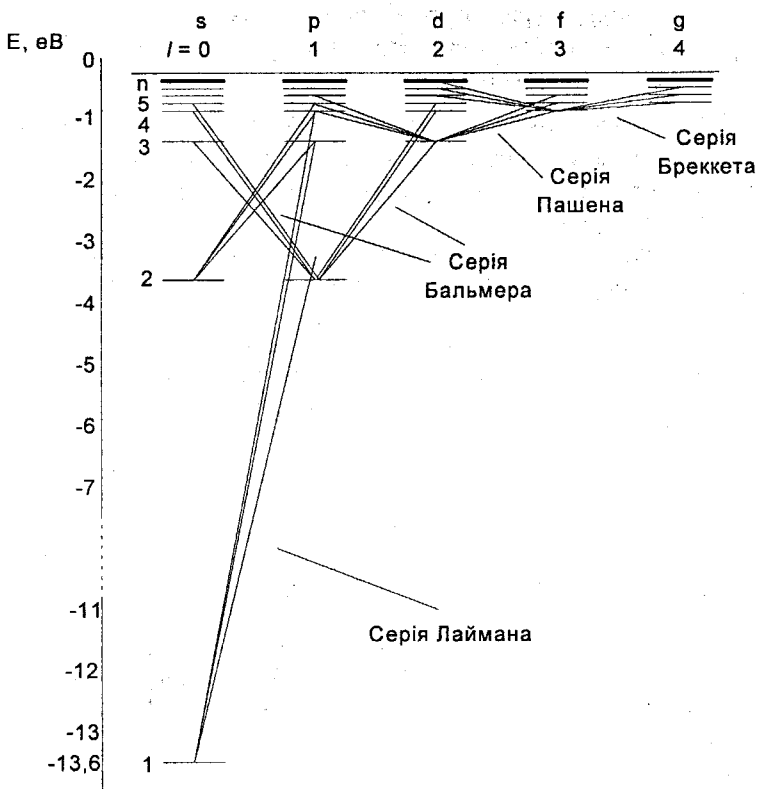


Рис. 1.14

При опроміненні водню фотонами від зовнішнього джерела їх енергія поглинається повністю лише у випадку коли енергія фотонів у точності збігається з різницею енергії двох енергетичних рівнів. У цьому випадку фотон зникає повністю, передаючи атому всю свою енергію. Атом не може поглинути частину фотона, оскільки фотон є неподільним.

1.4.3. Механічний і магнітний моменти атома водню

Орбітальне квантове число l визначає стан електрона в атомі. Якщо рух електрона характеризується значенням квантового числа $l=0$, то електрон перебуває в s -стані, а сам електрон називається s -електроном. Квантовому числу $l=1$ відповідає p -стан електрона, $l=2$ — d -стан, $l=3$ — f -стан і т. д.

Для електрона, що знаходиться в атомі водню на n -му енергетичному рівні, можливі одна колова орбіта при $l=n-1$ і $n-1$

еліптичних орбіт. Із зменшенням l збільшується ступінь витягнутості орбіти. Отже, при заданому головному квантовому числі орбітальне квантове число l визначає форму орбіти.

У квантовій механіці орбітальний момент імпульсу електрона визначається таким співвідношенням:

$$L_l = \hbar \sqrt{l(l+1)}, \text{ де } (l=0,1,2,\dots,n-1). \quad (1.4.25)$$

Цей вираз свідчить про можливість таких рухів електрона, для яких (при $l=0$) орбітальний момент імпульсу електрона дорівнює нулю.

Третє квантове число m_l , яке називається магнітним квантовим числом, визначає просторовий розподіл траєкторії руху електрона, а також проекцію вектора механічного моменту або моменту імпульсу орбіти на заданий напрям.

Орбіту, по якій рухається електрон, можна розглядати як контур струму. Такий контур характеризується певним значенням орбітального магнітного моменту електрона $\vec{\mu}_l$, векторною величиною, що направлена вздовж осі орбіти в той бік, куди направлена індукція магнітного поля, створюваного цим контуром. Між вектором $\vec{\mu}_l$ і $\vec{L}_l$ існує такий зв'язок

$$\vec{\mu}_l = - \frac{|e|\hbar}{2m} \vec{L}_l = -g \vec{L}_l, \quad (1.4.26)$$

де e — заряд електрона; m — маса електрона; $g = \frac{|e|\hbar}{2m}$ — гіромагнітне відношення.

Враховуючи значення L_l із (1.4.25) одержимо:

$$\mu_l = -g \hbar \sqrt{l(l+1)} = -\mu_B \sqrt{l(l+1)}, \quad (1.4.27)$$

де $\mu_B = g \hbar$ — магнетон Бора.

Як видно з (1.4.26) вектори $\vec{\mu}_l$ і $\vec{L}_l$ мають протилежні напрямки.

Вектор $\vec{L}_l$ може мати $2l+1$ просторових орієнтацій, а це означає, що при даному l електрони в атомі, у зовнішньому магнітному полі, можуть рухатися по $2l+1$ орбітах, які відрізняються своєю орієнтацією щодо напрямку магнітного поля

$$L_{l,z} = m_l \cdot \hbar, \quad (1.4.28)$$

де m_l — магнітне квантове число.

На рис. 1.15 зображено можливі значення проекції орбітального

механічного моменту на напрям осі z зовнішнього магнітного поля для випадків $l=1$ і $l=2$.

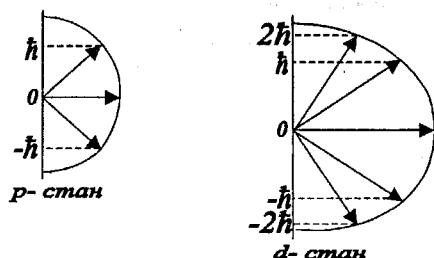


Рис.1.15

Таким чином просторове квантування приводить до розщеплення в магнітному полі енергетичного рівня електрона на ряд підрівнів, а отже, і до розщеплення спектральних ліній. Таке явище спостерігав Зеєман. Розщеплення спектральних ліній також можливе в електричному полі — ефект Штарка.

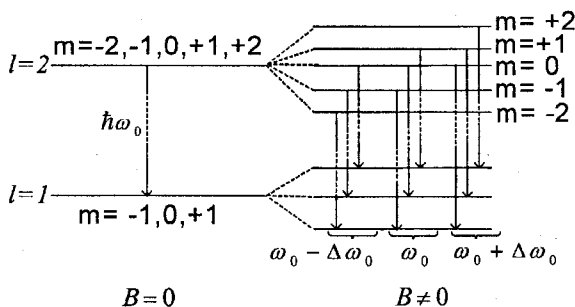


Рис. 1.16

Між розщепленими рівнями можливі переходи електронів у відповідності з правилами відбору (рис. 1.16)

$$\Delta l = \pm 1 \quad \text{і} \quad \Delta m_l = 0; \pm 1.$$

Лекція 5. Багатоелектронні атоми

1.5.1. Досліди Штерна й Герлаха. Спін електрона.

1.5.2. Принцип нерозрізненості тотожних частинок. Принцип Паулі.

1.5.3. Розподіл електронів за станами. Періодична система елементів.

1.5.4. Рентгенівські промені. Суцільний спектр і його межі. Характеристичний спектр. Закон Мозлі.

1.5.1. Досліди Штерна й Герлаха. Спін електрона

Висновки квантової механіки про просторове квантування потребували експериментального підтвердження. Виявилось, що всі спектральні лінії мають так звану «тонку структуру», яка спостерігається навіть при відсутності зовнішнього магнітного поля. Так, всі спектральні лінії водню і лужних металів є дублетами, тобто складаються з двох окремих, близько розташованих ліній. Була запропонована гіпотеза про наявність в електронів власного механічного моменту, пов'язаного з обертанням його навколо власної осі. Пізніше власний механічний момент електронів S назвали спіном. Чисельно спін електрона дорівнює $\frac{1}{2}\hbar$.

Електрону властивий також магнітний момент, що дорівнює магнетону Бора $\mu_B = \hbar g$, де g — гіромагнітне відношення, рівне $e/2m$. Власний механічний і магнітний моменти електрона можуть бути орієнтовані лише двома способами: паралельно або антипаралельно відносно вибраного напрямку. Ці дві орієнтації визначаються четвертим квантовим числом, яке називається спіновим. Спінове квантове число може набувати значень $1/2$ і $-1/2$. Отже, на ряду з уже введеними раніше трьома квантовими числами n, l, m_l є ще четверте квантове число m_s , — яке квантує власний механічний момент електрона.

Гіпотезу про існування власного механічного моменту (спіну) і власного магнітного моменту було пояснено в дослідях Штерна й Герлаха, виконаних ними ще у 1921-1923 роках.

Для дослідження були використані нейтральні атоми срібла, на зовнішніх оболонках яких рухається по одному електрону. Схема установки дослідів Штерна й Герлаха показана на рис. 1.17.

В установці на рис.1.17. було створено досить неоднорідне магнітне поле за рахунок особливої конструкції магнітних полюсів постійного магніту.

Потенціальна енергія атомів срібла пов'язана з P_m і B співвідношенням

$$U = -\vec{P}_m \vec{B}, \quad (1.5.1)$$

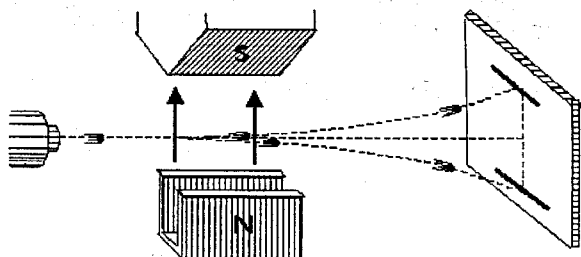


Рис.1.17

де $\vec{P}_m$ — вектор магнітного моменту атома срібла; $\vec{B}$ — вектор індукції зовнішнього магнітного поля.

Якби зовнішнє магнітне поле було постійним, то магнітні моменти атомів срібла, здійснювали б прецесію навколо вектора $\vec{B}$, а магнітні сили були б відсутні.

В сильно неоднорідному магнітному полі цього не спостерігається, оскільки

$$\vec{F}_z = -\frac{\partial U}{\partial z} \neq 0, \quad \text{тому що} \quad \frac{\partial B}{\partial z} \neq 0.$$

Отже

$$\vec{F}_z = \vec{P}_{mz} \frac{\partial B}{\partial z}. \quad (1.5.2)$$

Під дією цієї магнітної сили (1.5.2) має відбуватися розчеплення спектральних рівнів.

Якщо просторового квантування немає, тобто орієнтація магнітних моментів атомів у зовнішньому магнітному полі довільна, то на екрані спостерігається неперервний розподіл атомів. При просторовому квантуванні пучок атомів після проходження неоднорідного поля розчіплюється на кілька пучків. Таке розчеплення атомних пучків спостерігали Штерн і Герлах і тим самим довели справедливості положення про просторове квантування магнітних моментів атомів. Проте виявилось, що в окремих дослідях є розбіжність між результатами експерименту й вимогами теорії.

Так, в експерименті з атомами срібла спостерігалось розчеплення

пучка атомів, що проходили неоднорідне магнітне поле, на два пучки, тоді як за теорією ці атоми не повинні зазнавати дії магнітного поля, оскільки їх орбітальні магнітні моменти в основному стані дорівнюють нулю.

Аномальне розщеплення атомних пучків водню, літію, срібла на два пучки неоднорідним магнітним полем пов'язане з квантуванням власного магнітного моменту атомів

$$L_{s,z} = \hbar \cdot m_s, \quad (1.5.3)$$

де m_s - спінове квантове число, рівне $1/2$ і $-1/2$.

В дослідях Штерна й Герлаха було встановлено, що власний магнітний момент електронів дорівнює

$$P_{s,z} = 2\mu_B \cdot m_s. \quad (1.5.4)$$

Спінове гіромагнітне відношення у два рази перевищує орбітальне. Наявність власного механічного моменту електрона заборонена теорією відносності. Це говорить про те, що класичної інтерпретації власний механічний момент немає.

З квантової точки зору цю властивість частинок називають спіном, і інтерпретують як невіддільну властивість елементарних частинок.

Спін та власний магнітний момент мають протони, нейтрони та інші елементарні частинки.

1.5.2. Принцип нерозрізненості тотожних частинок. Принцип Паулі

До цих пір ми розглядали рух лише однієї квантової частинки. Незвичайні, із класичної точки зору, властивості проявляються при вивченні руху системи квантових частинок. Квантова теорія систем частинок полягає в тому, що в цій теорії поняття хвильової функції відноситься лише до системи частинок. Кожна окрема частинка системи не знаходиться в певному квантовому стані і не може бути охарактеризована своєю хвильовою функцією, яка б залежала лише від параметрів даної частинки.

Система квантових частинок набуває властивостей, яким не має аналога ні в класичній фізиці ні у квантовій механіці однієї частинки. Специфічна особливість квантової теорії систем частинок полягає в їх принциповій нерозрізненості. Усі частинки такої квантової системи є тотожними.

Нерозрізненість тотожних частинок в квантових системах не властива для систем класичних частинок, де кожна частинка системи має свою індивідуальність.

У квантовій фізиці однакові частинки втрачають свою індивідуальність, тому що вони рухаються не по траєкторіях. Поняття траєкторії квантових частинок через наявність хвильових властивостей втрачає будь-який фізичний зміст.

Із принципової нерозрізненості однакових частинок випливає, що перестановка місцями двох однакових частинок в системі не впливає ні на одну з фізичних величин, що характеризують цю систему.

Слід відмітити, що при перестановці місцями двох частинок в системі хвильова функція, яка є функцією всіх параметрів частинок цієї системи, змінюється з Ψ на Ψ' . Однак густина імовірності при цьому не змінюється, тобто

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

В той же час хвильова функція Ψ' відрізняється від Ψ на множник $e^{i\alpha}$, де α — деяка дійсна величина. Переставимо ті ж частинки ще раз місцями, тобто повернемося в попередній стан, густина імовірностей знову ж не зміниться, а от хвильова функція Ψ буде відрізнятися від Ψ в початковий момент на $e^{2i\alpha}$. Для рівності імовірностей необхідно, щоб $e^{2i\alpha} = 1$, а $e^{i\alpha} = \pm 1$. З цих міркувань видно, що при перестановці місцями довільної пари частинок системи хвильова функція може залишитися такою ж, або змінювати знак.

Хвильова функція, яка при перестановці місцями двох частинок системи не змінює свого знаку — називається симетричною. В тих випадках, коли при аналогічній перестановці частинок системи хвильова функція змінює знак, вона є антисиметричною.

Симетрія хвильової функції системи однакових частинок зберігається з часом. Тому тип симетрії хвильової функції є властивістю тільки самих частинок.

Системи однакових частинок із нульовими, або цілочисловими спінами описуються лише симетричними хвильовими функціями і називаються *бозонами*.

Системи однакових частинок із напівцілими спінами описуються лише антисиметричними хвильовими функціями і називаються *ферміонами*.

До ферміонів відносяться електрони ($S = \frac{1}{2} \cdot \hbar$), протони і нейтрони ($S = \frac{1}{2} \cdot \hbar$) й інші частинки.

До бозонів відносяться π -мезони ($S = 1\hbar$), фотони ($S = 0$) і інші частинки.

Спін мікроскопічної частинки є її найважливішою

характеристикою. Так від спінів частинок залежать статистичні властивості квантових систем, які складаються з багатьох частинок. Статистичні властивості частинок із нульовими й цілочисловими спінами вперше вивчали Бозе й Ейнштейн ще в 1924 році, від чого відповідна квантова статистика дістала назву статистики Бозе-Ейнштейна. Статистичні властивості частинок із напівцілими спінами вивчали в 1926 році Фермі і Дірак — звідки назва відповідної квантової статистики Фермі-Дірака.

Зупинимось на розподілі електронів в атомі на відповідних енергетичних рівнях. Відомо, що стан кожного з електронів можна характеризувати чотирма квантовими числами: n, l, m_l, m_s , де n — головне квантове число, яке квантує енергію електрона в атомі і визначає розміри орбіти електрона; l — орбітальне квантове число, що визначає (квантує) орбітальний момент імпульсу (механічний момент); m_l — магнітне квантове число, квантує проекцію вектора механічного моменту на заданий напрям зовнішнього магнітного поля; m_s — спінове квантове число, що визначає орієнтацію власного механічного і магнітного моментів електрона.

За принципом Паулі (1924 р.) електрони, які входять до складу якої-небудь системи, зокрема електрони атомних оболонок, не можуть перебувати в тотожних станах руху. Інакше кажучи, в будь-якому стаціонарному стані, що характеризується сукупністю чотирьох квантових чисел n, l, m_l, m_s , не може перебувати більше одного електрона.

Принцип Паулі має використання лише для систем частинок з антисиметричними хвильовими функціями, тобто до ферміонів.

1.5.3. Розподіл електронів за станами. Періодична система елементів

Сукупність електронів, які перебувають у всіх можливих станах з однаковим значенням головного квантового числа n , утворює електронну оболонку (електронний шар). Енергетичні шари прийнято позначати великими латинськими літерами відповідно до значень головного квантового числа.

Найближче до ядра в будь-якому атомі розташований К-шар, для якого $n=1$. Далі йдуть L-шар ($n=2$), M-шар ($n=3$), N-шар ($n=4$), тощо. Кількість електронів у шарі визначається формулою

$$Z(n) = 2n^2, \quad (1.5.5)$$

де n — головне квантове число.

Згідно з формулою (1.5.5), в К-шарі міститься не більше двох електронів (два s-електрони); в L-шарі не більше восьми електронів (із них два в s-стані і шість в p-стані); в M-шарі не більше вісімнадцяти електронів (із яких два в s-стані, шість в p-стані і десять в d-стані) і т. д. Число електронів в тому чи іншому квантовому стані визначається за формулою

$$Z(l) = 2(2l + 1), \quad (1.5.6)$$

де l — орбітальне квантове число.

Згідно з формулою (1.5.6), в s-стані перебуває не більше двох електронів ($l=0$); в p-стані перебуває не більше шести електронів ($l=1$); в d-стані перебуває не більше десяти електронів ($l=2$); в f-стані не більше чотирнадцяти електронів ($l=3$), тощо.

Для станів із фіксованими квантовими числами n і l використовують позначення типу $1s, 2s, 2p$ і т.д.: значення n вказується цифрою, яка стоїть зліва від букви, що вказує значення числа l . Як уже було відмічено в кожній такій групі є $2(2l+1)$ станів. Вони відрізняються різними значеннями магнітного квантового числа m_l , значення спінового квантового числа можуть бути лише $m_s=1/2$ і $m_s=-1/2$.

Наприклад, у кожного стану із групи $1s$ орбітальне квантове число $l=0$, так що група $1s$ містить лише два окремі квантові стани. В цих станах

$$n=1, l=0, m_l=0, m_s=1/2,$$

$$n=1, l=0, m_l=0, m_s=-1/2.$$

Група $2s$ також містить два стани, оскільки в ній також $l=0$; група $2p$ містить уже $2(2l+1)=6$ станів. В цих станах:

$$n=2, l=1, m_l=1, m_s=1/2,$$

$$n=2, l=1, m_l=1, m_s=-1/2,$$

$$n=2, l=1, m_l=0, m_s=1/2,$$

$$n=2, l=1, m_l=0, m_s=-1/2,$$

$$n=2, l=1, m_l=-1, m_s=1/2,$$

$$n=2, l=1, m_l=-1, m_s=-1/2.$$

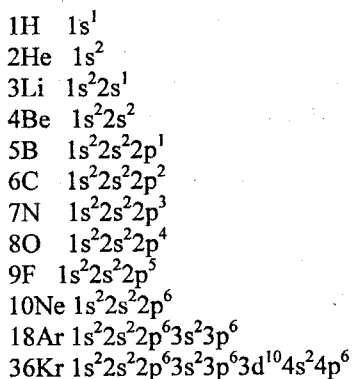
Аналогічно можна показати, що в d-стані число електронів не може перевищувати 10; в f-стані — не більше 14.

Розподіл електронів за одночастинковими станами називається електронною конфігурацією. Електронні конфігурації позначаються символами типу $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. Тут цифрою над s і p справа, вказують число електронів в станах $1s, 2s, 2p$ і $3s$.

Якщо шар повністю заповнений, то він називається замкнутим.

Кожен період таблиці Менделєєва починається елементом, який перебуває в стані $1s^1, 2s^1, 3s^1$, і т.д. Закінчується період елементом із повністю заповненим зовнішнім електронним шаром.

Процес забудови електронних оболонок в елементів перших двох періодів таблиці Менделєєва показано нижче:



Електронні оболонки інертних газів є повністю заповненими.

Періодичність властивостей атомів пояснюється періодичністю заповнення їх електронних оболонок, яка впливає з принципу Паулі. Періодичність фізичних властивостей окремих хімічних елементів виявляється насамперед у структурі лінійчатих спектрів, які випромінюють атоми цих елементів. Подібність спектрів лужних металів обумовлена подібністю забудови зовнішніх електронних оболонок. Це пояснюється тим, що оптичні лінійчаті спектри випромінюються електронами зовнішніх електронних оболонок. Періодичність властивостей хімічних елементів проявляється також і в електричних властивостях атомів.

В основі періодичного закону лежить не лише уявлення про періодичну залежність властивостей елементів, а й уявлення про закономірний зв'язок між властивостями елементів у кожному періоді і в кожній групі періодичної системи, а також усередині цієї системи по діагональних напрямках. Саме цей закономірний зв'язок між кількісними і якісними характеристиками елементів, вперше відкритий і досліджений Менделєєвим, дав змогу йому передбачити існування й властивості невідомих на той час хімічних елементів.

Періодичний закон став одним з основних законів природознавства, які становлять фундамент сучасного фізичного вчення про будову матерії.

1.5.4. Рентгенівські промені. Суцільний спектр і його межі.

Характеристичний спектр. Закон Мозлі

Випромінювання, яке було відкрите в 1895 році німецьким фізиком Рентгеном і пізніше назване на його честь рентгенівським відіграє велику

роль у дослідженнях будови електронних оболонок і властивостей складних атомів, при вивченні будови молекул, а особливо твердих тіл.

Рентгенівське випромінювання виникає при гальмуванні речовиною швидких електронів унаслідок перетворення кінетичної енергії цих електронів в електромагнітне випромінювання. Довжини хвиль рентгенівського випромінювання перебувають в межах від 0,01 до 80 нм.

Для одержання рентгенівського випромінювання використовують рентгенівські трубки. Вони мають скляний або металевий корпус у якому розміщені катод і анод й створено глибокий вакуум. Катод рентгенівської трубки є джерелом електронів, а анод — джерелом рентгенівського випромінювання. Між катодом і анодом створюють електричне поле, яке здатне прискорювати електрони до $(10^4 - 10^5)$ еВ.

Досліди показують, що при бомбардуванні тіла аноду високоенергетичними електронами виникають два типи рентгенівського випромінювання. Перший тип називають білим, власний спектр якого є суцільним, подібним до спектру білого світла. Біле рентгенівське випромінювання утворюється при гальмуванні швидких електронів тілом анода. Тому це випромінювання називають ще гальмівним. Гальмівний рентгенівський спектр має короткохвильову межу $\lambda_{\min}$, яка визначається величиною анодної напруги, прикладеної між катодом і анодом.

Завдяки випадковому характеру зіткнень електронів з атомними оболонками анода, втрати енергії електронів на теплоту й випромінювання розподіляються довільно. Тому енергія фотонів гальмівного випромінювання може бути різною, а його спектр — суцільним.

При підвищенні напруги на рентгенівській трубці інтенсивність випромінювання зростає. Примітним також є те, що спектр рентгенівського випромінювання при будь-якій напрузі в короткохвильовій частині різко обривається (рис.1.18).

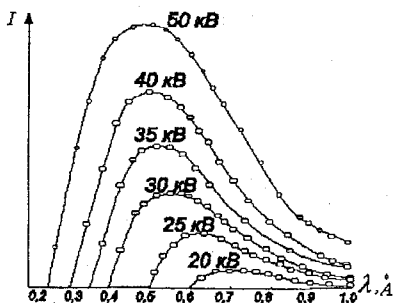


Рис.1.18

Для короткохвильової межі гальмівного спектра маємо

$$qU = h\nu_{\max} = \frac{hc}{\lambda_{\min}}. \quad (1.5.7)$$

Звідки

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{qU}, \quad (1.5.8)$$

де h — стала Планка; c — швидкість світла; q — заряд електрона U — анодна напруга. Формула (1.5.8) добре узгоджується з дослідними даними. У свій час вона виявилась одним із найточніших методів експериментального визначення сталої Планка. Це співвідношення добре збігається з рівнянням Ейнштейна для фотоелекту, якщо в ньому знехтувати роботою виходу електрона з металу.

Другим типом випромінювання є характеристичне рентгенівське випромінювання. Його називають так через те, що воно характеризує речовину анода рентгенівської трубки. Спектр характеристичного рентгенівського випромінювання — лінійчатий. Особливість цих спектрів полягає в тому, що кожний хімічний елемент дає певний характеристичний рентгенівський спектр незалежно від того, чи збуджується атом у вільному стані, чи він входить до хімічної сполуки. Спектр характеристичного рентгенівського випромінювання істотно відрізняється від оптичних електронних спектрів тих же атомів. Вплив хімічного зв'язку на оптичні спектри досить значний, тому що оптичні спектри випромінюються якраз валентними електронами. В той же час характеристичне рентгенівське випромінювання здійснюється електронами глибоких енергетичних рівнів.

В 1913р. англійський фізик Мозлі встановив закон, який виражає частоти у характеристичних спектрах речовини залежно від її атомного номера, а саме:

$$\nu = R(z - \sigma)^2 \cdot \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (1.5.9)$$

де R — стала Рідберга в с^{-1} ; m і n — номери числа рівнів, між якими здійснюється перехід електрона; σ — стала екранування, яка зберігає своє значення в межах даної серії для всіх елементів. Для К-серії $\sigma = 1$; для L-серії $\sigma = 7,5$ і т.д.

Інколи закон Мозлі записують у такій формі

$$\sqrt{\frac{\nu^*}{R^1}} = a(z - \sigma), \quad (1.5.10)$$

де $\nu^* = 1/\lambda$ — хвильове число; R^1 — стала Рідберга в м^{-1} ; a — стала величина; σ — стала екранування.

Для довжин хвиль, які характеризують переходи електронів на K_α рівень, Мозлі дістав таке співвідношення

$$\sqrt{\frac{\nu^*}{R^1}} = \sqrt{\frac{3}{4}(z - \sigma)}. \quad (1.5.11)$$

Зіставляючи (1.5.10) і (1.5.11), маємо, що для цих ліній

$$a = \sqrt{\frac{3}{4}} \quad \text{і} \quad \sigma = 1.$$

Застосування закону Мозлі до атомів хімічних елементів періодичної системи Менделєєва підтвердило закономірне зростання електричного заряду ядра на одиницю при послідовному переході від одного елемента до іншого.

Лекція №6. Молекула

1.6.1. Взаємодія атомів. Іонний ковалентний зв'язок атомів у молекулах. Поняття про теорію обмінних сил.

1.6.2. Енергетичні рівні молекул. Молекулярні спектри. Парамагнітний резонанс.

1.6.3. Комбінаційне розсіювання світла.

1.6.4. Поглинання. Спонтанне й вимушене випромінювання. Оптичні квантові генератори.

1.6.1. Взаємодія атомів. Іонний і ковалентний зв'язок атомів у молекулах. Поняття про теорію обмінних сил

Молекули складаються з однакових або різних атомів, сполучених між собою в одне ціле міжатомними зв'язками. Існування молекул як стійких систем показує, що хімічні зв'язки атомів у молекулах повинні бути зумовлені наявністю між атомами деяких сил взаємодії, які зв'язують атоми в молекулах. Для роз'єднання молекули на атоми слід виконати певну роботу. Це підтверджує факт виділення енергії при утворенні молекули. Так, наприклад, два атоми водню у вільному стані

мають більшу енергію ніж ті самі атоми, сполучені у двохатомну молекулу. Це є доказом наявності сил, які зв'язують атоми в молекулах, причому енергія, яка виділяється при утворенні молекули, є мірою тих сил взаємодії.

Експерименти показують, що сили міжатомної взаємодії в молекулах виникають між зовнішніми, валентними електронами атомів. Про це свідчить різка зміна оптичного спектра атомів при утворенні ними молекул і, навпаки, збереження особливостей рентгенівського характеристичного спектра атомів незалежно від того вільні атоми чи утворюють молекулярні сполуки.

Важливо відмітити, що атоми на значних відстанях не взаємодіють один з одним. Із зменшенням відстані r між ядрами атомів зростають сили взаємного притягання. Проте ці сили не єдині. На малих відстанях між атомами виникають сили взаємного відштовхування, величина яких різко зростає в момент перекриття електронних оболонок. Сили відштовхування більш короткої дії, ніж сили притягання. На рис.1.19 наведено криві залежності від відстані r сил притягання F_2 ; відштовхування F_1 і результуючої сили F взаємодії атомів у такій молекулі, причому сили відштовхування вважаються додатними.

Внаслідок протилежної дії сил F_1 і F_2 на деякій відстані r_0 між атомами обидві сили врівноважуються і її геометрична сума стає рівною нулю.

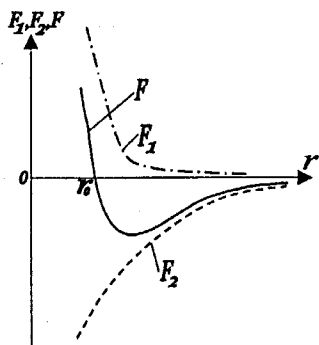


Рис.1.19

На цій відстані найменша взаємна потенціальна енергія $W(r)$ атомів двохатомної молекули. На рис.1.20 зображено криву залежності від r потенціальної енергії $W(r)$ взаємодії двох атомів у молекулі.

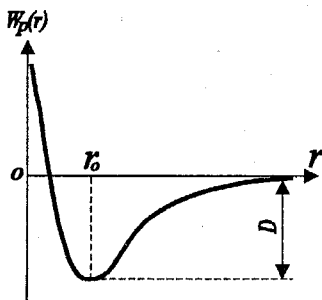


Рис. 1.20

Величина D (рис. 1.20) чисельно дорівнює роботі, яку потрібно виконати, щоб розірвати зв'язки атомів у молекулі, тобто роз'єднати молекулу на атоми. Цю роботу ще називають енергією дисоціації молекули або енергією зв'язку. Зрозуміло, що при утворенні молекули з окремих атомів, така енергія повинна звільнитись.

Нехай один з атомів у результаті взаємодії приєднує до себе один або кілька електронів і стає негативним іоном, а інший атом віддає відповідну кількість електронів і перетворюється в позитивний іон. Такі атоми за рахунок електростатичного притягання утворюють молекулу. Молекули в яких здійснюється такий тип зв'язку називають *іонними або гетерополярними молекулами*.

Однак більшість молекул у природі утворенні з електрично нейтральних атомів. Хімічний зв'язок, який здійснюється між електрично нейтральними атомами в молекулі називають *ковалентним, або гомополярним*. Природу ковалентного зв'язку вдалось з'ясувати лише на основі квантової механіки.

Зупинимось більш детально на механізмі утворення іонних молекул. Типовим прикладом такої молекули є кухонна сіль NaCl . Метали першої групи таблиці Менделєєва мають порівняно невеликі значення потенціалу іонізації. Так для натрію потенціал іонізації становить 5,1 еВ. З другого боку електронна спорідненість атома хлору має значну величину, порядку 3,8 еВ. Перехід електрона від атома Na до атома Cl приводить до утворення іонів Na^+ і Cl^- , які притягуючись між собою за допомогою електростатичних сил, утворюють стійку молекулу з іонним зв'язком. Електростатичне притягання між іонами Na^+ і Cl^- на певній відстані врівноважується електростатичним відштовхуванням оболонок обох іонів. Іонний зв'язок не може бути насиченим.

Порівняння потенціалу іонізації атомів натрію і електронної спорідненості атомів хлору показує, що майже завжди величина $e\phi$ енергії іонізації трохи перевищує електронну спорідненість. Для кухонної солі це

перевищення становить 1,3 еВ. Отже електрон від атома натрію не може самочинно перейти до атома хлору. В той же час, при утворенні молекули NaCl енергія виділяється. Пояснити цей процес можна лише значним зближенням іонів, від чого виділяється електростатична енергія їх взаємодії. Утворення іонів і їх зближення — це єдиний процес, який відбувається одночасно і лише після того як атоми так наблизилися, що разом з утворенням іонів виділяється потрібна для цього кількість енергії.

Ковалентний хімічний зв'язок здійснюється між нейтральними атомами. Цей зв'язок має властивість насичення. Атом водню може вступити у взаємодію лише з одним атомом водню. Атом вуглецю при взаємодії може зв'язати лише чотири атома водню і т.д.

Таким чином, насичення ковалентних зв'язків є істотним не класичним ефектом. Можливість його пояснення за допомогою гравітаційних сил в цьому випадку повністю виключається.

Кількісну теорію ковалентного зв'язку, стосовно молекули водню, розробили Гейтлер і Лондон ще у 1927 р. на основі квантової механіки. Розглянемо два атоми водню, ядра яких перебувають у точках a і b на відстані R . Якщо відстань R дуже велика, то атоми не взаємодіють і повна енергія системи із двох атомів водню дорівнюватиме подвійній енергії основного стану атома водню, тобто:

$$W=2W_1,$$

де

$$W_1 = -\frac{me^4}{32\pi^2\hbar^2\epsilon_0^2}.$$

При наближенні атомів між ними виникає взаємодія, яка характеризується деякою енергією $W_p(R)$, що залежить від відстані між атомами. Загальна енергія тоді буде рівною

$$W=2W_1+W_p(R). \quad (1.6.1)$$

Якщо $R \rightarrow \infty$, то $W_p(R) \rightarrow 0$. При наближенні двох атомів водню один до одного $W_p(R)$ спочатку буде зменшуватись від 0 (при $R=\infty$) до деяких від'ємних значень (при скінченних R), що відповідає притягання атомів. Потім при зменшенні R $W_p(R)$ буде зростати, що відповідає відштовхуванню атомів. Такий характер зміни $W_p(R)$ не залежить від природи хімічного зв'язку і показаний на рис. 1.21.

На рис. 1.21 зображені електронні хмари двох атомів водню, які при скінченній відстані R між ядрами частково перекриваються.

Обидва електрони в молекулі водню є тотожні й нерозрізнені частинки. Згідно з принципом Паулі при переміні місцями цих електронів

система не зміниться.

Однак стан такої системи у квантовій механіці може визначатись або симетричною або антисиметричною хвильовою функцією. У цьому випадку хвильова функція повинна бути обов'язково антисиметричною.

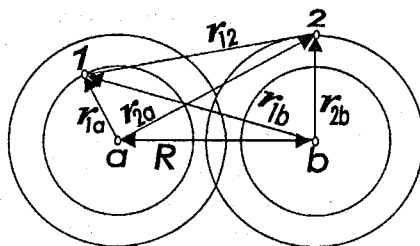


Рис. 1.21

Енергія взаємодії $W_p(R)$ буде визначатись з урахуванням обох можливих станів молекули водню за формулою:

$$W_{\pm p}(R) = \frac{C(R) \pm A(R)}{1 \pm S(R)}, \quad (1.6.2)$$

де знак плюс стосується випадку опису стану молекули симетричною координатною хвильовою функцією, а мінус — антисиметричною координатною функцією.

Безрозмірний інтеграл $S(R)$ називають інтегралом перекривання; він характеризує перекривання електронних хмар при наближенні атомів один до одного. При $R \rightarrow \infty$, коли атоми не взаємодіють, інтеграл $S(R)$ перетворюється в нуль. Найбільшого значення $S(R)=1$ цей інтеграл досягає при $R=0$, коли обидва атоми сумістяться своїми ядрами і оболонками. Зрозуміло, що таких випадків не буває. В молекулі водню H_2 інтеграл $S(R)$ має додатне значення менше за одиницю. На знак енергії $W_p(R)$ інтеграл $S(R)$ не впливає.

Інтеграл $C(R)$ називають кулонівським інтегралом. Він характеризує кулонівську взаємодію ядер і електронів у молекулі H_2 . Найбільший інтерес становить інтеграл $A(R)$, який називають обмінним інтегралом. Наявність цього інтеграла пов'язана з нерозрізненістю електронів у молекулі й можливістю їх перестановки місцями. Інтеграл $A(R)$ має розмірність енергії і характеризує особливу квантово-механічну взаємодію, яка виникає між двома тотожними електронами, і яку умовно називають «обмінною взаємодією». «Обмінну взаємодію» електронів у молекулі водню розуміють так, що електрон кожного з її атомів періодично перебуває то біля одного атома, то біля іншого атома,

здійснюючи тим самим зв'язок обох атомів. Сили, які проявляються при цьому, називають «обмінними».

Розрахунки показують, що на великих відстанях $C(R)$ і $A(R)$ мають безмежно малі значення. На великих відстанях взаємодія між окремими атомами водню відсутня. На середніх відстанях, сумірна із борівським радіусом водневого атома, обидва інтеграли $C(R)$ і $A(R)$ є від'ємні, причому $|A(R)| > |C(R)|$. Тому енергія у формулі (1.6.2) матиме такі два значення:

$$W_{+p}(R) = \frac{C(R) + A(R)}{1 + S(R)} < 0; \quad W_{-p}(R) = \frac{C(R) - A(R)}{1 - S(R)} > 0. \quad (1.6.3)$$

Перше з них $W_{+p}(R)$ відповідає притяганню і характеризує стійкий стан молекули водню. Друге $W_{-p}(R)$ відповідає відштовхуванню і визначає нестійкий стан молекули. Для стійкого стану молекули, координатна хвильова функція є симетричною, а спіни електронів повинні бути антипаралельними. Лише в такому випадку за принципом Паулі повна хвильова функція буде антисиметричною*. У нестійкому стані молекули водню координатні хвильові функції є антисиметричними. Для збереження антисиметричного характеру повної хвильової функції необхідно, щоб спіни електронів в обох атомах молекули були паралельними.

* $\Psi(r)$ — координатна хвильова функція,

$\Psi(r, \theta, \varphi)$ — повна хвильова функція.

1.6.2. Енергетичні рівні молекул. Молекулярні спектри. Парамагнітний резонанс

У попередніх лекціях були розглянуті спектри атомів, що складаються з окремих ліній, які утворюють серії. В середині кожної серії атомного спектра спектральні лінії розміщені на різних відстанях одна від одної, при чому до межі кожної із серій вони зближаються. Молекулярні спектри вже за зовнішнім виглядом значно відрізняються від атомних. Молекулярні спектри являють собою широкі смуги, які утворені досить тісно розміщеними окремими лініями. Короткохвильовий край кожної зі смуг має розмитий характер. Це пов'язано з тим, що окремі спектральні лінії так близько розміщені одна від одної, що сучасними спектральними приладами вже не розділяються.

Молекулярні спектри за їх характерний вигляд називають смугастими спектрами. Смуги й групи смуг молекулярних спектрів

розміщуються як в інфрачервоній, видимій, так і в ультрафіолетовій області довжин електромагнітних хвиль. З ускладненням молекул ускладнюються і їх молекулярні спектри. В досить складних молекул у різних областях довжин хвиль спостерігаються суцільні широкі смуги поглинання або випромінювання.

Розглянемо механізм утворення молекулярних спектрів. Повна енергія молекули W може бути розглянута, як суперпозиція: $W_{\text{пост}}$ — енергії поступального руху центра інерції молекули; $W_{\text{ел}}$ — енергії руху електронів в атомах молекули; $W_{\text{кол}}$ — енергії коливального руху ядер атомів, що входять до складу молекули, біля їх положення рівноваги; $W_{\text{об}}$ — енергії обертального руху молекули як цілого; $W_{\text{яд}}$ — енергія ядер атомів у молекулі. Тобто

$$W = W_{\text{пост}} + W_{\text{ел}} + W_{\text{кол}} + W_{\text{об}} + W_{\text{яд}}. \quad (1.6.4)$$

Енергія $W_{\text{пост}}$ не квантується, тому її зміна на молекулярні спектри не впливає. Енергія, що пов'язана з дією ядра $W_{\text{яд}}$ на процеси в молекулі, досить мала й істотної ролі не відіграє. Тому надтонка структура в молекулярних спектрах, що пов'язана з дією ядра, практично нехтується. Тому енергія молекули, яка визначає її оптичні властивості, складається із суми трьох доданків:

$$W^1 = W_{\text{ел}} + W_{\text{кол}} + W_{\text{об}}. \quad (1.6.5)$$

За правилом Бора частота ν кванта, який випускає молекула при зміні її енергетичного стану дорівнює:

$$\nu = \frac{\Delta W^1}{h} = \frac{\Delta W_{\text{ел}}}{h} + \frac{\Delta W_{\text{кол}}}{h} + \frac{\Delta W_{\text{об}}}{h}, \quad (1.6.6)$$

де $\Delta W_{\text{ел}}$, $\Delta W_{\text{кол}}$, $\Delta W_{\text{об}}$ — зміни відповідних частин енергії молекули.

Кожний з доданків (1.6.6) набуває ряду дискретних квантових значень, тобто їх зміни також мають дискретні значення і тому спектр молекул складається з густо розміщених спектральних ліній. Як показують досліди і теоретичні розрахунки, зміни енергій $\Delta W_{\text{ел}}$, $\Delta W_{\text{кол}}$, і $\Delta W_{\text{об}}$ мають різну величину

$$\Delta W_{\text{об}} \ll \Delta W_{\text{кол}} \ll \Delta W_{\text{ел}}.$$

Для виділення частот, які відповідають змінам різних видів енергії в молекулі, зручніше розглянути її спектр поглинання. Припустимо, на речовину, яка складається з молекул, що не взаємодіють між собою, падає довгохвильове випромінювання з низькоенергетичними квантами $h\nu$. До

тих пір, доки енергія кванта $h\nu$ не стане рівною найменшій різниці енергії між двома найближчими енергетичними рівнями молекул, поглинання не буде. Поглинання настане при довжинах хвиль зовнішнього опромінення порядку $(0,1 \dots 1) \mu\text{м}$, тобто в далекій інфрачервоній області спектра. Кванти енергії таких хвиль можуть перевести молекулу з одного обертового енергетичного рівня на інший, вищий. А це приведе до виникнення спектра поглинання.

Довжини хвиль у кілька мікрон мають енергію, за допомогою якої можна збуджувати відповідні переходи коливальних рівнів. У цьому випадку будуть також збуджуватись відповідні обертові рівні. Виникне коливально-обертовий спектр (рис.1.22).

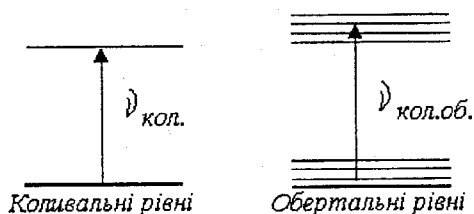


Рис.1.22

У видимій і ультрафіолетовій області енергії квантів достатньо для збудження в молекулах переходів між відповідними електронними рівнями.

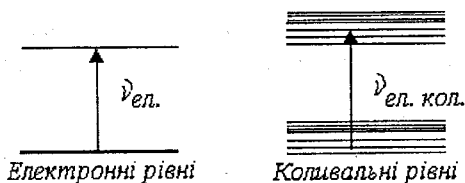


Рис.1.23

Одночасно з цими переходами будуть збуджуватись коливальні і обертові енергетичні рівні. Це дасть можливість одержати електронно-коливальний спектр, який показано на (рис. 1.23).

Отже, кожному електронно-коливальному переходу відповідатиме

певна смуга, тому весь електронно-коливальний спектр у видимій і близькій до неї області є системою з кількох груп смуг, розміщених в цих ділянках спектра.

У 1896 р. Зеєман знайшов, що коли джерело світла помістити між полюсами електромагніту, відбувається розчеплення спектральних ліній, а відповідно і атомних рівнів речовини джерела, на ряд компонентів. Цей ефект було названо на честь Зеємана — зеєманівським.

Якщо направити промінь світла перпендикулярно до напрямку силових ліній магнітного поля, то спектральні лінії частотою ν_0 симетрично розчеплюються на три компоненти $\nu_0 + \Delta\nu$, ν_0 і $\nu_0 - \Delta\nu$.

Ефект Зеємана (нормальний) спостерігається лише у парамагнітних атомів, тому що лише ці атоми мають нульовий орбітальний магнітний момент і можуть взаємодіяти із зовнішнім магнітним полем.

Відстані між середньою і крайніми частотними лініями зеєманівського розчеплення однакові

$$\Delta\nu_0 = \frac{\mu_0 e H}{4\pi m_e} = \frac{\mu_0 \mu_B H}{h},$$

де $\mu_B = \frac{\hbar e}{2m_e}$ — магнетон Бора; μ_0 — магнітна стала; h — стала

Планка.

Нормальний ефект Зеємана пов'язаний з розчепленням атомних рівнів і відповідно спектральних ліній завдяки взаємодії орбітальних магнітних моментів із зовнішнім магнітним полем. У випадку слабких магнітних полів можна спостерігати розчеплення пов'язане із взаємодією спінових магнітних моментів електронів. У цьому випадку ефект Зеємана називається аномальним. З ним пов'язана тонка структура спектральних ліній.

При типових для лабораторних умов значеннях магнітного поля в 1Тл енергія зеєманівського розчеплення рівнів $\Delta E \approx 0.5 \cdot 10^4$ еВ. Цій енергії відповідає частота

$$\Delta\nu = \frac{\Delta E}{h} \approx 10^{10} \text{ Гц},$$

яка перебуває в мікрохвильовому діапазоні радіохвиль. Тому в магнітних полях порядку 1Тл зеєманівські рівні можна збуджувати за допомогою радіочастотного випромінювання.

В парамагнітному середовищі такі переходи приводять до електронного парамагнітного резонансу, який уперше спостерігався Завойським у 1944 р.

Електронний парамагнітний резонанс полягає у поглинанні

парамагнітною речовиною, яка перебуває в магнітному полі, енергії радіочастотного випромінювання.

Використання електронного парамагнітного резонансу пов'язане з вивченням властивостей парамагнітних речовин. В цьому випадку визначаються магнітні моменти атомів, резонансні частоти, орбітальне квантове число. Якщо ці параметри відомі, то можна вимірювати величину індукції магнітного поля. Магнітометри, які працюють на явищі парамагнітного резонансу, широко використовуються на практиці.

1.6.3. Комбінаційне розсіювання світла

Комбінаційне розсіювання світла було відкрите в 1928 р. індійськими фізиками Раманом і Кришнаном. Одночасно над цим явищем працювали російські фізики Ландсберг і Мандельштам. В сучасній зарубіжній літературі комбінаційне розсіювання називається раманівським.

Суть комбінаційного розсіювання полягає в тому, що в спектрі розсіяного монохроматичного світла, після проходження його через гази, рідини або прозорі кристалічні тіла, поряд з незміщеними спектральними лініями виникають нові лінії, частоти яких є комбінацією частот ν_0 і ν_1 коливних або обертових переходів розсіяних молекул:

$$\nu = \nu_0 \pm \nu_1.$$

Комбінаційне розсіювання, як і всі інші явища взаємодії світла з речовиною, має квантовий характер. Нехай молекула розсіяної речовини може знаходитися в ряді коливальних енергетичних станів $W_0, W_1, \dots, W_i, \dots$, а нормальний стан молекули відповідає енергії W_0 . При взаємодії такої молекули з квантом зовнішнього випромінювання енергією $\epsilon_0 = h\nu_0$, молекула може виявитись в більш високому енергетичному стані з енергією W_i . На цей перехід буде затрачена енергія $\Delta W = W_i - W_0$. Тому енергія фотона зменшиться на величину ΔW ; в той же час з'явиться новий фотон (розсіяний) з енергією

$$\epsilon = h\nu = h\nu_0 - \Delta W.$$

З останньої рівності видно, що

$$\nu = \nu_0 - \frac{\Delta W}{h}, \quad (1.6.7)$$

де $\frac{\Delta W}{h} = \nu_0$ — частота, якій відповідає перехід між рівнями W_0 і W_i .

Тому $\nu = \nu_0 + \nu_i$ відповідає появі «червоного» супутника. Поява фіолетового супутника пояснюється взаємодією падаючого фотона частотою ν_0 із молекулою, яка перебуває у збудженому стані з енергією W_i . Взаємодія падаючого фотона з молекулою у збудженому стані стимулює її перехід в нормальний енергетичний стан. Тому:

$$\varepsilon = h\nu_0 + \Delta W,$$

звідки $\nu = \nu_0 + \nu_i$ — фіолетовий супутник.

Очевидно, що число молекул у збудженому стані буде зростати з підвищенням температури. А це сприяє зростанню інтенсивності фіолетових супутників. Указані висновки добре погоджуються з експериментом.

Комбінаційне розсіювання є важливим методом вивчення власних частот коливань в складних молекулах, особливо в органічних сполуках. В останні роки цей метод є невід'ємною частиною молекулярного спектрального аналізу.

1.6.4. Поглинання. Спонтанне і вимушене випромінювання. Оптичні квантові генератори

Як уже було відмічено, атоми можуть знаходитись лише у строго визначених квантових станах, яким відповідають дискретні значення енергії $W_1, W_2, W_3, \dots, W_n$.

З точки зору квантової механіки стаціонарний стан атома повинен зберігатися як завгодно довго, якщо немає зовнішніх причин, які спричиняють зміну енергії атома. Проте дослід показує, що атом у збудженому енергетичному стані сам собою переходить у нормальний, не збуджений стан, випромінюючи світло. Таке випромінювання називається самочинним, або спонтанним випромінюванням.

Крім самочинних (спонтанних) переходів з одного енергетичного рівня на другий, спостерігаються також вимушені (індуковані) переходи, обумовлені дією падаючого випромінювання. Самочинні переходи відбуваються лише в одному напрямі — із більш високих енергетичних рівнів на нижчі енергетичні рівні. Вимушене випромінювання рівнозначно відбувається як в одному, так і в другому напрямі. У випадку переходу на більш високий енергетичний рівень атом поглинає квант енергії. При вимушеному випромінюванні зі збуджених енергетичних рівнів випромінюються додаткові фотони, які називаються вимушеними або індукованими. На рис.1.24 показані ці процеси для атомів, які мають

умовно лише два енергетичні стани — основний W_1 і збуджений W_2 .

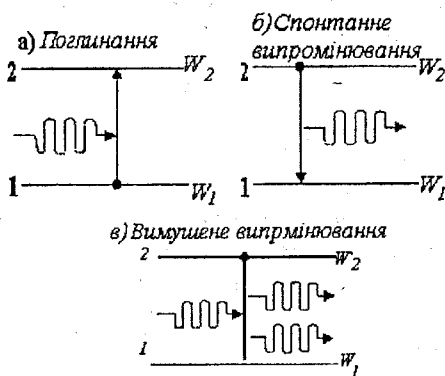


Рис.1.24

Важливо відмітити, що при вимушеному випромінюванні первинний і вторинний фотони є точними копіями один одного. Ще в 1916 р. Ейнштейн і Дірак довели, що вимушені (вторинні) фотони мають однакову частоту, фазу, поляризацію і напрям поширення. Вимушене випромінювання строго когерентне до падаючого. Ця особливість вимушеного випромінювання покладена в основу дії підсилювачів і генераторів світла, які називають лазерами.

Методи підсилення світла за рахунок вимушеного випромінювання були запропоновані ще в 1939 р. російським фізиком Фабрикантом, а в 1954 р. уже були побудовані прилади підсилення електромагнітних хвиль фізиками Басовим і Прохоровим і незалежно від них американським фізиком Таунсом. Ці прилади були названі мазерами. Вони працювали у сантиметровому діапазоні електромагнітних хвиль.

Перший лазер (оптичний квантовий генератор) побудував Мейман (США) у 1960 р.

Для підсилення світла необхідно, щоб на вищому енергетичному рівні W_2 знаходилось більше електронів, ніж на нижчому, тобто $N_2 > N_1$ при $W_2 > W_1$. Вважають, що в цьому випадку відбувається інверсна заселеність рівнів W_2 і W_1 . Тоді при проходженні через таку речовину електромагнітної хвилі з частотою $\nu = (W_2 - W_1)/h$ ця хвиля буде не слабшати, а навпаки, підсилюватись за рахунок індукованого випромінювання.

Новий фотон, що з'явиться внаслідок індукованого випромінювання, підсилює світло, яке проходить крізь середовище. Однак необхідно мати

на увазі, що крім індукованого випромінювання відбувається процес поглинання світла. Унаслідок поглинання фотона атомом, що перебуває на енергетичному рівні W_1 , фотон зникає і атом перейде на енергетичний рівень W_2 (рис.1.24а). Цей процес зменшує потужність світла, що проходить крізь середовище. Внаслідок актів вимушеного випромінювання фотон з енергією $h\nu$ переводить атом із рівня W_2 на W_1 і замість одного фотона далі летять два фотони (рис.1.24б). Дія підсилювального середовища визначається тим, який з двох процесів переважає. Якщо переважають акти поглинання, то середовище ослаблює падаюче випромінювання і навпаки, якщо переважають акти вимушеного випромінювання, то середовище підсилює світло.

Досліди показали, що використання дворівневого середовища для побудови оптичних квантових генераторів не є ефективним. Перший квантовий генератор був створений за схемою трьох рівнів. Підсилюючим середовищем у ньому є кристал рубіну, який за хімічним складом є окисом алюмінію Al_2O_3 із домішками окису хрому Cr_2O_3 в кількості біля 0,03%. При цьому в кристалічній ґратці Al_2O_3 певну кількість іонів Al^{3+} замінено на іони Cr^{3+} . Активною речовиною, в якій здійснюються вимушені переходи в рубіні, є іони Cr^{3+} . Енергетична схема Cr^{3+} складається з трьох рівнів: основний стан W_0 і дві широкі енергетичні смуги W_1 , і подвійний метастабільний рівень W_2 . Перехід з метастабільного рівня W_2 в основний стан W_0 супроводжується випромінюванням червоного світла з довжинами хвиль 6927 і 6943 Å (рис.1.25)

Якщо рубін інтенсивно опромінюють світлом потужної імпульсної лампи (криптон-ксенонова лампа), то іони хрому переходять з основного стану W_0 на рівні широкої смуги W_1 , звідки найімовірнішим є безвипромінювальний перехід іонів на подвійний рівень W_2 із переданням частини енергії кристалічній ґратці рубіну. Важливо те, що рівні W_2 і W_0 заселені інверсно. Головним в цьому випадку є різний час збудженого стану рівнів W_1 (приблизно 10^{-7} с) і метастабільного стану W_2 (приблизно 10^{-3} с).

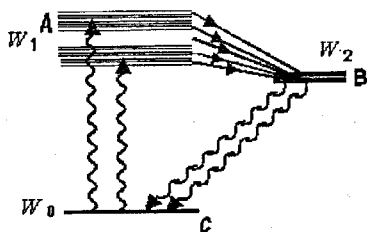


Рис.1.25

За час 10^{-4} с на рівнях W_2 відбувається нагромадження енергії, тобто створюється інверсний стан. Кожний фотон, який випадково може

виникнути при самочинних переходах в принципі може ініціювати в активному середовищі лавину вимушених переходів $W_2 \rightarrow W_0$. Однак спонтанні переходи носять випадковий характер, а ініційовані ними вимушені фотони випромінюються в різних напрямках. Таке випромінювання не може бути високо когерентним.

Для лазерної генерації використовують ще один елемент — оптичний резонатор. Оптичним резонатором в найпростішому випадку можуть бути два дзеркала, між якими розміщують рубіновий стержень. Одне із дзеркал є напівпрозорим. Усі ті фотони, які зародились і рухаються в напрямку осі лазера багаторазово відбиваються від дзеркал і в певний момент часу (кожні 10^{-3} с) разом із черговою лавиною вимушених фотонів при переході $W_2 - W_0$, випромінюються через напівпрозоре дзеркало у вигляді лазерного імпульсу. Потужність такого випромінювання в імпульсі може досягати $10^6 \dots 10^9$ Вт, а густина потоку світлової енергії ($10^4 \dots 10^7$) кВт/м².

Першим газовим лазером безперервної дії став гелій-неоновий лазер, який було створено в 1961 р. В гелій-неоновому лазері накачування виконують в два етапи: гелій є носієм енергії збудження, а лазерне випромінювання дає неон. На рис.1.26 показана енергетична схема гелій-неонового лазера.

За рахунок співударів з електронами атоми гелію переходять у збуджений стан W_1 . При зіткненнях збуджених атомів гелію з атомами неону останні також збуджуються і переходять на один із верхніх рівнів неону, розташованих поблизу відповідних збуджених рівнів гелію. Перехід атомів неону з цього рівня на один із нижчих рівнів W_2 супроводиться випромінюванням лазера. Час збудженого стану He W_1 становить близько 10^{-7} с, час збудженого стану Ne W_1 приблизно 10^{-3} с. Різниця в часі дає можливість до певної міри концентрувати світлову енергію. Довжина хвилі гелій-неонового лазера становить $6328 \text{ \AA}$.

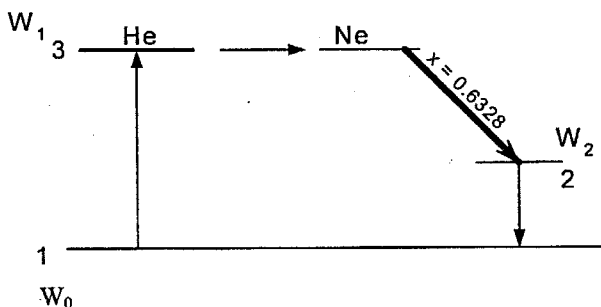


Рис.1.26

Основні властивості лазерного випромінювання:

- Високі часова і просторова когерентності. Час когерентності біля 10^{-3} с, а довжина когерентності - 10^5 м.
- Висока монохроматичність ($\Delta\lambda=10^{-11}$ м).
- Велика потужність випромінювання (до 10^9 Вт).
- Мала кутова дисперсія в променях.

У більшості відомих на сьогодні лазерів ККД не перевищує 1%. Однак є лазери на основі неодиму з ККД біля 75% і потужний CO_2 -лазер з ККД до 30%.

Лазери знайшли широке використання у різних галузях науки й техніки.

Серед прикладів використання лазерів слід відмітити такі:

- обробка металів, мікро зварювання, обробка алмазних виробів;
- безкровний лазерний скальпель на основі CO_2 -лазера в медицині;
- створення високотемпературної плазми, можливість термоядерного синтезу в майбутньому;
- різноманітна вимірювальна техніка, лазерні інтерферометри;
- створення і відтворення голограм;
- створення сучасних засобів зв'язку і т.д.

Розділ 2. Елементи статистики

Лекція 1. Основні статистичні поняття

2.1.1. Статистичний і термодинамічний методи вивчення макроскопічних систем.

2.1.2. Імовірність. Середні значення фізичних величин. Функція розподілу.

2.1.3. Фазовий простір. Комірка фазового простору. Число станів у просторі імпульсів. Густина станів для вільної частинки.

2.1.1. Статистичний і термодинамічний методи вивчення макроскопічних систем

Молекулярна фізика вивчає явища, які є результатом сукупної дії величезної кількості частинок. Явища, в яких бере участь велика кількість частинок, підпорядковуються статистичним закономірностям. Статистика використовує середні значення фізичних величин, які визначають поведінку і властивості кожної окремої молекули. Введення середніх значень фізичних величин обумовлене не лише тим, що неможливо стежити за рухом кожної окремої молекули, а й тим, що сукупність великої кількості молекул має нові властивості, які не властиві кожній окремій молекулі.

Вивчення властивостей макроскопічних систем в стані термодинамічної рівноваги відноситься до термодинамічних методів. У цьому випадку мікропроцеси в великих молекулярних системах не розглядаються. Термодинаміка опирається на два начала – фундаментальні закони, які одержані шляхом узагальнення великої кількості експериментальних фактів. Термодинаміка використовує такі поняття як тиск, об'єм, температура, кількість теплоти, внутрішня енергія та інші.

Обидва методи статистичний і термодинамічний мають право на існування і доповнюють один одного.

Існує певний якісний і кількісний зв'язок між властивостями сукупності молекул і середніми значеннями їх фізичних властивостей, які характеризують поведінку та властивості кожної окремої молекули. Так температура газу пов'язана з середніми значеннями кінетичної енергії молекул. Для встановлення такого зв'язку немає потреби точно знати положення або швидкість кожної окремої молекули, а достатньо знати їх найбільш імовірні значення.

Категорії імовірності відіграють значну роль і тісно пов'язані з пізнанням внутрішніх властивостей і розкриттям внутрішньої структури молекулярних об'єктів. Вивчення властивостей та аналіз фізичних систем неодмінно пов'язано з введенням імовірностей і застосуванням

імовірнісних методів. Тому статичні закономірності є об'єктивною необхідністю вивчення різноманітних молекулярних систем.

2.1.2. Імовірність. Середні значення фізичних величин. Функція розподілу

Виникнення тих чи інших випадкових подій характеризується їх імовірністю. Імовірність W_i того, що при вимірюванні фізична величина x має певні значення x_i , визначається границею відношення числа виникнення певних значень x_i до загального числа N всіх вимірювань, при умові, що число таких вимірювань зростає до нескінченності

$$W_i = \lim \frac{N_i}{N}, \quad (2.1.1)$$

де N_i – число виникнення певних значень x_i ; N – загальне число всіх вимірювань, серед яких може з'явитись певне, очікуване значення.

Знаючи імовірності виникнення різних результатів вимірювання, можна знайти середнє значення даної фізичної величини. Якщо фізична величина x може мати набір певних значень $x_1, x_2, x_3, \dots, x_i$ (дискретний спектр), то

$$\bar{x} = \frac{\sum N_i x_i}{N} = \sum W_i x_i, \quad (2.1.2)$$

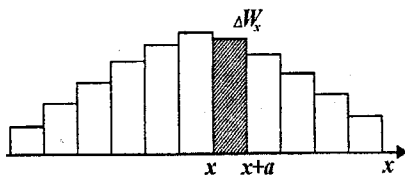
Поділимо систему значень величини x на інтервали однакової ширини a , де a – порівняно мала величина. В цьому випадку будуть одержані інтервали значень величини x , як $0 < x < a$, $a < x < 2a$, $2a < x < 3a$, тощо. Нехай імовірність того, що результати вимірювання деякої фізичної величини x виявляться в інтервалі $0 < x < a$ дорівнює ΔW_1 ; в інтервалі $a < x < 2a$ – ΔW_2 ; в інтервалі $2a < x < 3a$ – ΔW_3 , тощо. Побудуємо гістограму одержаних імовірностей $\Delta W_1, \Delta W_2, \Delta W_3, \dots, \Delta W_n$ вздовж осі значень x (рис. 2.1).

Площа заштрихованої частини на рис. 2.1а відповідає імовірності ΔW_x попадання числа вимірювань величини x в інтервал від x до $x+a$. Вся площа гістограми відповідає одиниці. Чим менша ширина a , тим точніше визначається розподіл імовірностей вимірювання величини x . У випадку, коли $a \rightarrow 0$, ступінчата лінія гістограми перетворюється на гладеньку криву, яку називають функцією розподілу імовірностей і позначають $f(x)$ (рис. 2.1 б). В цьому випадку заштрихована смужка відповідає імовірності того, що результати вимірювань виявляться в межах від x до $x+dx$, тобто

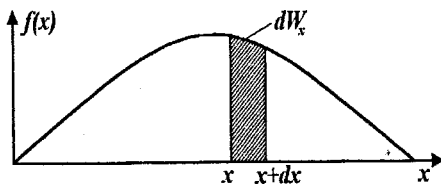
$$dW_x = f(x)dx, \quad (2.1.3)$$

де $f(x)$ – функція розподілу імовірностей вимірювання деякої фізичної величини x в межах значень цієї величини, тобто

$$f(x) = \frac{dN_i}{N \cdot dx} \quad (2.1.4)$$



a)



б)

Рис. 2.1 а, б

Площа, обмежена функцією розподілу $f(x)$, подібно до площі гістограми, також нормована на одиницю, тобто

$$\int_0^{\infty} f(x) dx = 1. \quad (2.1.5)$$

Слід мати на увазі, що величиною x можуть бути будь-які фізичні величини, наприклад, швидкості газових молекул, значення кінетичних енергій молекул, імпульсів молекул, тощо. Тому середнє значення довільної величини x можна отримати, якщо відома її функція розподілу, тобто

$$\bar{x} = \int x f(x) dx. \quad (2.1.6)$$

Аналогічно знаходять середнє значення довільної функціональної залежності $\varphi(x)$, якщо відома функція її розподілу $f(x)$, тобто

$$\bar{\varphi}(x) = \int \varphi(x) f(x) dx \quad (2.1.7)$$

2.1.3. Фазовий простір. Комірка фазового простору. Число станів у просторі імпульсів. Густина станів для вільної частинки

Фазовим простором окремого мікростану називають сукупність узагальнених координат і проєкцій узагальнених імпульсів на ці координати. Якщо частинки системи розглядати як матеріальні точки, то розмірність фазового простору одного мікростану дорівнює 6, тобто визначається числом трьох координат x, y, z і трьох проєкцій імпульсів p_x, p_y, p_z . В цьому випадку $\vec{x} \perp \vec{y} \perp \vec{z} \perp \vec{p}_x \perp \vec{p}_y \perp \vec{p}_z$, тобто вектори всіх цих параметрів взаємно перпендикулярні. Для системи із N частинок розмірність фазового простору визначається числом $6N$.

Фазовий простір, який відповідає мікростану частинки в одновимірному випадку можна зобразити точкою M (рис. 2.2).

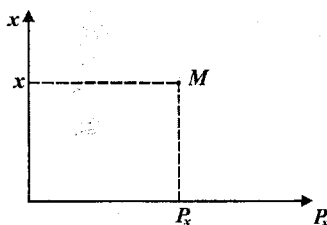


Рис. 2.2

Фазовий простір квантової частинки в одновимірному випадку з урахуванням хвильових властивостей можна зобразити площинкою, сторони якої відповідають невизначеностям Δx і Δp_x (рис. 2.3).

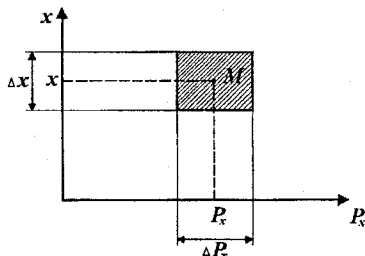


Рис. 2.3

Найменша частина фазового простору, яка відповідає одному мікростану, називається елементарною коміркою фазового простору. В

тривимірному випадку елементарна комірка фазового простору має вигляд шестивимірного паралелепіпеда, об'єм якого з урахуванням співвідношень невизначеностей $\Delta x \Delta p_x \geq h$, $\Delta y \Delta p_y \geq h$, $\Delta z \Delta p_z \geq h$, дорівнює

$$\Omega = \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta p_x \cdot \Delta p_y \cdot \Delta p_z = h^3, \quad (2.1.8)$$

де $\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z = dV$ – об'єм простору, в межах якого перебуває частинка; $\Delta p_x \cdot \Delta p_y \cdot \Delta p_z = dV_p$ – об'єм фазового простору в просторі імпульсів.

В загальному випадку фазовий простір одного мікростану має об'єм $dV \cdot dV_p = h^3$. Однак в одному мікростані може перебувати кілька квантових частинок. Їх число визначається спіном, тобто в одному мікростані може перебувати $2s+1$ частинка (s – спин частинки).

Об'єм фазового простору одного квантового стану менший в $2s+1$ рази від об'єму комірки фазового простору

$$dV \cdot dV_p = \frac{h^3}{2s+1}, \quad (2.1.9)$$

де s – спин квантової частинки.

В залежності від спіну квантової частинки в одній елементарній комірці фазового простору одночасно можуть перебувати два електрони ($s=1/2$), або три дейтрони ($s=1$), або один фотон ($s=0$).

Відомо, що більшість властивостей твердих тіл визначається станом валентних електронів і їх розподілом за енергіями. Розглянемо деяку енергетичну зону валентних електронів. Кількість електронів $dN(E)$, енергія яких перебуває в межах від довільного значення E до $E+dE$ прямо пропорційна кількості квантових станів $d\Gamma$, які відповідають даному інтервалу енергій

$$dN(E) = f(E)d\Gamma, \quad (2.1.10)$$

де $f(E)$ – функція розподілу, яка відповідає імовірності заповнення відповідних квантових станів частинками.

В свою чергу кількість квантових станів $d\Gamma$ (рис 2.4) пропорційна інтервалу енергій dE , тобто

$$d\Gamma = g(E)dE, \quad (2.1.11)$$

де $g(E)$ – густина квантових станів, яка визначає число квантових станів на одиничний інтервал енергії.

В цьому випадку з урахуванням (2.1.10) і (2.1.11) одержуємо:

$$dN(E) = f(E) \cdot g(E) \cdot dE \quad (2.1.12)$$

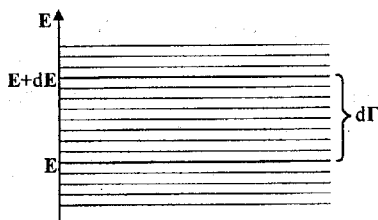


Рис 2.4

Для визначення числа електронів у виділеній частині енергетичної зони від E до $E+dE$ слід знати функцію розподілу $f(E)$ і густину квантових станів в цій частині енергетичної зони $g(E)$. З функцією розподілу квантових станів $f(E)$ ознайомимось трохи пізніше.

Густина квантових станів $g(E)$ в загальному вигляді поки не знайдена. Однак для тієї частини енергетичної зони, для частинок якої відомі прості залежності між їх імпульсами й енергіями, густину квантових станів $g(E)$ знаходять із співвідношення (2.1.11)

$$g(E) = \frac{d\Gamma}{dE}. \quad (2.1.13)$$

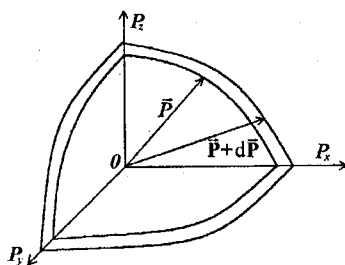


Рис. 2.5

Число квантових станів $d\Gamma$ можна знайти, скориставшись простором імпульсів (рис. 2.5), в якому роль радіуса вектора відіграє вектор імпульсу $\vec{p}$. Якщо в такому просторі виділити сферичну поверхню радіусом $|\vec{p}|$ з центром в точці O , то ця поверхня стане геометричним місцем частинок з енергіями E .

Всі квантові стани з енергіями від E до $E+dE$ перебуватимуть у тонкому сферичному шарі товщиною dP . Для одержання числа квантових

станів $d\Gamma$ слід розділити об'єм виділеного сферичного шару в просторі імпульсів $4\pi p^2 dp$ на об'єм одного квантового стану в просторі імпульсів dV_p (2.1.9), тобто

$$d\Gamma = \frac{2s+1}{h^3} 4\pi p^2 dV dp. \quad (2.1.14)$$

Густина квантових станів у цьому випадку буде дорівнювати:

$$g(E) = \frac{2s+1}{h^3} 4\pi p^2 dV \frac{dp}{dE}, \quad (2.1.15)$$

де s – спин частинки; p – імпульс частинки; dV – об'єм простору, в якому перебуває частинка; $\frac{dp}{dE}$ – проста залежність імпульсу частинок від їх енергії.

Приклади:

а). Густина квантових станів електронного газу в металі.

Для металу $s = \frac{1}{2}$ і $p^2 = 2mE$, тому:

$$g(E) = \frac{2}{h^3} 4\pi 2mE \cdot dV \cdot \frac{1}{2} \sqrt{2m} \cdot E^{-\frac{1}{2}} = \frac{4\pi (2m)^{\frac{3}{2}} \cdot dV}{h^3} \cdot E^{\frac{1}{2}}.$$

б). Густина квантових станів фотонного газу.

Для фотонів $s=0$ і $p = \frac{E}{c}$, де c – швидкість світла, тому:

$$g(E) = \frac{1}{h^3} \cdot 4\pi \cdot \frac{E^2}{c^2} \cdot dV \cdot \frac{1}{c} = \frac{4\pi \cdot dV \cdot E^2}{h^3 c^3}.$$

Лекція 2. Класичні розподіли

2.2.1. Розподіл Максвелла — Больцмана та його аналіз.

2.2.2. Розподіли Больцмана. Барометрична формула.

2.2.3. Розподіл Максвелла молекул за швидкостями. Найбільш імовірна швидкість молекул. Середня і середньоквадратична швидкості газових молекул.

2.2.1. Розподіл Максвелла — Больцмана та його аналіз

Класичний розподіл Максвелла — Больцмана можна одержати скориставшись квантовим розподілом Фермі — Дірака і густиною станів. Запишемо ці вирази :

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1}, \quad (2.2.1)$$

де $f(E)$ — імовірність заповнення квантових станів частинками; E — повна енергія частинок; μ — хімічний потенціал;

$$g(E) = \frac{(2s+1)}{h^3} \cdot 4\pi p^2 dV \frac{dp}{dE}, \quad (2.2.2)$$

де $g(E)$ — густина станів в енергетичній зоні; s — спин мікро-частинки; p — імпульс мікрочастинок; dV — об'єм мікростану в просторі координат; $\frac{dp}{dE}$ — похідна імпульсу за енергією; h — стала Планка.

Якщо $T \gg 0$, то $e^{\frac{E-\mu}{kT}} \gg 1$. В цьому випадку формула (2.2.1) переписується так:

$$f(E) = e^{\frac{\mu-E}{kT}} = e^{\frac{\mu}{kT}} \cdot e^{-\frac{E}{kT}}. \quad (2.2.3)$$

Повну енергію E в цьому випадку виразимо через кінетичну енергію ε і потенціальну енергію U , тобто

$$E = \varepsilon + U. \quad (2.2.4)$$

З урахуванням (2.2.4) вираз (2.2.3) матиме вигляд

$$f(E) = e^{\frac{\mu}{kT}} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \cdot e^{\frac{U}{kT}}. \quad (2.2.5)$$

Знайдемо число частинок в системі, скориставшись таким співвідношенням

$$dN_i = A \cdot g(E) \cdot f(E) dE, \quad (2.2.6)$$

де A – деяка константа; $g(E)$ – густина станів в енергетичній зоні; $f(E)$ – імовірність заповнення цих станів мікрочастинки; dE – ширина енергетичного інтервалу.

Підставимо в (2.2.6) значення $g(E)$ і $f(E)$, одержимо

$$dN_i = A_1 \cdot e^{\frac{\mu}{kT}} \cdot e^{-\frac{U}{kT}} dV \cdot A_2 \cdot \frac{4\pi p^2 (2S+1)}{h^3} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} dp, \quad (2.2.7)$$

де враховано, що $A_1 \cdot A_2 = A$.

З правого боку виразу (2.2.7) чітко спостерігається поділ на дві частини, одна з яких залежить лише від потенціальної енергії частинок системи, а друга лише від кінетичної енергії. Вираз (2.2.7) називають класичним розподілом Максвелла — Больцмана.

2.2.2. Розподіл Больцмана. Барометрична формула

Ліву частину рівності (2.2.7) за аналогією з правою частиною запишемо так:

$$dN_i = dN(u) \cdot dN(\varepsilon), \quad (2.2.8)$$

де $dN(u)$ – число частинок системи, енергія яких є лише потенціальною енергією; $dN(\varepsilon)$ – число частинок системи енергія яких є лише кінетичною.

Це дає право поділити рівність (2.2.7) на дві частини, а саме:

$$dN(u) = A_1 \cdot e^{\frac{\mu}{kT}} \cdot e^{-\frac{u}{kT}} dV, \quad (2.2.9)$$

і

$$dN(\varepsilon) = A_2 \cdot \frac{4\pi p^2 (2s+1)}{h^3} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} dp, \quad (2.2.10)$$

У виразі (2.2.9) $dN(u)$ – означає кількість частинок системи, потенціальна енергія яких змінюється в межах від U до $U + dU$. У виразі (2.2.10) $dN(\varepsilon)$ – визначає кількість частинок, кінетична енергія яких змінюється в межах від ε до $\varepsilon + d\varepsilon$.

Вираз (2.2.9) називають класичним розподілом Больцмана частинок системи за потенціальними енергіями. Вираз (2.2.10) називають класичним розподілом Максвелла частинок за кінетичними енергіями.

Покажемо, що з розподілу Больцмана (2.2.9) легко одержати залежність концентрації частинок в потенціальному полі і барометричну формулу, тобто залежність тиску газової системи від висоти h .

Поділимо ліву і праву частини (2.2.9) на dV , одержимо :

$$\frac{dN(u)}{dV} = A_1 \cdot e^{\frac{\mu}{kT}} \cdot e^{-\frac{u}{kT}}.$$

Величина $\frac{dN(u)}{dV} = n$ — концентрація молекул газової системи. У випадку коли $U = 0$, то $n = n_0$, тобто

$$n_0 = A_1 \cdot e^{\frac{\mu}{kT}}$$

З урахуванням цих позначень розподіл Больцмана матиме вигляд :

$$n = n_0 \cdot e^{-\frac{u}{kT}}. \quad (2.2.11)$$

З молекулярно-кінетичної теорії відомо, що $p = nkT$, а тому і $p_0 = n_0 kT$. Після підстановки n і n_0 з цих формул в (2.2.11) одержимо барометричну формулу, залежність тиску газової системи від висоти у потенціальному полі

$$p = p_0 \cdot e^{-\frac{mgh}{kT}}, \quad (2.2.12)$$

де p – тиск газу на деякій висоті h ; p_0 – тиск газу на рівні, коли $h = 0$; $mgh = U$ – потенціальна енергія в деякому потенціальному полі.

2.2.3. Розподіл Максвелла молекул за швидкостями.
Найбільш імовірна швидкість молекул. Середня і середньоквадратична швидкості молекул

В розподілі Максвелла частинок за кінетичними енергіями (2.2.10) виразимо p і ε через швидкості газових молекул v , а також визначимо нормувальний коефіцієнт A_2 .

Оскільки $p = mv$, $\epsilon = \frac{mv^2}{2}$ і $dp = mdv$, то

$$dN(v) = A_2 \cdot \frac{4\pi(2s+1)}{h^3} \cdot m^3 \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv. \quad (2.2.13)$$

Проінтегруємо цей вираз в межах зміни $dN(v)$ від 0 до N , а зміни швидкості від 0 до ∞ , одержимо:

$$N = A_2 \frac{4\pi(2s+1)}{h^3} m^3 \int_0^{\infty} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv.$$

Інтеграл $\int_0^{\infty} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \cdot \left(\frac{2kT}{m}\right)^{3/2}$, тому

$$N = A_2 \frac{4\pi(2s+1)}{h^3} m^3 \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{3/2}. \quad (2.2.14)$$

З цього виразу визначимо нормувальний коефіцієнт A_2 , тобто

$$A_2 = \frac{4Nh^3}{4\pi(2s+1)m^3 \sqrt{\pi} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{3/2}}.$$

Підставимо значення цього коефіцієнта в (2.2.13), одержимо

$$dN(v) = \frac{N \cdot h^3 \cdot 4}{4\pi(2s+1)m^3 \sqrt{\pi} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{3/2}} \cdot \frac{4\pi(2s+1)}{h^3} \cdot m^3 \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv, \quad (2.2.15)$$

Після відповідного скорочення та незначного перетворення одержимо розподіл Максвелла молекул за швидкостями

$$dN(v) = 4\pi N \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv. \quad (2.2.16)$$

Фізично розподіл Максвелла визначає частку молекул $dN(v)$ від загального числа молекул N швидкості яких перебувають в межах значень від v до $v+dv$. Графічно розподіл Максвелла газових молекул за швидкостями має вигляд, показаний на рис.2.6.

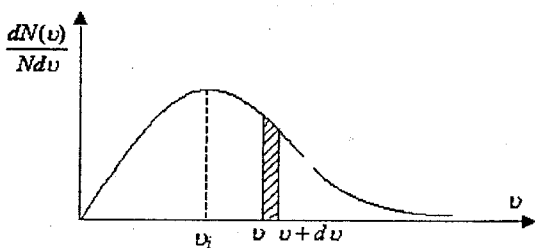


Рис. 2.6

Залежність $\frac{dN(v)}{Ndv} = F(v)$ носить назву функції розподілу Максвелла.

Власне на рис. 2.6 показаний графік залежності функції розподілу Максвелла від швидкості газових молекул, тобто $F(v) = f(v)$.

Заштрихована частина під розподілом Максвелла визначає величину імовірності числа частинок системи, швидкості яких перебувають у межах від v до $v+dv$. Зрозуміло, що вся площа під розподілом Максвелла відповідає імовірності, рівній одиниці.

Дослідимо функцію розподілу Максвелла на максимум. Для цього похідну функції Максвелла за швидкостями прирівняємо до нуля

$$F(v)' = 0; \quad \text{або} \quad \left[v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \right]' = 0, \quad \text{звідки}$$

$$2v \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} - v^2 \cdot \frac{m \cdot 2v}{2kT} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} = 0.$$

Після скорочення одержуємо найбільш імовірну швидкість

$$v_i = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (2.2.17)$$

Швидкість (2.2.17) означає, що більшість молекул газової системи мають саме таку швидкість. На рис 2.6 ця швидкість характеризує пік розподілу.

Для визначення середньої швидкості газових молекул слід скористатися формулою (2.1.6). Середня швидкість газівих молекул у відповідності з цією формулою буде дорівнювати

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v \cdot F(v) dv,$$

або

$$\bar{v} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot \int_0^{\infty} v^3 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv. \quad \text{Але} \quad \left| \int_0^{\infty} x^3 \cdot e^{-a \cdot x^2} dx = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{m}{2kT} \right)^{-2}; \right.$$

Після відповідних перетворень одержимо середню швидкість молекул:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{m\pi}}. \quad (2.2.18)$$

Для знаходження середньоквадратичної швидкості виконаємо розрахунок аналогічно формулі (2.1.7)

$$\bar{v}^2 = \int_0^{\infty} v^2 \cdot F(v) dv,$$

або

$$\bar{v}^2 = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot \int_0^{\infty} v^4 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv. \quad \text{Але} \quad \left| \int_0^{\infty} x^4 \cdot e^{-a \cdot x^2} dx = \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \cdot \left(\frac{m}{2kT} \right)^{5/2}. \right.$$

тому

$$\bar{v}^2 = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{5/2} = \frac{3kT}{m}.$$

Середньоквадратична швидкість молекул газової системи буде дорівнювати

$$\bar{v}_{\text{KB}} = \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (2.2.19)$$

З цих міркувань можна зробити висновок, що будь-яку газову систему можна характеризувати трьома різними значеннями швидкостей молекул:

- найбільш імовірна швидкість молекул

$$v_i = \sqrt{\frac{2kT}{m}};$$

- середня швидкість молекул

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{m\pi}};$$

- середньоквадратична швидкість молекул

$$\bar{v}_{kv} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}.$$

Домножимо чисельник і знаменник правої частини кожної із формул швидкостей газових молекул на число Авогадро N_a . З урахуванням того, що $N_a \cdot k = R$ і $N_a \cdot m = \mu$, одержимо:

$$v_i = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}};$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}};$$

$$\bar{v}_{kv} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}},$$

де m — маса однієї молекули; k — стала Больцмана; T — абсолютна температура; R — газова стала; μ — молярна маса газу.

Лекція 3. Молекулярна фізика й термодинаміка

2.3.1. Молекулярно-кінетична теорія. Основні положення МКТ.

2.3.2. Основне рівняння МКТ газів. Температура.

2.3.1. Молекулярно-кінетична теорія. Основні положення МКТ

Молекулярно-кінетичною теорією називають вчення про будову й властивості речовини на основі уявлень про існування атомів і молекул як найменших частинок хімічної речовини.

В основі молекулярно-кінетичної теорії лежать три основних положення:

- Усі речовини – тверді, рідкі й газоподібні – утворені з дрібних частинок – молекул, які самі складаються з атомів;
- Молекули й атоми є електрично-нейтральними частинками. За певних умов молекули й атоми можуть набувати додатковий електричний заряд і перетворюватися в позитивні або негативні іони;
- Атоми й молекули перебувають у безупинному хаотичному русі.

Частинки взаємодіють між собою із силами, що мають електромагнітну природу. Гравітаційними взаємодіями між частинками в цьому випадку нехтують.

Найбільш яскравим експериментальним підтвердженням молекулярно-кінетичної теорії про безладний хаотичний рух атомів і молекул є броунівський рух. Це тепловий рух дрібних мікроскопічних частинок, завислих у рідині або газі. Броунівський рух був відкритий англійським ботаніком Броуном. Броунівські частинки рухаються під впливом безладних хаотичних ударів молекул. Через хаотичний тепловий рух молекул ці удари ніколи не врівноважуються. У результаті такого руху швидкість броунівської частинки безладно змінюється як за модулем так і за напрямком, а її траєкторія має складну зигзагоподібну будову (рис. 2.7).

Теорія броунівського руху була запропонована Ейнштейном і експериментально підтверджена в дослідженнях французького фізика Перрена.

Сили взаємодії молекул залежать від відстані між ними. Молекули є складними просторовими структурами, які містять як позитивні, так і негативні заряди. Якщо відстані між молекулами досить великі, то у їх взаємодіях переважають сили міжмолекулярного притягування. На малих відстанях переважаючими є сили відштовхування. Залежності результуючої сили F і потенціальної енергії E_p взаємодії між молекулами, від відстані між їх центрами, якісно зображені на рис. 2.8.

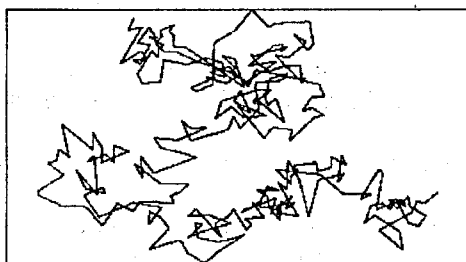


Рис. 2.7

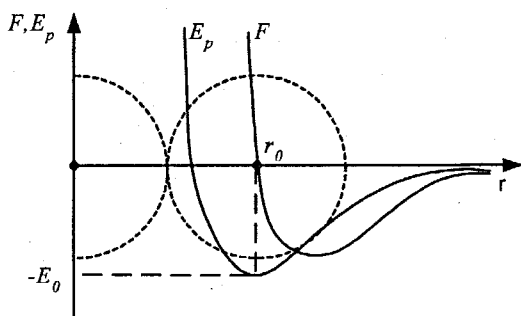


Рис. 2.8

На деякій відстані $r=r_0$ сили взаємодії врівноважуються. Цю відстань умовно можна прийняти за діаметр молекули. Потенціальна енергія взаємодії при $r=r_0$ мінімальна. Щоб віддалити дві молекули з відстані r_0 за межі дії молекулярних сил, потрібно надати їм додаткову енергію E_0 . Величина енергії E_0 називається глибиною потенціальної ями або енергією зв'язку.

Молекули мають надзвичайно малі розміри. Так діаметри одноатомних молекул не перевищують 10^{-10} м. Складні багатоатомні молекули можуть мати розміри у сотні й тисячі разів більші.

Безладний хаотичний рух молекул називається тепловим рухом. Кінетична енергія теплового руху зростає із зростанням температури. При низьких температурах середня кінетична енергія молекул може виявитися меншою глибини потенціальної ями E_0 . У цьому випадку молекули конденсуються у рідку або тверду речовину; при цьому середня відстань між ними наближається до r_0 .

При підвищенні температури середня кінетична енергія перевищить

E_0 , і молекули, розлітаючись, утворюють газоподібну речовину.

У твердих тілах молекули здійснюють безладні коливання біля фіксованих центрів (положень рівноваги). Ці центри можуть бути розташовані в просторі довільно (аморфні тіла), або утворювати упорядковані об'ємні структури (кристалічні тіла).

У рідинах молекули мають значну схильність до теплового руху. Вони не прив'язані до певних центрів і мають можливість переміщуватися по всьому об'єму рідини. Цим пояснюється текучість рідин. Молекули рідини, які розташовані поряд, можуть утворювати тимчасові упорядковані структури по кілька молекул у кожній. Це явище називається ближнім порядком, на відміну від далекого порядку, характерного для кристалічних тіл.

У газах відстані між молекулами значно більші за їх розміри. Сили міжмолекулярних взаємодій на таких відстанях дуже малі. Кожна молекула в цих умовах рухається уздовж прямої лінії до чергового зіткнення з іншою молекулою, або із стінкою посудини. Середня відстань вільного пробігу між молекулами повітря при нормальних умовах близька до 10^{-8} м, тобто в десятки разів перевищує розміри молекул. Слабка взаємодія між молекулами в газах є доказом здатності газів розширюватися й заповнювати весь об'єм посудини. У граничному випадку, коли взаємодії між молекулами наближаються до нуля, ми приходимо до поняття про ідеальний газ.

У молекулярно-кінетичній теорії кількість речовини прийнято вважати пропорційною числу частинок. Одиницею кількості речовини є моль.

Кількість речовини ν визначається відношенням числа N частинок (молекул) речовини до сталої Авогадро N_A :

$$\nu = \frac{N}{N_A}. \quad (2.3.1)$$

Масу одного моля речовини прийнято називати молярною масою μ . Молярна маса дорівнює добутку маси m_0 однієї молекули даної речовини помноженої на сталу Авогадро:

$$\mu = N_A \cdot m_0. \quad (2.3.2)$$

2.3.2. Основне рівняння молекулярно-кінетичної теорії газів. Температура

Найпростішою моделлю молекулярно-кінетичної теорії є модель ідеального газу. У кінетичній моделі ідеального газу молекули уявляються

як ідеально пружні кульки, які взаємодіють між собою і зі стінками посудини тільки під час пружних зіткнень. Модель ідеального газу досить добре пояснює поведінку реальних газів у широкому діапазоні тисків і температур. Завдання молекулярно-кінетичної теорії полягає в тому, щоб виявити зв'язок між мікроскопічними параметрами (маса, швидкість, кінетична енергія молекул) і макроскопічними параметрами (тиск, об'єм газу, температура).

У результаті зіткнень молекул між собою і зі стінками посудини, їх швидкості можуть змінюватися як за величиною так і за напрямком. У проміжках між послідовними зіткненнями молекули рухаються рівномірно й прямолінійно. У моделі ідеального газу передбачається, що всі зіткнення молекул є пружними, а тому пояснюються класичними законами механіки Ньютона.

Використовуючи модель ідеального газу, знайдемо тиск газу на стінки посудини. У процесі взаємодії молекул зі стінкою виникають сили, які підпорядковуються 3-му закону Ньютона. Проекція швидкості молекули v_x , перпендикулярна до стінки і при взаємодії з стінкою змінює свій знак на протилежний, в той час як проекція швидкості v_y , паралельна до стінки і залишається незмінною (рис. 2.9).

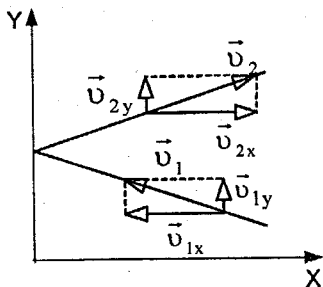


Рис. 2.9

У цьому випадку зміна імпульсу молекули буде дорівнює $2m_0v_x$, де m_0 – маса молекули.

Виділимо на стінці в напрямку осі x деяку площадку S (рис. 2.10). За час dt із цією площадкою зіткнуться всі молекули, які мають проекцію швидкості v_x , спрямовану вбік стінки і перебувають у циліндрі із площею основи S і висотою $v_x dt$.

Якщо концентрація молекул дорівнює n , то їх число в об'ємі виділеного циліндра буде дорівнювати $nSv_x dt$. Але з цього числа молекул лише половина рухається вбік стінки, а інша половина рухається у протилежному напрямку і зі стінкою не стикається. Отже, число зіткнень

молекул із площадкою S за час dt буде дорівнювати $\frac{1}{2} n S v_x dt$.

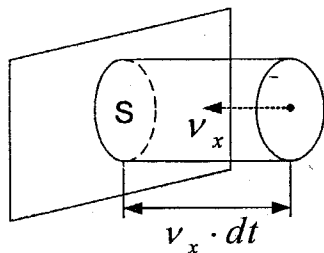


Рис. 2.10

Оскільки кожна молекула при зіткненні зі стінкою змінює свій імпульс на величину $2m_0 v_x$, то повна зміна імпульсу всіх молекул, які стикаються протягом часу dt з площадкою S , дорівнює $nm_0 v_x^2 S dt$. За законами механіки ця зміна імпульсу всіх молекул, що стикаються зі стінкою, відбувається під дією імпульсу сили Fdt , де F — деяка середня сила, яка діє на молекули з боку стінки в межах площадки S . Але за 3-м законом Ньютона така ж за модулем сила діє з боку молекул на площадку S . Тому можна записати:

$$Fdt = nm_0 v_x^2 S dt. \quad (2.3.3)$$

Поділивши обидві частини на Sdt , одержимо:

$$p = \frac{F}{S} = nm_0 v_x^2, \quad (2.3.4)$$

де p — тиск газу на стінку посудини.

У цьому висновку передбачається, що всі n молекул, які містяться в одиниці об'єму газу, мають однакові проекції швидкостей на вісь x . Насправді це не так.

У результаті численних зіткнень молекул газу між собою і зі стінками в посудині, що містить велике число молекул, установлюється деякий статистичний їх розподіл за швидкостями. При цьому всі напрямки векторів швидкостей молекул виявляються рівноправними (мають однакову імовірність), а модулі швидкостей і їх проекції на координатні осі підпорядковуються статистичним закономірностям.

Розподіл молекул газу за модулями швидкостей називається розподілом Максвелла. Максвелл вивів закон розподілу молекул газу за швидкостями, виходячи з основних положень молекулярно-кінетичної

теорії. Характерними параметрами розподілу Максвелла є найбільш імовірна швидкість v_i , що відповідає максимуму кривої розподілу

$$v_i = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}, \text{ і середньоквадратична швидкість } v_{\text{ср}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}.$$

З ростом температури максимум кривої розподілу зміщується у бік великих швидкостей, при цьому v_i і $v_{\text{ср}}$ збільшуються.

Щоб уточнити формулу для тиску газу на стінку посудини, маємо припустити, що всі молекули, які містяться в одиниці об'єму, поділені на групи, які містять n_1, n_2, n_3 і т.д. молекул із проекціями швидкостей v_{x1}, v_{x2}, v_{x3} і т.д. відповідно. При цьому $\sum_i n_i = n$. Кожна група молекул вносить

свій внесок $n_i m_0 v_x^2$ у тиск газу на стінку посудини. В результаті зіткнень із стінкою молекул з різними значеннями проекцій v_{xi} швидкостей виникає сумарний тиск

$$p = m_0 \sum_i n_i v_{xi}^2. \quad (2.3.5)$$

Алгебраїчна сума, яка входить у цей вираз — це сума квадратів проекцій v_x усіх n молекул в одиничному об'єму газу. Якщо цю суму поділити на n , то одержимо середнє значення квадрата проекції v_x швидкості молекул $\bar{v}_x^2$.

Тепер формулу для тиску газу можна записати у вигляді:

$$p = n m_0 \bar{v}_x^2. \quad (2.3.6)$$

Оскільки усі напрямки для векторів швидкостей молекул мають однакову імовірність, то середні значення квадратів їх проекцій на координатні осі рівні між собою:

$$\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2 = \frac{1}{3} \bar{v}_0^2. \quad (2.3.7)$$

Остання рівність випливає з формули

$$v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2. \quad (2.3.8)$$

Формула для середнього тиску газу на стінку посудини запишеться у вигляді:

$$p = \bar{p} = \frac{1}{3} n m_0 \bar{v}^2 = \frac{2}{3} n \frac{m_0 \bar{v}^2}{2} = \frac{2}{3} n \bar{E}_k. \quad (2.3.9)$$

Це рівняння встановлює зв'язок між тиском p ідеального газу, масою молекули m_0 , концентрацією молекул n , середнім значенням квадрата швидкості $\bar{v}^2$ і середньою кінетичною енергією $\bar{E}_k$ поступального руху молекул. Його називають *основним рівнянням молекулярно-кінетичної теорії газів*.

Таким чином, тиск газу на стінку посудини дорівнює двом третинам середньої кінетичної енергії поступального руху всіх молекул, які містяться в одиниці об'єму.

В основне рівняння молекулярно-кінетичної теорії газів входить добуток концентрації молекул n на середню кінетичну енергію $\bar{E}_k$ поступального руху. Якщо припустити, що газ знаходиться у посудині при сталому об'ємі V , то $n = \frac{N}{V} = \text{const}$ (N — число молекул у посудині). У

цьому випадку зміна тиску Δp пропорційна зміні $\Delta \bar{E}_k$ середньої кінетичної енергії.

Змінювати середню кінетичну енергію руху молекул у посудині при постійному об'ємі можна за рахунок зміни температури. Поняття температури тісно пов'язане з поняттям теплової рівноваги. Тіла, що знаходяться в контакті одне з одним, можуть обмінюватися енергією. Енергія, передана одним тілом іншому при тепловому контакті, називається кількістю теплоти.

Теплова рівновага — це такий стан системи тіл, які перебувають у тепловому контакті, при якому не відбувається теплопередачі від одного тіла до іншого, і всі макроскопічні параметри тіл залишаються незмінними.

Температура — це фізичний параметр, однаковий для всіх тіл, що знаходяться в тепловій рівновазі.

Для вимірювання температури використовуються фізичні прилади — термометри, у яких про величину температури судять за зміною якого-небудь фізичного параметра. У різних конструкціях термометрів використовуються різноманітні фізичні властивості речовини (наприклад, зміна лінійних розмірів тіл або зміна електричного опору провідників при нагріванні).

За температурною шкалою Цельсія точці плавлення льоду приписується температура 0°C , а точці кипіння води — 100°C . Зміна довжини стовпчика рідини в капілярі термометра на одну соту довжини між оцінками 0°C і 100°C приймається рівною 1°C . У ряді країн світу широко використовується шкала Фаренгейта (T_F), у якій температура замерзаючої води приймається рівною 32°F , а температура кипіння води дорівнює 212°F . Між цими шкалами існує такий зв'язок:

$$T_F = \frac{9}{5} T_C + 32^\circ,$$

або

$$T_C = \frac{5}{9} (T_F - 32^\circ).$$

Англійський фізик Кельвін у 1848 році запропонував використовувати точку нульового тиску газу для побудови нової температурної шкали (шкала Кельвіна). У цій шкалі одиниця вимірювання температури така ж, як і в шкалі Цельсія, але нульова точка переміщена:

$$T_K = T_C + 273,15.$$

У системі СІ одиницю вимірювання температури називають кельвіном і позначають буквою К. Температурна шкала Кельвіна називається абсолютною шкалою температур. Вона є найбільш зручною при побудові різних фізичних теорій.

Немає необхідності прив'язувати шкалу Кельвіна до двох фіксованих точок – точки плавлення льоду й точки кипіння води при нормальному атмосферному тиску, як це прийнято в шкалі Цельсія.

Крім точки нульового тиску газу, що називається абсолютним нулем температури, досить прийняти ще одну фіксовану опорну точку. За таку точку використовується потрібна точка води ($0,01^\circ \text{C}$), у якій у тепловій рівновазі знаходяться всі три фази – лід, вода й пара. За шкалою Кельвіна температура потрібної точки води приймається рівною $273,16 \text{ K}$.

З рівняння Менделєєва – Клапейрона одержуємо:

$$pV = \nu RT; \quad p = \frac{N}{N_A V} RT; \quad p = n \frac{R}{N_A} T; \quad p = nkT.$$

де N – число молекул у посудині; N_A – стала Авогадро; $n = N / V$ – концентрація молекул (тобто число молекул в одиниці об'єму посудини); k – деяка універсальна для всіх газів постійна величина. Її називають сталою Больцмана, на честь видатного австрійського фізика Больцмана, одного з творців молекулярно-кінетичної теорії. Стала Больцмана – одна з фундаментальних фізичних констант. Її чисельне значення в СІ дорівнює:

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}.$$

Порівнюючи співвідношення $p = nkT$ з основним рівнянням молекулярно-кінетичної теорії газів, можна одержати:

$$\bar{E}_k = \frac{3}{2}kT. \quad (2.3.10)$$

Середня кінетична енергія хаотичного руху молекул газу прямо пропорційна абсолютній температурі.

Таким чином, температура є мірою середньої кінетичної енергії поступального руху молекул.

Варто звернути увагу на те, що середня кінетична енергія поступального руху молекули не залежить від її маси. Броунівська частинка, зависла в рідині або газі, має таку ж середню кінетичну енергію, як і окрема молекула, маса якої на багато порядків менша маси броунівської частинки. Цей висновок поширюється і на випадок, коли в посудині перебуває суміш газів, що хімічно не взаємодіють, молекули яких мають різні маси. У стані рівноваги молекули різних газів будуть мати однакові середні кінетичні енергії теплового руху, обумовлені тільки температурою суміші. Тиск суміші газів на стінки посудини буде складатися з парціальних тисків кожного газу, тобто

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots)kT. \quad (2.3.11)$$

У цьому співвідношенні $n_1, n_2, n_3, \dots$ — концентрації молекул різних газів у суміші. Це співвідношення пояснює мовою молекулярно-кінетичної теорії експериментально встановлений на початку XIX сторіччя закон Дальтона: тиск у суміші газів, що хімічно не взаємодіють, дорівнює сумі їх парціальних тисків.

Лекція 4. Термодинаміка

2.4.1. Внутрішня енергія. Кількість теплоти. Робота в термодинаміці.

2.4.2. Перший закон термодинаміки.

2.4.3. Теплоємність ідеального газу.

2.4.4. Теплові двигуни. Термодинамічні цикли. Цикл Карно.

2.4.5. Необоротність теплових процесів. Другий закон термодинаміки. Поняття про ентропію.

2.4.1. Внутрішня енергія. Кількість теплоти. Робота в термодинаміці

Термодинаміка — це наука про теплові явища. На противагу молекулярно-кінетичній теорії, яка ґрунтується на уявленнях про

молекулярну будову речовини, термодинаміка виходить із найбільш загальних закономірностей теплових процесів і властивостей макроскопічних систем. Висновки термодинаміки спираються на сукупність дослідних фактів і не залежать від наших знань про внутрішню будову речовини, хоча в цілому ряді випадків термодинаміка використовує молекулярно-кінетичні моделі для ілюстрації своїх висновків.

Термодинаміка розглядає ізольовані системи тіл, які перебувають у стані термодинамічної рівноваги. Це означає, що в таких системах зупинились всі макроскопічні процеси, які можна виявляти експериментально. Важливою властивістю термодинамічної рівноваги системи є вирівнювання температури всіх її частин.

Якщо термодинамічна система була піддана зовнішньому впливу, то в остаточному підсумку вона перейде в інший рівноважний стан. Такий перехід називається термодинамічним процесом. Якщо процес протікає повільно, то система, в кожен момент часу, буде все ближче наближатись до рівноважного стану. Процеси, які складаються із сукупності рівноважних станів, називаються квазістатичними.

Найважливішим поняттям термодинаміки є внутрішня енергія тіла. Усі макроскопічні тіла мають енергію, акумульовану всередині самих тіл. З точки зору молекулярно-кінетичної теорії внутрішня енергія речовини складається з кінетичної енергії всіх атомів і молекул і потенціальної енергії їх взаємодії. Зокрема, внутрішня енергія ідеального газу дорівнює сумі кінетичних енергій усіх частинок газу, які перебувають у безупинному й безладному тепловому русі. Внутрішня енергія ідеального газу залежить тільки від його температури і не залежить від об'єму.

Молекулярно-кінетична теорія дає можливість одержати формулу для визначення внутрішньої енергії одного моля ідеального одноатомного газу (гелій, неон і ін.), молекули якого перебувають лише у поступальному русі:

$$U = \frac{3}{2} N_A kT = \frac{3}{2} RT. \quad (2.4.1)$$

Оскільки потенціальна енергія взаємодії молекул залежить від відстані між ними, то у загальному випадку внутрішня енергія U тіла залежить поряд із температурою T також і від об'єму V :

$$U = U(V, T). \quad (2.4.2)$$

Таким чином, внутрішня енергія U тіла однозначно визначається макроскопічними параметрами, які характеризують стан тіла. Вона не залежить від того, яким шляхом був реалізований даний стан. Прийнято говорити, що внутрішня енергія є функцією стану.

Внутрішня енергія тіла може змінюватися, якщо зовнішні сили, що діють на тіло, виконують механічну роботу (позитивну або негативну). Наприклад, якщо газ стискають в циліндрі під поршнем, то зовнішні сили виконують над газом деяку позитивну роботу A' . У той же час сили тиску, що діють із боку газу на поршень, виконують роботу $A = -A'$. Якщо об'єм газу змінився на малу величину dV , то газ виконав роботу δA

$$\delta A = pSdx = pdV, \quad (2.4.3)$$

де p – тиск газу, S – площа поршня, dx – переміщення поршня (рис. 2.11).

При розширенні газу виконана робота позитивна, при стисненні – негативна. У загальному випадку при переході з деякого початкового стану (1) у кінцевий стан (2) робота газу визначається формулою:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV.$$

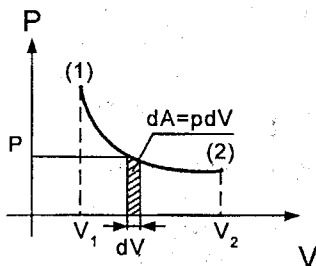


Рис. 2.11

Робота чисельно дорівнює площі під графіком процесу на (p, V) діаграмі. Величина роботи залежить від того, яким шляхом відбувався перехід із початкового стану в кінцевий стан. На рис. 2.12 зображені три різних процеси, що переводять газ із стану (1) у стан (2). В усіх трьох випадках газ виконає різну роботу.

Процеси, зображені на рис. 2.12, можна провести й у зворотному напрямку; тоді робота A змінить знак на протилежний. Процеси такого роду, які можна здійснювати в обох напрямках, називаються оборотними.

На відміну від газу, рідини й тверді тіла мало змінюють свій об'єм, так, що в багатьох випадках роботою, виконаною при розширенні або стисненні рідин або твердих тіл, можна знехтувати. Однак, внутрішня енергія рідких і твердих тіл, також може змінюватися в результаті виконання роботи. При механічній обробці деталей (наприклад, при свердлінні) вони нагріваються. Це означає, що змінюється їх внутрішня

енергія.

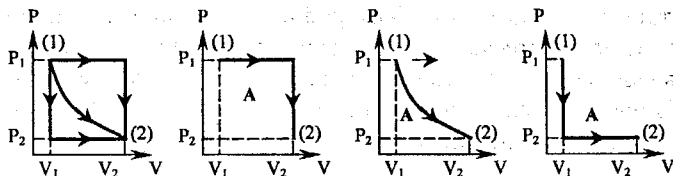


Рис. 2.12

Внутрішня енергія тіла може змінюватися не лише в результаті виконаної роботи, але і внаслідок теплообміну. При тепловому контакті тіл внутрішня енергія одного з них може збільшуватися, а внутрішня енергія іншого – зменшуватися. В цьому випадку говорять про тепловий потік від одного тіла до іншого. Кількістю теплоти Q , отриманої тілом, називають зміну внутрішньої енергії тіла у результаті теплообміну.

Передача енергії від одного тіла іншому у формі тепла може відбуватися тільки при наявності різниці температур між ними.

Тепловий потік завжди спрямований від гарячого тіла до холодного.

Кількість теплоти Q є енергетичною величиною. Кількість теплоти у системі СІ, вимірюється у одиницях механічної роботи – джоулях (Дж).

2.4.2. Перший закон термодинаміки

На рис. 2.13 умовно зображені енергетичні потоки між виділеною термодинамічною системою і навколишніми тілами. Величина $Q > 0$, якщо тепловий потік спрямований у бік термодинамічної системи. Величина $A > 0$, якщо термодинамічна система виконує позитивну роботу над навколишніми тілами.



Рис.2.13

Якщо система обмінюється теплом із навколишніми тілами і виконує роботу (позитивну або негативну), то змінюється стан системи, тобто

змінюються її макроскопічні параметри (температура, тиск, об'єм). Оскільки внутрішня енергія U однозначно визначається макроскопічними параметрами, що характеризують стан системи, то звідси випливає, що процеси теплообміну й виконання роботи супроводжуються зміною ΔU внутрішньої енергії системи.

Перший закон термодинаміки є узагальненням закону збереження й перетворення енергії для термодинамічної системи. Він формулюється так:

Зміна ΔU внутрішньої енергії неізолюваної термодинамічної системи дорівнює різниці між кількістю теплоти Q , переданій системі, і роботою A , виконаною системою над зовнішніми тілами

$$\Delta U = Q - A. \quad (2.4.4)$$

Співвідношення, що виражає перший закон термодинаміки, часто записують в іншій формі:

$$Q = \Delta U + A. \quad (2.4.5)$$

Теплота, отримана системою, йде на зміну її внутрішньої енергії і на виконання роботи системою над зовнішніми тілами.

Перший закон термодинаміки є узагальненням дослідних фактів. Відповідно до цього закону, енергія не може бути створена або знищена; вона передається від однієї системи до іншої і перетворюється з однієї форми в іншу. Важливим наслідком першого закону термодинаміки є твердження про неможливість створення машини, здатної виконувати корисну роботу без споживання енергії ззовні і без яких-небудь змін усередині самої машини. Така гіпотетична машина одержала назву вічного двигуна 1-го роду. Численні спроби побудувати таку машину незмінно закінчувалися провалом. Будь-яка машина може виконувати позитивну роботу A над зовнішніми тілами тільки за рахунок одержання деякої кількості теплоти Q від навколишніх тіл або зменшення ΔU своєї внутрішньої енергії.

Застосуємо перший закон термодинаміки до ізопроцесів у газах. В ізохоричному процесі ($V = \text{const}$) газ роботи не виконує: $A = 0$. Отже,

$$dQ = dU = \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} R dT. \quad (2.4.6)$$

Внутрішня енергія ідеального газу залежить тільки від температури. При ізохорному нагріванні тепло поглинається газом ($Q > 0$), і його внутрішня енергія збільшується. При охолодженні тепло віддається зовнішнім тілам ($Q < 0$).

В ізобаричному процесі ($p = \text{const}$) робота, виконана газом, виражається співвідношенням

$$A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V. \quad (2.4.7)$$

Перший закон термодинаміки для ізобаричного процесу дає:

$$dQ = \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} R dT + p dV. \quad (2.4.8)$$

При ізобаричному розширенні $Q > 0$ – тепло поглинається газом, і газ виконує позитивну роботу. При ізобаричному стисненні $Q < 0$ – тепло віддається зовнішнім тілам. У цьому випадку $A < 0$. Температура газу при ізобаричному стисненні зменшується: $T_2 < T_1$; внутрішня енергія зменшується: $dU < 0$.

В ізотермічному процесі температура газу не змінюється, отже, не змінюється і внутрішня енергія газу: $dU = 0$.

Перший закон термодинаміки для ізотермічного процесу виражається співвідношенням:

$$dQ = dA = p dV. \quad (2.4.9)$$

Кількість теплоти dQ , отриманої газом у процесі ізотермічного розширення, перетворюється у роботу над зовнішніми тілами. При ізотермічному стисненні робота зовнішніх сил, виконана над газом, перетворюється у тепло, яке передається навколишнім тілам.

Поряд з ізохоричним, ізобаричним і ізотермічним процесами в термодинаміці часто розглядаються процеси, які протікають при відсутності теплообміну з навколишніми тілами. Посудина з теплонепроникними стінками має назву адіабатичної оболонки, а процеси розширення або стиснення газу в таких посудинах називаються адіабатичними.

В адіабатичному процесі $dQ = 0$; тому перший закон термодинаміки набуває вигляду:

$$A = -dU, \quad (2.4.10)$$

тобто газ виконує роботу за рахунок зменшення його внутрішньої енергії.

На площині (p, V) процес адіабатичного розширення (або стиснення) газу зображується кривою, яка називається адіабатою. При адіабатичному розширенні газ виконує позитивну роботу ($A > 0$); тому його внутрішня енергія зменшується ($dU < 0$). Це приводить до зниження температури

газу. Унаслідок цього тиск газу при адіабатичному розширенні зменшується швидше, ніж при ізотермічному розширенні (рис. 2.14).

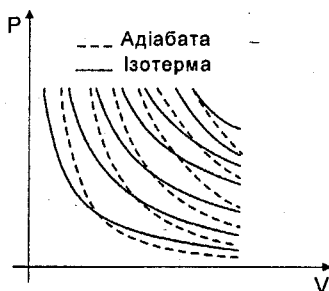


Рис. 2.14

У термодинаміці виводиться рівняння адіабатичного процесу для ідеального газу. У координатах (p, V) це рівняння має вигляд:

$$pV^\gamma = \text{const.} \quad (2.4.11)$$

Це співвідношення називають рівнянням Пуассона. Тут $\gamma = C_p / C_v$ – показник адіабати, C_p і C_v – теплоємності газу в процесах з постійним тиском і з постійним об’ємом. Для одноатомного газу $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i} = 1,67$,

(в цьому випадку $i=3$); для двохатомного газу $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i} = 1,4$, (в цьому випадку $i=5$); для багатоатомного газу $\gamma=1,33$ ($i=6$).

Робота газу в адіабатичному процесі просто виражається через температури T_1 і T_2 початкового й кінцевого станів:

$$A = C_v(T_2 - T_1). \quad (2.4.12)$$

Адіабатичний процес також можна віднести до ізопроцесів. У термодинаміці важливу роль відіграє фізична величина, яка називається ентропією. Зміна ентропії у будь-якому квазістатичному процесі дорівнюєведеному теплу dQ/T , отриманому системою. Оскільки на будь-якій ділянці адіабатичного процесу $dQ=0$, ентропія в цьому процесі залишається незмінною.

Адіабатичний процес (так само, як і інші ізопроцеси) є процесом квазістатичним. Усі проміжні стани газу в цьому процесі близькі до станів термодинамічної рівноваги. Будь-яка точка на адіабаті описує рівноважний стан.

Не всякий процес, проведений в адіабатичній оболонці, тобто без теплообміну з навколишніми тілами, задовольняє цю умову. Прикладом не квазістатичного процесу, у якому проміжні стани не рівноважні, може служити розширення газу в пустоту. На рис. 2.15 зображена тверда адіабатична оболонка, яка складається з двох сполучених посудин, поділених на частини краном K . У початковому стані газ заповнює одну з посудин, а в іншій посудині – вакуум. Після відкриття крану газ розширюється, заповнюючи обидві посудини, і встановлюється новий рівноважний стан. У цьому процесі $Q = 0$, тому що немає теплообміну з навколишніми тілами, і $A = 0$, тому що оболонка не деформується.

З першого закону термодинаміки випливає: $dU = 0$, тобто внутрішня енергія газу залишилася незмінною. Оскільки внутрішня енергія ідеального газу залежить лише від температури, температури газу в початковому й кінцевому станах однакові – точки на площині (p, V) , що зображують ці стани, лежать на одній ізотермі. Усі проміжні стани газу не рівноважні і їх не можна зобразити на діаграмі.

Розширення газу в пустоту – приклад незворотного процесу. Його не можна провести в протилежному напрямку.

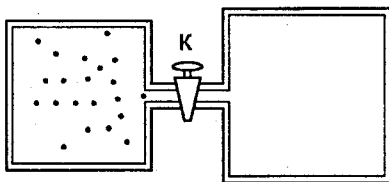


Рис. 2.15

2.4.3. Теплоємність ідеального газу

Якщо в результаті теплообміну тілу передається деяка кількість теплоти, то внутрішня енергія тіла і його температура змінюються. Кількість теплоти Q , необхідна для нагрівання 1 кг речовини на 1 К називають питомою теплоємністю речовини c

$$c = Q / (m \Delta T). \quad (2.4.12)$$

У багатьох випадках зручно використовувати молярну теплоємність газу C

$$C = \mu \cdot c, \quad (2.4.13)$$

де μ – молярна маса речовини.

Визначена в такий спосіб теплоємність не є однозначною

характеристикою речовини. Відповідно до першого закону термодинаміки зміна внутрішньої енергії тіла залежить не тільки від отриманої кількості теплоти, але і від роботи, виконаної тілом. У залежності від умов, при яких здійснювався процес теплопередачі, тіло могло виконувати різну роботу. Тому однакова кількість теплоти, передана тілу, могла викликати різні зміни його внутрішньої енергії і, отже, температури.

Така неоднозначність визначення теплоємності характерна тільки для газоподібної речовини. При нагріванні рідких і твердих тіл їх об'єм практично не змінюється, і робота розширення виявляється рівною нулю. Тому вся кількість теплоти, отримана тілом, йде на зміну його внутрішньої енергії. На відміну від рідин і твердих тіл газ у процесі теплопередачі може сильно змінювати свій об'єм і виконувати роботу. Тому теплоємність газоподібної речовини залежить від характеру термодинамічного процесу. Звичайно, розглядаються два значення теплоємності газів: C_V – молярна теплоємність в ізохоричному процесі ($V = \text{const}$) і C_p – молярна теплоємність в ізобаричному процесі ($p = \text{const}$).

У процесі при постійному об'ємі газ роботи не виконує: $A = 0$. У цьому випадку з першого закону термодинаміки для 1 моля газу одержуємо

$$dQ_V = C_V dT = dU. \quad (2.4.14)$$

Зміна dU внутрішньої енергії газу прямо пропорційна зміні dT його температури.

Для процесу при постійному тиску перший закон термодинаміки дає:

$$dQ_p = dU + p dV = C_V dT + p dV, \quad (2.4.15)$$

де dV – зміна об'єму 1-го моля ідеального газу при зміні його температури на dT . Звідси випливає:

$$C_p = C_V + p \frac{dV}{dT}, \quad (2.4.16)$$

де $dQ_p/dT = C_p$ – теплоємність ідеального газу при сталому тиску; C_V – теплоємність ідеального газу при сталому об'ємі.

Відношення dV/dT може бути знайдене з рівняння стану ідеального газу, записаного для 1-го моля:

$$pV = RT,$$

де R – газова стала.

Співвідношення, що виражає зв'язок між молярними теплоємностями C_p і C_v , має вигляд (формула Майєра):

$$C_p = C_v + R. \quad (2.4.17)$$

Молярна теплоємність C_p газу в процесі з постійним тиском завжди більша молярної теплоємності C_v у процесі з постійним об'ємом.

Відношення теплоємностей у процесах із постійним тиском і постійним об'ємом відіграє важливу роль у термодинаміці. Воно позначається грецькою буквою γ .

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}. \quad (2.4.18)$$

Зокрема, це відношення входить у формулу для адіабатичного процесу.

Слід зазначити, що «теплоємність», як і «кількість теплоти» – у крайній невдалі терміни. Вони дісталися сучасній фізиці в спадщину від теорії теплороду, яка панувала в XVIII сторіччі. Ця теорія розглядала теплоту як особливу невагому речовину, яка міститься в тілах. Вона не може бути ні створена, ні знищена. Нагрівання зводилось до збільшення, а охолодження – до зменшення кількості теплороду в тілах. Теорія теплороду не може пояснити, чому одну і ту ж зміну внутрішньої енергії тіла можна одержати, передаючи йому різну кількість теплоти в залежності від роботи, яку виконує тіло. Тому позбавлене фізичного змісту твердження, що “у даному тілі міститься певний запас теплоти”.

Середнє значення внутрішньої енергії 1-го моля ідеального газу дорівнює добутку середньої енергії однієї молекули $\bar{E}$ на число Авогадро N_A :

$$\bar{U} = \frac{3}{2} k N_A T = \frac{3}{2} R T \quad (2.4.19)$$

При зміні температури на dT внутрішня енергія змінюється на величину

$$dU = \frac{3}{2} R dT = C_v dT. \quad (2.4.20)$$

Коефіцієнт пропорційності між dU і dT дорівнює теплоємності C_v при постійному об'ємі

$$C_v = \frac{3}{2} R. \quad (2.4.21)$$

Це співвідношення добре підтверджується в експериментах з газами,

які складаються з одноатомних молекул (гелій, неон, аргон). Однак, для двохатомних (водень, азот) і багатоатомних (вуглекислий газ і інші) це співвідношення не збігається з експериментальними даними. Причина такої розбіжності полягає в тому, що для двох і багатоатомних молекул середня кінетична енергія повинна включати не тільки енергію поступального руху, але й енергію обертального руху молекули.

На рис. 2.16 зображена модель двохатомної молекули. Молекула може виконувати п'ять незалежних рухів: три поступальних рухи уздовж осей X , Y , Z і два обертання відносно осей X і Y . Дослід показує, що обертання відносно осі Z , на якій лежать центри обох атомів, може бути врахованим тільки при дуже високих температурах.

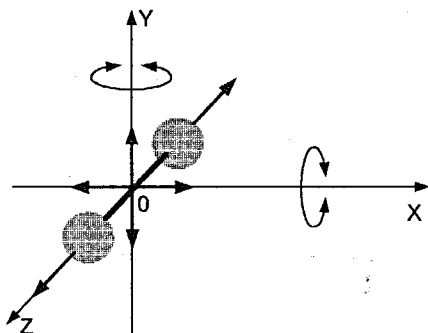


Рис. 2.16

При звичайних температурах обертання біля осі Z не відбувається, так само як не обертається одноатомна молекула. Кожен незалежний рух називається ступенем вільності. Таким чином, одноатомна молекула має 3 поступальні ступені вільності, «тверда» двохатомна молекула має 5 ступенів (3 поступальні і 2 обертальні), а багатоатомна молекула – 6 ступенів вільності (3 поступальні і 3 обертальні).

У класичній статистичній фізиці виводиться теорема про рівномірний розподіл енергії за ступенями вільності:

Якщо система молекул знаходиться в тепловій рівновазі при температурі T , то середня кінетична енергія рівномірно розподілена між усіма ступенями вільності і для кожного ступеня вільності молекули вона дорівнює

$$E_i = \frac{1}{2} kT. \quad (2.4.22)$$

З цієї теореми випливає, що молярні теплоємності газу C_p і C_v , які зв'язані рівнянням Майора (2.4.17), і їх відношення γ можуть бути записані у вигляді:

$$C_v = \frac{i}{2} R, \quad C_p = C_v + R = \frac{i+2}{2} R, \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i}, \quad (2.4.23)$$

де i — число ступенів вільності газу.

Для газу, який складається з одноатомних молекул ($i=3$)

$$C_v = \frac{3}{2} R, \quad C_p = C_v = \frac{5}{2} R, \quad \gamma = \frac{5}{3} = 1,66. \quad (2.4.24)$$

Для газу, який складається з двохатомних молекул ($i=5$)

$$C_v = \frac{5}{2} R, \quad C_p = C_v = \frac{7}{2} R, \quad \gamma = \frac{7}{5} = 1,4. \quad (2.4.25)$$

Для газу, який складається з багатоатомних молекул ($i=6$)

$$C_v = 3R, \quad C_p = C_v = 4R, \quad \gamma = \frac{4}{3} = 1,33. \quad (2.4.26)$$

Експериментально виміряні теплоємності багатьох газів при звичайних умовах досить добре погоджуються з наведеними висновками. Однак, у цілому класична теорія теплоємності газів не може вважатися цілком задовільною. Існує багато прикладів значних розбіжностей між теорією й експериментом. Це пояснюється тим, що класична теорія не в змозі цілком врахувати енергію, пов'язану з внутрішніми рухами у молекул.

Теорему про рівномірний розподіл енергії за ступенями вільності можна застосувати і до теплового руху частинок у твердому тілі. Атоми, що входять до складу кристалічних ґраток, виконують коливання біля положень рівноваги. Енергія цих коливань є внутрішньою енергією твердого тіла. Кожен атом у кристалічних ґратках може коливатися у трьох взаємно перпендикулярних напрямках. Отже, кожен атом має 3 коливальні ступені.

При гармонічних коливаннях середня кінетична енергія дорівнює середній потенціальній енергії. Тому відповідно до теореми про рівномірний розподіл на кожен коливальну ступень вільності приходить

середня енергія kT , а на один атом $-3kT$. Внутрішня енергія 1 моля твердої речовини дорівнює:

$$U = 3N_A kT = 3RT. \quad (2.4.27)$$

Тому молярна теплоємність речовини у твердому стані дорівнює:

$$C = 3R = 25,12 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Це співвідношення називається законом Дюлонга – Пті. Для твердих тіл практично не існує розходження між C_p і C_v через мізерно малу роботу при розширенні або стисненні.

Дослід показує, що в багатьох твердих тілах (хімічних елементах) молярна теплоємність при звичайних температурах дійсно близька до $3R$. Однак, при низьких температурах спостерігаються значні розбіжності між теорією й експериментом. Це показує, що гіпотеза про рівномірний розподіл енергії за ступенями вільності є наближенням.

Дослідна залежність теплоємності твердих тіл від температури буде пояснена пізніше на основі квантових уявлень.

2.4.4. Теплові двигуни. Термодинамічні цикли. Цикл Карно

Тепловим двигуном називається пристрій, який здатний перетворювати отриману кількість теплоти в механічну роботу. Механічна робота в теплових двигунах виробляється в процесі розширення деякої речовини, яка називається робочим тілом. Як робоче тіло, звичайно, використовуються газоподібні речовини (пари бензину, повітря, водяна пара). Робоче тіло одержує (або віддає) теплову енергію в процесі теплообміну з тілами, що мають великий запас внутрішньої енергії. Ці тіла називаються тепловими резервуарами.

Як впливає з першого закону термодинаміки, отримана газом кількість теплоти Q цілком перетворюється в роботу A при ізотермічному процесі, при якому внутрішня енергія залишається незмінною ($\Delta U = 0$)

$$A = Q. \quad (2.4.28)$$

Але такий одиничний акт перетворення теплоти в роботу не використовується в техніці. Теплові двигуни, що існують реально (парові машини, двигуни внутрішнього згорання і т.д.), працюють циклічно. Процес теплопередачі й перетворення отриманої кількості теплоти в роботу періодично повторюється. Для цього робоче тіло повинне виконувати коловий процес або термодинамічний цикл, при якому періодично відновлюється вихідний стан. Колові процеси зображуються на (p, V) діаграмі газоподібного робочого тіла за допомогою замкнених

кривих (рис. 2.17).

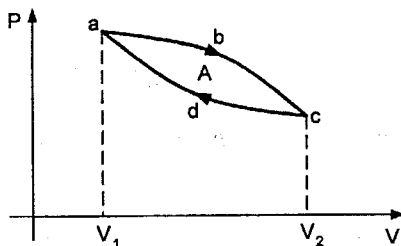


Рис. 2.17

При розширенні газ виконує позитивну роботу A_1 , рівну площі під кривою abc , при стиску газ виконує негативну роботу A_2 , рівну за модулем площі під кривою cda . Повна робота за цикл $A = A_1 + A_2$ дорівнює на (p, V) діаграмі площі циклу. Робота $A > 0$, якщо цикл обходиться за годинниковою стрілкою, і $A < 0$, якщо цикл обходиться в протилежному напрямку.

Загальна властивість усіх кругових процесів полягає в тому, що їх неможливо провести, приводячи робоче тіло в тепловий контакт тільки з одним тепловим резервуаром. Їх потрібно, принаймні, два. Тепловий резервуар із більш високою температурою називають нагрівачем, а з більш низькою – холодильником. Виконуючи коловий процес, робоче тіло одержує від нагрівача деяку кількість теплоти $Q_1 > 0$ і віддає холодильнику кількість теплоти $Q_2 < 0$. Повна кількість теплоти Q , отримана робочим тілом за цикл, дорівнює

$$Q = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2|. \quad (2.4.29)$$

При обході циклу робоче тіло повертається в початковий стан, отже, зміна його внутрішньої енергії дорівнює нулю ($\Delta U = 0$). Відповідно до першого закону термодинаміки

$$\Delta U = Q - A = 0. \quad (2.4.29)$$

Звідси випливає:

$$A = Q = Q_1 - |Q_2|. \quad (2.4.30)$$

Робота A , виконана робочим тілом за цикл, дорівнює отриманій за цикл кількості теплоти Q . Відношення роботи A до кількості теплоти Q_1 , отриманій робочим тілом за цикл від нагрівача, називається коефіцієнтом корисної дії η теплової машини

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1}. \quad (2.4.31)$$

Коефіцієнт корисної дії показує, яка частина теплової енергії, отриманої робочим тілом від «гарячого» теплового резервуара, перетворилася в корисну роботу. Інша частина $(1 - \eta)$ була «даремно» передана холодильнику. Коефіцієнт корисної дії теплової машини завжди менший одиниці ($\eta < 1$). Енергетична схема теплової машини зображена на рис. 2.18

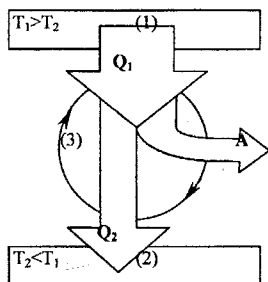


Рис. 2.18

У різних двигунах використовуються різні колові процеси. На рис. 2.19 зображені цикли, які використовуються у бензиновому карбюраторному двигуні й у дизельному двигуні. В обох випадках робочим тілом є суміш пари бензину або дизельного палива з повітрям. Цикл карбюраторного двигуна внутрішнього згоряння складається із двох ізохор (1–2, 3–4) і двох адіабат (2–3, 4–1). Дизельний двигун внутрішнього згоряння працює за циклом, який складається з двох адіабат (1–2, 3–4), однієї ізобари (2–3) і однієї ізохори (4–1). Реальний коефіцієнт корисної дії у карбюраторного двигуна близько 30%, у дизельного двигуна – близько 40 %.

У 1824 році французький інженер С. Карно розглянув коловий процес, який складається з двох ізотерм і двох адіабат. Цей коловий процес мав важливу роль у розвитку вчення про теплові процеси. Він називається циклом Карно (рис. 2.20).

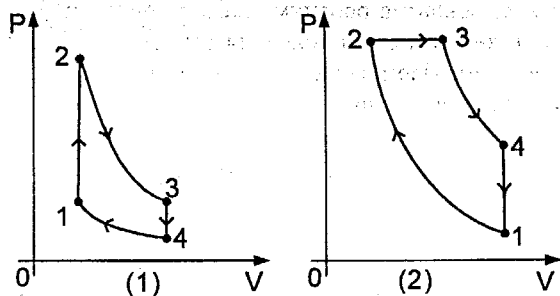


Рис. 2.19

Цикл Карно виконує газ, який знаходиться у циліндрі під поршнем. На ізотермічній ділянці (1–2) газ приводиться в тепловий контакт із гарячим тепловим резервуаром (нагрівачем), що має температуру T_1 .

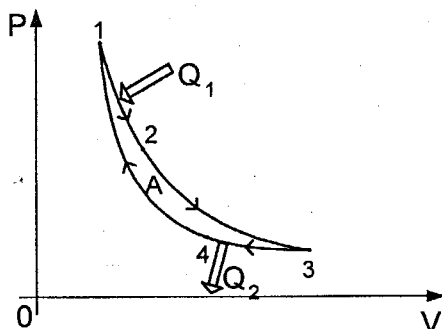


Рис. 2.20

При ізотермічному розширенні газу виконується робота A_{12} ; при цьому до газу підводиться деяка кількість теплоти $Q_1 = A_{12}$. Далі на адіабатичній ділянці (2–3) газ розміщується в адіабатичну оболонку і продовжує розширюватися під час відсутності теплообміну. На цій ділянці газ виконує роботу $A_{23} > 0$.

Температура газу при адіабатичному розширенні падає до значення T_2 . На наступній ізотермічній ділянці (3–4) газ приводиться в тепловий контакт із холодним тепловим резервуаром (холодильником) при температурі $T_1 > T_2$. Відбувається процес ізотермічного стиснення. Газ виконує роботу $A_{34} < 0$ і віддає тепло $Q_2 < 0$, рівне виконаній роботі A_{34} . Внутрішня енергія газу не змінюється. Нарешті, на останній ділянці адіабатичного стиснення газ знову розміщується в адіабатичну оболонку.

При стисненні температура газу підвищується до значення T_1 , газ виконує роботу $A_{41} < 0$. Повна робота A , виконана газом за цикл, дорівнює сумі робіт на окремих ділянках

$$A = A_{1,2} + A_{2,3} + A_{3,4} + A_{4,1}. \quad (2.4.33)$$

На (p, V) діаграмі ця робота дорівнює площі циклу. Як впливає з першого закону термодинаміки робота газу при адіабатичному розширенні (або стисненні) дорівнює зміні ΔU його внутрішньої енергії. Для 1-го моля газу ця робота буде дорівнювати

$$A = -\Delta U = -C_V(T_2 - T_1), \quad (2.4.34)$$

де T_1 і T_2 – початкова й кінцева температури газу.

Звідси впливає, що роботи, виконані газом на двох адіабатичних ділянках циклу Карно, однакові за модулем і протилежні за знаками

$$A_{23} = -A_{41}. \quad (2.4.35)$$

Коефіцієнт корисної дії η циклу Карно дорівнює

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{A_{12} + A_{34}}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}. \quad (2.4.36)$$

С. Карно виразив коефіцієнт корисної дії циклу через температури нагрівача T_1 і холодильника T_2

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.4.37)$$

Цикл Карно цінний тим, що на всіх його ділянках немає зіткнення тіл із різними температурами. Будь-який стан робочого тіла (газу) у циклі є квазірівноважним, тобто безмежно близьким до стану теплової рівноваги з навколишніми тілами (тепловими резервуарами або термостатами). Цикл Карно виключає теплообмін при кінцевій різниці температур робочого тіла і навколишнього середовища (термостатів), коли тепло може передаватися без виконання роботи. Тому цикл Карно – найбільш ефективний коловий процес з усіх можливих при заданих температурах нагрівача й холодильника.

$$\eta_{\text{Карно}} = \eta_{\text{max}} \quad (2.4.38)$$

Окремі ділянки циклу Карно і весь цикл у цілому може бути пройдений в обох напрямках. Обхід циклу за годинниковою стрілкою відповідає тепловому двигуну, коли отримане робочим тілом тепло частково перетворюється в корисну роботу. Обхід проти годинникової стрілки відповідає холодильній машині, коли деяка кількість теплоти відбирається від холодного резервуара і передається гарячому резервуару за рахунок виконання зовнішньої роботи. Тому ідеальний пристрій, що працює за циклом Карно, називають оборотною тепловою машиною.

У реальних холодильних машинах використовуються різні циклічні процеси. Усі холодильні цикли на (p, V) діаграмі обходяться проти годинникової стрілки. Енергетична схема холодильної машини показана на рис. 2.21.

Пристрій, який працює за холодильним циклом, може мати двояке призначення. Якщо корисним ефектом є відбір деякої кількості тепла $|Q_2|$ від охолоджуваних тіл (наприклад, від продуктів у камері холодильника), то такий пристрій є звичайним холодильником. Ефективність роботи холодильника можна охарактеризувати відношенням

$$\beta_x = \frac{|Q_2|}{|A|}, \quad (2.4.39)$$

тобто, кількість тепла, що відбирається від охолоджуваних тіл на 1 джоуль виконаної роботи.

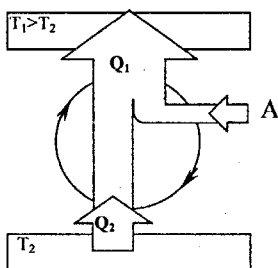


Рис. 2.21

При такому визначенні β_x може бути і більше і менше одиниці. Для оборотного циклу Карно

$$\beta_x = \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \quad (2.4.40)$$

Якщо корисним ефектом є передача деякої кількості тепла $|Q_1|$ тілам, що нагріваються, (наприклад, повітря в приміщенні), то такий пристрій називається *тепловим насосом*. Ефективність β_T теплового насоса може бути визначена як відношення

$$\beta_T = \frac{|Q_1|}{|A|}. \quad (2.4.41)$$

Тобто, кількістю теплоти, переданої більш теплим тілам на 1 джоуль витраченої роботи. З першого закону термодинаміки випливає:

$|Q_1| > |A|$, отже, β_T завжди більший одиниці. Для оборотного циклу Карно

$$\beta_T = \frac{1}{\eta} = \frac{T_1}{T - T_2}. \quad (2.4.42)$$

4.4.5. Необоротність теплових процесів. Другий закон термодинаміки. Поняття про ентропію

Перший закон термодинаміки – закон збереження енергії для теплових процесів – установлює зв'язок між кількістю теплоти Q , отриманою системою, зміною ΔU її внутрішньої енергії і роботою A , виконаною над зовнішніми тілами

$$Q = \Delta U + A. \quad (2.2.43)$$

Відповідно до цього закону енергія не може бути створена або знищена; вона передається від однієї системи до іншої і перетворюється з однієї форми в іншу. Процеси, які порушують перший закон термодинаміки, ніколи не спостерігаються. На рис. 2.22 зображені пристрої, заборонені першим законом термодинаміки.

Перший закон термодинаміки не встановлює напрямку теплових процесів. Однак, як показує досвід, багато теплових процесів можуть протікати тільки в одному напрямку. Такі процеси називаються необоротними. Наприклад, при тепловому контакті двох тіл із різними температурами тепловий потік завжди спрямований від більш нагрітого тіла до менш нагрітого. Ніколи не спостерігається самочинний процес передачі тепла від тіла з низькою температурою до тіла з більш високою температурою. Отже, процес теплообміну при кінцевій різниці температур

є необоротним.

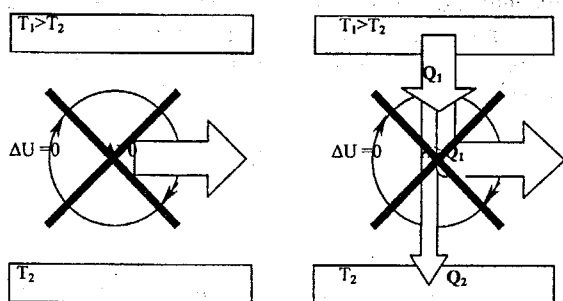


Рис. 2.22

Оборотними процесами називають процеси переходу системи з одного рівноважного стану в інші, які можна провести у зворотному напрямку через ту ж послідовність проміжних рівноважних станів. При цьому сама система і навколишні тіла повертаються до вихідного стану.

Процеси, в ході яких система увесь час залишається в стані рівноваги, називаються *квазістатичними*. Усі квазістатичні процеси зворотні. Усі зворотні процеси, є квазістатичними.

Якщо робоче тіло теплової машини приводиться у контакт із тепловим резервуаром, температура якого в процесі теплообміну залишається незмінною, то єдиним оборотним процесом буде ізотермічний квазістатичний процес, який протікає при безмежно малій різниці температур робочого тіла й резервуара. При наявності двох теплових резервуарів із різними температурами зворотним шляхом можна провести процеси на двох ізотермічних ділянках. Оскільки адіабатичний процес також можна проводити в обох напрямках (адіабатичне стиснення і адіабатичне розширення), то коловий процес, що складається з двох ізотерм і двох адіабат (цикл Карно), є єдиним оборотним коловим процесом, при якому робоче тіло приводиться у тепловий контакт тільки з двома тепловими резервуарами. Усі інші колові процеси, проведені з двома тепловими резервуарами, — необоротні.

Необоротними є процеси перетворення механічної роботи у внутрішню енергію тіла через наявність тертя, процеси дифузії у газах і рідинах, процеси перемішування газу при наявності початкової різниці тисків і т.д. Усі реальні процеси необоротні, але вони можуть як завгодно близько наближатися до оборотних процесів. Оборотні процеси є ідеалізацією реальних процесів.

Перший закон термодинаміки не може відрізнити оборотні процеси від необоротних. Він просто вимагає від термодинамічного процесу

визначеного енергетичного балансу і нічого не говорить про те, можливий такий процес чи ні. Напрямок спонтанних процесів, які можуть протікати, встановлює *другий закон термодинаміки*. Він може бути сформульований у вигляді заборони на визначені види термодинамічних процесів.

Англійський фізик У. Кельвін дав у 1851 р. таке формулювання другого закону:

У тепловій машині, що діє циклічно, неможливий процес, єдиним результатом якого було б перетворення в механічну роботу всієї кількості теплоти, отриманої від єдиного теплового резервуара.

Гіпотетичну теплову машину, у якій міг би відбуватися такий процес, називають «*вічним двигуном 2-го роду*». У земних умовах така машина могла б відбирати теплову енергію, наприклад, у світового океану і повністю перетворювати її у механічну роботу. Маса води у світовому океані складає приблизно 10^{21} кг, і при її охолодженні на один градус виділилася б величезна кількість енергії ($\approx 10^{24}$ Дж), еквівалентна повному спалюванню 10^{17} кг вугілля. Енергія, яка щорічно виробляється на Землі приблизно в 10^4 разів менша. Тому «вічний двигун 2-го роду» був би для людства не менш привабливий, ніж «вічний двигун 1-го роду», заборонений першим законом термодинаміки.

Німецький фізик Р. Клаузіус дав інше формулювання другого закону термодинаміки:

Неможливий процес, єдиним результатом якого була б передача енергії шляхом теплообміну від тіла з нижчою температурою до тіла з вищою температурою.

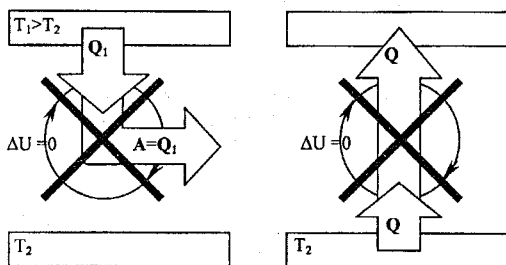


Рис. 2.23

На рис. 2.23 зображені процеси, які забороняються другим законом, але не забороняються першим законом термодинаміки. Ці процеси відповідають двом формулюванням другого закону термодинаміки.

Слід зазначити, що обидва формулювання другого закону термодинаміки еквівалентні. Якщо допустити, наприклад, що тепло може самочинно (тобто без виконання зовнішньої роботи) переходити при

теплообміні від холодного тіла до гарячого, то можна прийти до висновку про можливість створення «вічного двигуна 2-го роду». Дійсно, нехай реальна теплова машина одержує від нагрівача кількість теплоти Q_1 і віддає холодильнику кількість теплоти Q_2 . При цьому виконується робота $A = Q_1 - |Q_2|$. Якби кількість теплоти $|Q_2|$ самочинно переходила від холодильника до нагрівача, то кінцевим результатом роботи реальної теплової машини і «ідеальної холодильної машини» було б перетворення в роботу кількості теплоти $Q_1 - |Q_2|$, отриманої від нагрівача без якої-небудь зміни в холодильнику. Таким чином, комбінація реальної теплової машини і «ідеальної холодильної машини» рівноцінна «вічному двигуну 2-го роду». Точно так можна показати, що комбінація «реальної холодильної машини» і «вічного двигуна 2-го роду» рівноцінна «ідеальній холодильній машині».

Другий закон термодинаміки пов'язаний безпосередньо з необоротністю реальних теплових процесів. Енергія теплового руху молекул якісно відрізняється від усіх інших видів енергії – механічної, електричної, хімічної і т.д. Енергія будь-якого виду, крім енергії теплового руху молекул, може цілком перетворитися у будь-який інший вид енергії, у тому числі й в енергію теплового руху. Остання може перетворюватися в будь-який інший вид енергії лише частково. Тому всякий фізичний процес, у якому відбувається перетворення будь-якого виду енергії в енергію теплового руху молекул, є необоротним процесом, тобто він не може бути здійснений повністю у зворотному напрямку.

Загальною властивістю всіх необоротних процесів є те, що вони протікають у термодинамічно-незрівноваженій системі й у результаті цих процесів замкнута система наближається до стану термодинамічної рівноваги.

На підставі кожного формулювання другого закону термодинаміки можуть бути доведені такі твердження, що називаються *теоремами Карно*:

- Коефіцієнт корисної дії теплової машини, яка працює при певних значеннях температур нагрівача й холодильника, не може бути більшим за коефіцієнт корисної дії машини, яка працює за зворотним циклом Карно при тих же значеннях температур нагрівача й холодильника.
- Коефіцієнт корисної дії теплової машини, яка працює за циклом Карно, не залежить від природи робочого тіла, а залежить лише від температури нагрівача й холодильника.

Таким чином, коефіцієнт корисної дії машини, яка працює за циклом Карно, максимальний.

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq \eta_{\max} = \eta_{\text{карно}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.4.44)$$

Знак рівності в цьому співвідношенні відповідає оборотним циклам. Для машин, що працюють за циклом Карно, це співвідношення може бути переписане у вигляді

$$\frac{|Q_2|}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \text{ або} \quad (2.4.45)$$

У якому б напрямку не обходився цикл Карно (за або проти годинникової стрілки) величини Q_1 і Q_2 завжди мають різні знаки. Тому можна записати

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (2.4.46)$$

Це співвідношення може бути узагальнене на будь-який замкнутий оборотний процес, який можна подати як послідовність малих ізотермічних і адіабатичних ділянок (рис. 2.24).

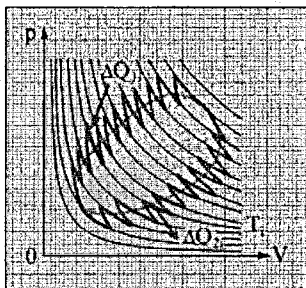


Рис. 2.24

При повному обході замкнутого оборотного циклу

$$\sum \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0, \quad (2.4.47)$$

де $\Delta Q_i = \Delta Q_{1i} + \Delta Q_{2i}$ – кількість теплоти, отримана робочим тілом на двох ізотермічних ділянках при температурі T_i .

Для того щоб такий складний цикл провести зворотним шляхом, необхідно робоче тіло приводити в тепловий контакт із багатьма

тепловими резервуарами з температурами T_i . Відношення $\Delta Q_i / T_i$ називається приведеним теплом.

Отримана формула показує, що повне приведене тепло в будь-якому оборотному циклі дорівнює нулю. Ця формула дозволяє ввести нову фізичну величину, що називається ентропією і позначається буквою S (Клаузіус). Якщо термодинамічна система переходить з одного рівноважного стану в інший, то її ентропія змінюється. Різниця значень ентропії у двох станах дорівнюєведеному теплу, отриманому системою при оборотному переході з одного стану в інший.

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \sum_{(1)}^{(2)} \frac{\Delta Q_i^{обр}}{T}. \quad (2.4.48)$$

У випадку оборотного адіабатичного процесу $\Delta Q_i = 0$ і, отже, ентропія S залишається незмінною.

Вираз для зміни ентропії ΔS при переході неізольованої системи з одного рівноважного стану (1) в інший рівноважний стан (2) може бути записаний у вигляді інтеграла

$$\Delta S = \int_{(1)}^{(2)} \frac{dQ}{T}. \quad (2.4.49)$$

Ентропія, визначена з точністю до постійного коефіцієнта, визначається так само як, наприклад, потенціальна енергія тіла в силовому полі. Фізичний зміст має різниця ΔS ентропії у двох станах системи. Щоб визначити зміну ентропії у випадку необоротного переходу системи з одного стану в інший, потрібно придумати який-небудь оборотний процес, який пов'язує початковий і кінцевий стани, і знайти приведене тепло, отримане системою при такому переході.

Рис. 2.25 ілюструє необоротний процес розширення газу «у вакуум» під час відсутності теплообміну. Тільки початковий і кінцевий стани газу в цьому процесі є рівноважними, і їх можна зобразити на (p, V) діаграмі. Точки (a) і (b) , які відповідають цим станам, лежать на одній ізотермі. Для обчислення зміни ΔS ентропії можна розглянути оборотний ізотермічний перехід з (a) у (b) . Оскільки при ізотермічному розширенні газ одержує деяку кількість теплоти від навколишніх тіл $Q > 0$, можна зробити висновок, що при необоротному розширенні газу ентропія зростає: $\Delta S > 0$.

Інший приклад необоротного процесу – теплообмін при кінцевій різниці температур. На рис. 2.26 зображені два тіла, укладені в адіабатичну оболонку. Початкові температури тіл T_1 і $T_2 < T_1$. При теплообміні температури тіл поступово вирівнюються. Більш тепле тіло віддає деяку кількість теплоти, а більш холодне – одержує. Приведене тепло,

одержуване холодним тілом, перевершує за модулем приведене тепло, що віддається гарячим тілом. Звідси випливає, що зміна ентропії замкнутої системи в необоротному процесі теплообміну $\Delta S > 0$.

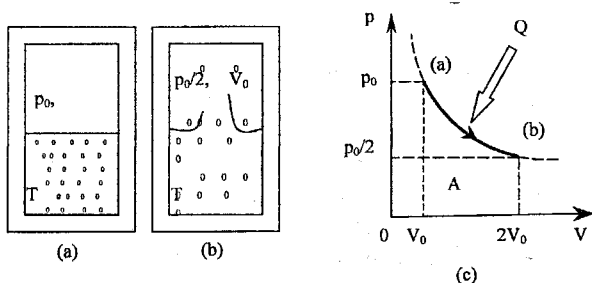


Рис. 2.25

Ріст ентропії є загальною властивістю всіх самочинних необоротних процесів в ізольованих термодинамічних системах. При оборотних процесах в ізольованих системах ентропія не змінюється.

$$\Delta S \geq 0. \quad (2.4.50)$$

Це співвідношення прийнято називати *законом зростання ентропії*.

При будь-яких процесах, які протікають у термодинамічних ізольованих системах, ентропія або залишається незмінною, або збільшується.

Таким чином, ентропія вказує напрямком самочинних процесів. Ріст ентропії вказує на наближення системи до стану термодинамічної рівноваги. У стані рівноваги ентропія приймає максимальне значення. Закон зростання ентропії можна прийняти в якості ще одного формулювання другого закону термодинаміки.

У 19 сторіччі Больцман дав імовірнісне трактування поняття ентропії. Він запропонував розглядати ентропію як міру статистичного безладдя в замкнутій термодинамічній системі. Усі самочинні процеси в замкнутій системі, які наближають її до рівноважного стану і супроводжуються ростом ентропії, спрямовані убік збільшення імовірності стану.

Усякий стан макроскопічної системи, що містить велике число частинок, може бути реалізований багатьма способами. Термодинамічна імовірність W стану системи – це число способів, якими може бути реалізований даний стан макроскопічної системи. За визначенням термодинамічна імовірність $W \gg 1$.

Наприклад, якщо в посудині знаходиться 1 моль газу з числом

Авогадро молекул, то можливе число N способів розміщення цих молекули в двох половинках посудини буде дорівнювати

$$N = 2^{N_A}, \quad (2.4.51)$$

де N_A – число Авогадро.

Кожний із способів розміщення цих молекул є окремим мікростаном. Тільки один із мікростанів відповідає випадку, коли всі молекули зберуться в одній половинці (наприклад, правій) посудини. Імовірність такої події практично дорівнює нулю. Найбільше число мікростанів відповідає рівноважному стану, при якому молекули рівномірно розподілені по всьому об'ємі. Тому рівноважний стан є найбільш імовірним. Рівноважний стан з іншого боку є станом найбільшого безладдя в термодинамічній системі й станом із максимальною ентропією.

Згідно з Больцманом, ентропія S системи і термодинамічна імовірність W пов'язані між собою таким співвідношенням:

$$S = k \ln W, \quad (2.4.52)$$

де $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постійна Больцмана. Таким чином, ентропія визначається логарифмом числа мікростанів, за допомогою яких може бути реалізований даний макростан. Отже, ентропія може розглядатися як міра імовірності стану термодинамічної системи.

Імовірнісне трактування другого закону термодинаміки допускає самочинне відхилення системи від стану термодинамічної рівноваги. Такі відхилення називаються флуктуаціями. У системах, що містять велике число частинок, значні відхилення від стану рівноваги мають надзвичайно малу імовірність.

Лекція 5. Елементи зонної теорії кристалів

2.5.1. Енергетичні зони в кристалах. Метали, діелектрики й напівпровідники з точки зору зонної теорії.

2.5.2. Носії струму в кристалах. Квазічастинки. Ефективна маса носіїв струму в кристалі.

2.5.3. Густина квантових станів у енергетичній зоні.

2.5.1. Енергетичні зони в кристалах. Метали, діелектрики й напівпровідники з точки зору зонної теорії

Для пояснення багатьох властивостей кристалічних тіл необхідно знати характер взаємодії всіх частинок, які входять до складу їх кристалів. Точне визначення сукупної взаємодії частинок кристала є завданням, яке неможливо реалізувати через складності руху кожної із частинок. Однак квантова механіка дозволяє сформулювати задачу про взаємодію всіх частинок в кристалічній системі і навіть записати рівняння Шредінгера, але розв'язати таке рівняння поки що неможливо через величезну кількість змінних параметрів.

Оскільки більшість фізичних властивостей кристалічної речовини визначається лише станом валентних електронів, то це значно полегшує наше завдання. Так між швидкостями руху електронів і ядер існує величезна різниця. Тому при вивченні руху валентних електронів швидкостями ядер можна знехтувати. В той же час рух кожного окремого електрона можна вважати рухом в самопогодженому полі всіх інших електронів.

При таких спрощеннях рівняння Шредінгера уже можна розв'язати для електронів провідності і навіть одержати рівні енергій валентних електронів у відповідності з принципом Паулі. В окремому ізольованому атомі електрони, як правило, перебувають в потенціальній ямі, на одному із багатьох квантових станів. Якщо такі два ізольовані атоми наближати один до одного, то до відстані, більшої за 10^{-9} м будь-яких змін в атомах не відбувається. Лише на відстанях, менших за 10^{-9} м між окремими атомами виникне певна взаємодія, яка приводить до зниження потенціального бар'єра валентних електронів кожного із атомів. Більш глибокі енергетичні рівні в цьому випадку залишаються без змін.

В кристалах окремі атоми перебувають на відстанях, менших за 10^{-9} м, тому між ними виникає сильна електромагнітна взаємодія, яка і знижує висоту потенціального бар'єра валентних електронів для окремого атома (рис. 2.26)

При наближенні двох валентних електронів на відстань $d < 10^{-9}$ м потенціальний бар'єр валентних електронів знижується (рис. 2.27)

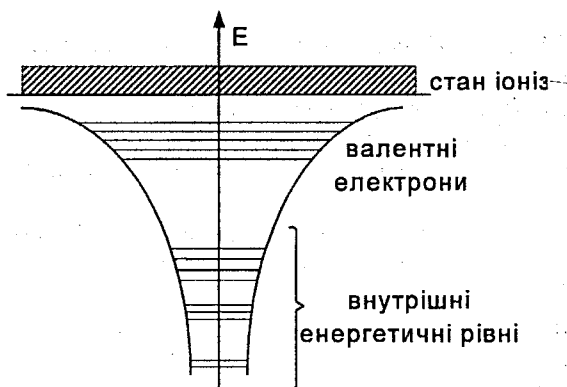


Рис. 2.26

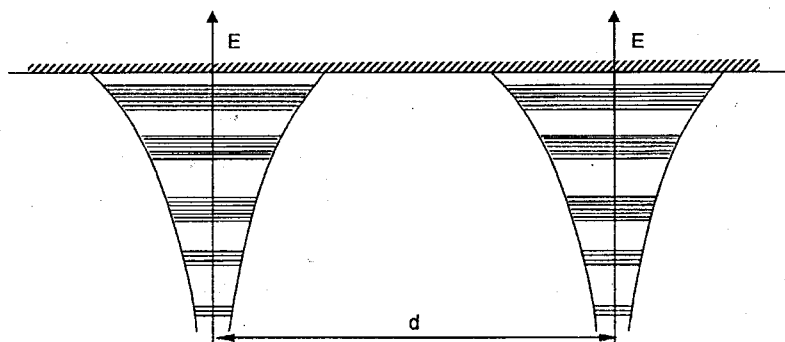


Рис. 2.27

Енергетична схема кристала зображується у вигляді періодично розміщених потенціальних ям, розділених потенціальними бар'єрами (рис.2.28)

В процесі утворення кристала, сусідні атоми наближаються до відстаней порядку $d=10^{-10}$ м. Потенціальний бар'єр валентних електронів стає достатньо вузьким. Це сприяє тунельному ефекту, тобто проникненню валентних електронів від одного атома до іншого. Таким чином валентні електрони окремих атомів не можуть бути локалізовані лише біля своїх атомів. За рахунок тунельного ефекту валентні електрони

перебувають у колективізованому стані, тобто належать всьому кристалу. Швидкість руху електронів між окремими вузлами сягає 10^5 м/с. Таким чином електрон провідності перебуває біля окремого вузла досить короткий час, який не перевищує $\frac{d}{v}$, тобто $\tau = \frac{10^{-10}}{10^5} = 10^{-15}$ с.

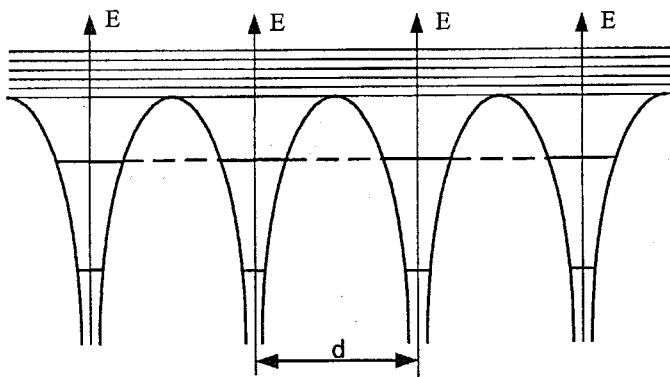


Рис. 2.28

Назвати такий рух колективізованих електронів неупорядкованим не можна. Принцип Паулі в цьому випадку не порушується. Однак енергетичні рівні валентних електронів при утворенні кристала зазнають значних змін. Це видно із таких розрахунків:

- ширина енергетичних рівнів ізолюваних атомів дорівнює

$$\Delta E = \frac{h}{\Delta t} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{10^{-8} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}} \approx 10^{-7} \text{ еВ};$$

- ширина енергетичних рівнів колективізованих електронів

$$\Delta E = \frac{h}{\tau} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{10^{-15} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}} \approx 1 \text{ еВ}.$$

В цих розрахунках: Δt – час перебування електрона в ізолюваному атомі в енергетичному стані з енергією від E до $E \pm \Delta E$; τ – час перебування колективізованих електронів біля окремого вузла в кристалі.

З розрахунків видно, що енергетичні рівні валентних електронів у кристалі розщеплюються в широкую енергетичну зону. В свою чергу енергетична зона в кристалі складається з великої кількості дискретних енергетичних рівнів, на яких перебувають електрони у відповідності із принципом Паулі.

Розглянемо процес утворення енергетичних зон в кристалі алмазу, який складається із атомів вуглецю. У кожному атомі вуглецю є чотири валентні електрони, які розподілені на $2s$ і $2p$ енергетичних рівнях по два на кожному.

На $2p$ -рівнях можуть перебувати не більше ніж шість електронів, кожен з яких має своє магнітне квантове число.

При наближенні атомів вуглецю $2s$ і $2p$ рівні спочатку розщеплюються на дві окремі зони, у яких відповідно є N рівнів у $2s$ -зоні і $3N$ рівнів у $2p$ -зоні (рис. 2.29).

На відстанях $d_1 < d < d_2$ енергетичні рівні атомів вуглецю об'єднуються в одну зону в якій є $4N$ рівнів. На цих рівнях згідно з принципом Паулі можуть перебувати $8N$ електронів. При наступному наближенні до відстаней $d < d_1$, енергетична зона валентних електронів знову ділиться на дві частини, у кожній з яких знаходиться по $2N$ рівнів.

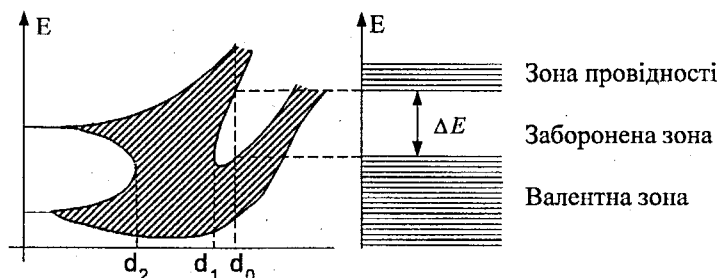


Рис. 2.29

Всі чотири валентні електрони кожного окремого атома вуглецю тепер займуть лише нижню частину розщепленої зони, заповнюючи її повністю. Верхня частина енергетичної зони, теж маючи $2N$ рівнів, залишається пустою. Ці дві окремі частинки енергетичної зони на відстані d_0 між атомами залишаються без змін. Таку відстань в кристалі називають сталою кристалічної структури. Енергетичний інтервал між окремими зонами, які утворилися у кристалі, дорівнює $5,6$ еВ.

Таким чином нижня енергетична зона є повністю заповненою електронами і називається валентною зоною. Верхня частина енергетичної зони є повністю пустою і називається зоною провідності.

Такий крайній стан валентної зони і зони провідності можливий при температурі, близькій до абсолютного нуля. При інших температурах завжди існує імовірність, що деяка кількість електронів з валентної зони може перейти в зону провідності.

Ширина забороненої зони в твердих тілах є наближеним критерієм їх поділу на провідники, напівпровідники і діелектрики. У діелектриках $\Delta E > 3 \text{ eV}$. У напівпровідниках ширина забороненої зони перебуває в межах $\Delta E \approx 1 \text{ eV}$. В провідниках в більшості випадків валентна зона не повністю заповнена електронами, тобто валентна зона частково перекривається з зоною провідності. Що стосується ширини забороненої зони, то вона як правило значно менша $\Delta E \ll 0,1 \text{ eV}$.

2.5.2. Носії струму в кристалах. Квазічастинки. Ефективна маса носіїв струму в кристалі

В енергетичній зоні кристала завжди є вакантні місця для електронів у валентній зоні й деяка кількість електронів у зоні провідності. Електрони у зоні провідності при відсутності зовнішнього електричного поля рухаються хаотично. Густина струму провідності в кристалі підпорядковується класичному співвідношенню

$$j = nq\bar{v}, \quad (2.5.1)$$

де n – концентрація електронів провідності; q – елементарний заряд; $\bar{v}$ – середня дрейфова швидкість електронів.

Питома електропровідність кристала із закону Ома в диференціальній формі дорівнює

$$\sigma = \frac{j}{E} = nq \frac{\bar{v}}{E}, \quad (2.5.2)$$

де $\frac{\bar{v}}{E} = U$ – називається рухливістю електронів.

З урахуванням останнього електропровідність кристала буде дорівнювати

$$\sigma = nqU. \quad (2.5.3)$$

Динаміка руху електронів в кристалі під дією зовнішніх електричних полів досить складна. Проявляються хвильові властивості електронів.

У валентній зоні завжди є певна концентрація вакансій, тобто дірок. Одночасно в валентній зоні є також квазічастинки, які називаються екситонами.

Екситони – це електрично нейтральні збудження, які складаються із зв'язаних між собою дірок і електронів. Такі квазічастинки можуть існувати лише у валентній зоні і поряд з дірками беруть участь в проходженні струму через кристал. Екситони бувають двох типів.

Екситон, в якому електрон і дірка перебувають на значних відстанях, рівних десяткам і сотням міжвузлових відстаней, називаються екситонами Ваньє. Екситони, для яких електрон і дірка перебувають у межах одного вузла кристалічної ґратки, називаються екситонами Френкеля.

При проходженні струму через кристал у загальному випадку слід враховувати всі складові носіїв струму, тому

$$\sigma = nq(U_- + U_+), \quad (2.5.4)$$

де U_- і U_+ – рухливості електронів провідності в зоні провідності і дірок у валентній зоні.

Екситони не можуть бути введені в енергетичну схему електропровідності, оскільки зонна модель описує лише одноелектронні стани. Екситони Френкеля виникають у кристалах з досить великою сталою кристалічної ґратки і малою діелектричною проникністю. Це, перш за все, іонні кристали, та кристали з інертних газів.

Екситони утворюються в тих випадках, коли енергетичне збудження відбувається з недостатніми енергіями, порівняно з шириною забороненої зони в кристалі.

Екситони відносяться до бозонів, тобто мають цілочисельний спі́н.

Ефективна маса електрона в зоні провідності збігається з масою вільних електронів. Ефективна маса дірок у валентній зоні трохи більша маси вільних електронів.

Рухливості дірок і екситонів у валентній зоні менші за рухливість електронів провідності у зоні провідності.

2.5.3. Густина квантових станів у енергетичній зоні

Густина квантових станів кристалічної речовини має враховувати характер носіїв у зоні провідності і валентній зоні. Електрони провідності і дірки мають однаковий спі́н, рівний $s = \frac{1}{2}$ і різні ефективні маси m_e і m_p .

Скористаємось одержаною формулою густини станів в енергетичній зоні в області енергій від E до $E+dE$

$$g(E) = \frac{2s+1}{h^3} 4\pi p^2 dV \frac{dp}{dE}, \quad (2.5.5)$$

де s – спі́н частинки; p – імпульс частинки; dV – об'єм кристала;

$\frac{dp}{dE}$ – зміна імпульсу за енергіями в енергетичній зоні з енергіями від E до $E+dE$.

Густина квантових станів електронів провідності нижньої частинки зони провідності буде дорівнювати

$$g(E)_c = \frac{4\pi(2m_e)^{\frac{3}{2}} dV}{h^3} \cdot E^{\frac{1}{2}}. \quad (2.5.6)$$

Густина квантових станів верхньої частини валентної зони

$$g(E)_v = \frac{4\pi(2m_g)^{\frac{3}{2}} dV}{h^3} \cdot E^{\frac{1}{2}}. \quad (2.5.7)$$

Співвідношення (2.5.6) і (2.5.7) описують розподіли квантових станів в тих частинах зони провідності і валентної зони, для яких відомі точні значення залежності імпульсу носіїв струму від їх кінетичної енергії. Цю умову задовольняє нижня частина зони провідності і верхня частина валентної зони.

Лекція 6. Електронний газ у металі

2.6.1. Розподіл електронів у металі за енергіями. Енергія Фермі.

2.6.2. Розрахунок енергії Фермі. Середнє значення енергії електронного газу в металі. Температура виродження.

2.6.3. Квантова теорія електропровідності металів.

2.6.4. Теплоємність електронного газу.

2.6.1. Розподіл електронів у металі за енергіями. Енергія Фермі

Електричні, теплові, оптичні та ряд інших властивостей металів визначаються станом в них вільних електронів. Тому основним завданням квантової теорії є вивчення закономірностей розподілу вільних електронів у металі за енергіями. Оскільки електрони мають напівцілий спин $\frac{1}{2}$, то вони відносяться до ферміонів і описуються квантовою статистикою Фермі-Дірака. З густиною квантових станів в енергетичній зоні ми уже ознайомилися в попередніх лекціях. На черзі квантовий розподіл Фермі-Дірака, який визначає імовірність заповнення квантових рівнів енергетичної зони електронами в умовах термодинамічної рівноваги.

Квантовий розподіл Фермі-Дірака має вигляд

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1}, \quad (2.6.1)$$

де $f(E)$ – імовірність заповнення електронами квантових рівнів енергетичної зони в області енергій E ; E_F – енергія Фермі; k – стала Больцмана; T – абсолютна температура.

Для вияснення фізичної суті енергії Фермі слід проаналізувати вираз (2.6.1) при різних температурах.

При наближенні температури кристала до абсолютного нуля можливі два випадки.

При $T \rightarrow 0$:

а) $E > E_F$, $f(E) \rightarrow 0$;

б) $E_F > E$, $f(E) \rightarrow 1$.

Тобто квантові рівні електронів, розміщені вище енергії Фермі є повністю вільними, а квантові рівні електронів нижче енергії Фермі, повністю заповнені електронами. Графічна інтерпретація цього аналізу показана на рис. 2.30.

З рисунка видно, що енергія Фермі – це найбільша енергія електронів у металі при абсолютному нулі температур. Вище цієї енергії немає жодного заповненого квантового рівня. Імовірність виявити електрон з енергією $E > E_F$ при цій температурі дорівнює нулю.

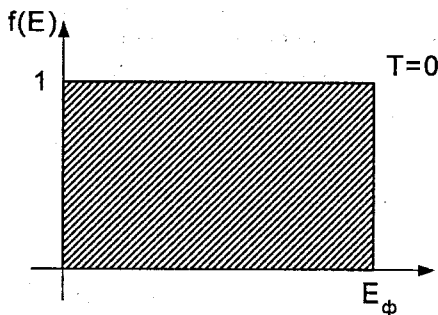


Рис. 2.30

Проте рівні з енергіями $E < E_F$ при $T=0$ заповнені з імовірністю, рівною одиниці.

Розглянемо випадки, коли температура кристалу вища за абсолютний нуль.

При $T > 0$

а) $E = E_F$, $f(E) = 1/2$;

б) $E < E_{\Phi}$, $f(E) > 1/2$; в) $E > E_{\Phi}$, $f(E) < 1/2$.

Графічна інтерпретація цього аналізу показана на рис.2.31.

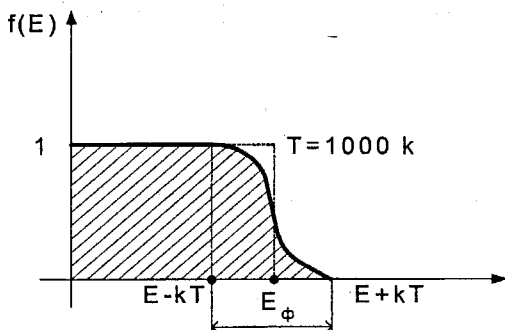


Рис. 2.31

На рис. 2.31 показано, що при довільній температурі, вищій за абсолютний нуль, в енергетичній зоні вільних електронів невелика частина їх буде мати енергії $E > E_{\Phi}$, в той час як на рівнях з енергіями $E < E_{\Phi}$ появляться вакансії, тобто не заповнені квантові стани.

Температурний інтервал зміни енергії електронів біля енергії Фермі досить малий і не перевищує кількох відсотків. Це означає, що квантові рівні в металі, енергія яких менша за $E - kT$ – заповнені повністю, а квантові рівні з енергіями більшими за $E + kT$ є повністю вільними.

2.6.2. Розрахунок енергії Фермі. Середнє значення енергії електронного газу в металі. Температура виродження.

Щоб розрахувати максимальну енергію електронів у металі, тобто енергію Фермі, а також середнє значення енергії вільних електронів в енергетичній зоні металу, можна використати формулу (2.1.7).

Для знаходження загального числа всіх електронів в енергетичній зоні металу в праву частину цієї формули слід підставити вирази густини квантових станів і імовірності заповнення цих станів електронами та проінтегрувати цей вираз за значеннями енергій від 0 до E_{Φ}

$$N = \int_0^{E_{\Phi}} g(E) f(E) dE \quad (2.6.2)$$

де $g(E)$ — густина квантових станів в енергетичній зоні; $f(E)$ — імовірність заповнення цих станів електронами (розподіл Фермі-Дірака); dE – енергетичний інтервал.

При абсолютному нулі температур $f(E)=1$, тому:

$$N = \int_0^{E_F} g(E) dE. \quad (2.6.3)$$

Густина квантових станів для електронів провідності в металі дорівнює

$$g(E) = \frac{4\pi(2m)^{\frac{3}{2}} dV}{h^3} E^{\frac{1}{2}}. \quad (2.6.4)$$

Підставивши (2.6.4) в (2.6.3) одержимо:

$$N = \frac{4\pi(2m)^{\frac{3}{2}} dV}{h^3} \int_0^{E_F} E^{\frac{1}{2}} dE = \frac{8\pi(2m)^{\frac{3}{2}} dV}{3h^3} E_F^{\frac{3}{2}}. \quad (2.6.5)$$

Концентрація електронів провідності в енергетичній зоні буде дорівнювати

$$n = \frac{N}{dV} = \frac{8\pi(2m)^{\frac{3}{2}}}{3h^3} E_F^{\frac{3}{2}}. \quad (2.6.6)$$

Концентрацію електронів провідності легко розрахувати засобами молекулярної фізики, тобто

$$n = \frac{Na\rho}{\mu}, \quad (2.6.7)$$

де N_A — число Авогадро; ρ — густина металу; μ — молярна маса металу.

Для прикладу знайдемо концентрацію вільних електронів провідності в міді

$$n = \frac{6.02 \cdot 10^{23} \cdot 8900}{63.5 \cdot 10^{-3}} = 8.5 \cdot 10^{28} \text{ (1/м}^3\text{)}. \quad (2.6.8)$$

Підставляючи (2.6.7) в (2.6.6) легко розрахувати енергію Фермі для міді

$$E_F = \frac{h^3}{8m} \left(\frac{3 \cdot n}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{(6.22 \cdot 10^{-34})^3}{8 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31}} \left(\frac{3 \cdot 8.5 \cdot 10^{28}}{3.14} \right)^{\frac{2}{3}} = 11.2 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 7 \text{ eV}$$

Аналогічні розрахунки показують, що різні метали мають відповідно різні значення енергії Фермі. Так енергія Фермі калію 2,14 еВ, енергія Фермі срібла 5,5 еВ, енергія Фермі алюмінію 11,9 еВ, тощо.

Середнє значення енергії електронів провідності в металі можна розрахувати діленням сумарної енергії всіх електронів в енергетичній зоні на їх число в цій зоні, тобто

$$\bar{E} = \frac{\sum E}{N}. \quad (2.6.9)$$

Сумарну енергію всіх електронів у енергетичній зоні металу можна розрахувати засобами теорії імовірності, тобто

$$\sum E = \int_0^{E_F} E \cdot g(E) \cdot f(E) dE, \quad (2.6.10)$$

де $g(E)$ — густина квантових станів у виділеній частині енергетичної зони в області енергій E ; $f(E)$ — імовірність заповнення цих станів електронами.

При абсолютному нулі температур ($T=0$) $f(E)=1$, тому

$$\sum E = \int_0^{E_F} E \cdot g(E) dE = \frac{4\pi(2m)^2 dV}{h^3} \cdot \frac{2}{5} E_F^{\frac{5}{2}}. \quad (2.6.11)$$

Середнє значення енергії електронів знайдемо, поділивши (2.6.11) на (2.6.5), тобто

$$\bar{E} = \frac{\sum E}{N} = \frac{4\pi(2m)^{\frac{3}{2}} dV \cdot \frac{2}{5} E_F^{\frac{5}{2}} \cdot 3h^3}{h^3 \cdot 8\pi(2m)^{\frac{3}{2}} dV \cdot E_F^{\frac{3}{2}}} = \frac{3}{5} E_F. \quad (2.6.12)$$

Таким чином середня енергія електронів провідності в міді при $T=0$ не перевищує 4,2 еВ.

Електронний газ в металі принципово відрізняється від класичного ідеального газу. Основна відмінність полягає у незалежності енергії електронів від температури. Цю властивість електронного газу називають виродженням. Температура, при якій електронний газ перестає бути квантовим, тобто виродженим, називається температурою Фермі.

Температуру виродження електронного газу знайдемо із співвідношення

$$kT_{\Phi} = E_{\Phi}, \quad (2.6.13)$$

Звідки

$$T_{\Phi} = \frac{E_{\Phi}}{k} \quad (2.6.14)$$

Розрахунок температури Фермі для міді

$$T_{\Phi} = \frac{7 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}}{1.38 \cdot 10^{-23}} \approx 81000 \text{ K}. \quad (2.6.15)$$

Таким чином електронний газ в міді залишається виродженим, тобто квантовим, аж до температури 81000K. Для алюмінію така температура сягає 138000K. Вище температури Кюрі електронний газ втрачає квантові властивості, тобто стає класичним.

2.6.3. Квантова теорія електропровідності металів

З класичної теорії відомо, що провідність металів визначається питомою електропровідністю σ , одержаною засобами класичної фізики з рівняння закону Ома в диференціальній формі

$$j = \sigma \cdot E = \frac{nq^2\tau}{2m} E, \quad (2.6.16)$$

де n — концентрація електронів провідності; q — електронний заряд; τ — середній час вільного пробігу між сусідніми зіткненнями електронів; m — маса електрона.

З величин, які входять у вираз питомої електропровідності σ формули (2.6.16) лише τ залежить від температури, тобто

$$\tau = \frac{\bar{\lambda}}{\bar{v}}, \quad (2.6.17)$$

де $\bar{\lambda}$ — середня довжина вільного пробігу електронів провідності між двома сусідніми зіткненнями; $\bar{v}$ — середня швидкість направлено руху носіїв струму, тобто електронів у металі.

Середня швидкість електронного газу в металі від температури не залежить. Певні зміни швидкості електронів можливі при нагріванні до температури Кюрі. Однак це не реально. Тому від температури залежить лише довжина вільного пробігу. При збільшенні амплітуди коливань

вузлів кристалічної ґратки довжина вільного пробігу зменшується обернено пропорційно до абсолютної температури:

$$\bar{\lambda} \sim \frac{1}{T}. \quad (2.6.18)$$

З цих міркувань можна зробити висновок, що питома електропровідність металів знижується з ростом температури обернено пропорційно температурі, тобто

$$\sigma \sim \frac{1}{T}. \quad (2.6.19)$$

Цей висновок квантової механіки повністю підтверджується експериментом.

2.6.4. Теплоємність електронного газу

Звернемось до розподілу Фермі-Дірака при температурі, більшій за абсолютний нуль. Графік залежності імовірності заповнення електронами квантових станів від енергії показано на рисунку (рис. 2.32)

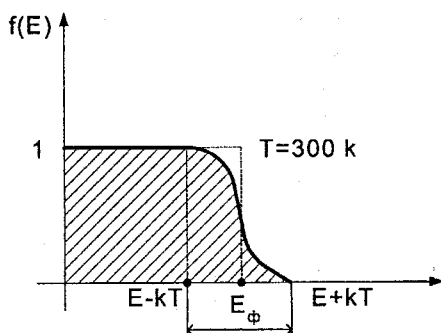


Рис. 2.32

З рисунка видно, що при нагріванні змінюють свою енергію лише ті електрони, які розміщені на енергетичних рівнях поблизу енергії Фермі. Кількість таких електронів досить невелика.

Частку електронів, які беруть участь у тепловому русі, можна оцінити співвідношенням $2kT/E_F$. Теплоємність одного моля електронного газу можна оцінити за допомогою класичного співвідношення

$$C_\mu = \frac{3}{2}R, \quad (2.6.20)$$

де R – універсальна газова стала.

Але приймаючи до уваги, що лише досить невелика частка електронів бере участь у тепловому русі, молярна теплоємність електронного газу буде дорівнювати

$$C_\mu = \frac{3}{2}R \cdot \frac{2kT}{E_F} = \frac{3}{2}R \frac{2kT}{kT_F} = 3R \frac{T}{T_F}, \quad (2.6.21)$$

З урахуванням того, що для більшості металів $\frac{3T}{T_F} \approx 0,02$, одержимо остаточне значення молярної теплоємності електронного газу в металі

$$C_\mu = 0,02R. \quad (2.6.22)$$

При звичайних температурах електронний газ в металі вносить досить незначний вклад в молярну теплоємність кристалу, яку можна визначити за законом Дюлонга і Пті ($C_{\mu k} = 3R$).

Порівняємо ці теплоємності

$$\frac{C_\mu}{C_{\mu k}} = \frac{0,02R}{3R} < 0,01. \quad (2.6.23)$$

Електронна теплоємність почне помітно впливати на загальну теплоємність металу при температурах, близьких до абсолютного нуля, точніше при температурах менших за $\theta/50$. Тут теплоємність кристалічної ґратки пропорційна T^3 буде меншою за електронну теплоємність, пропорційну T .

Лекція 7. Кристалічна ґратка. Теплові властивості твердих тіл

2.7.1. Будова кристалів. Фізичні типи ґраток.

2.7.2. Дефекти в кристалах. Фонони.

2.7.3. Теплоємність кристалів та її залежність від температури.

Теорія Дебая.

2.7.4. Теплопровідність кристалів.

2.7.1. Будова кристалів. Фізичні типи ґраток

Розміщення частинок у просторі, яке характеризується періодичністю повторень в трьох вимірах, називається кристалічною ґраткою. Точки, в яких розміщуються частинки (ними можуть бути атоми, молекули й іони), називаються вузлами кристалічної ґратки. Відносно таких точок в кристалі здійснюються нульові й теплові коливання.

Всі тверді тіла, які мають кристалічну структуру, можуть бути або монокристалічними, або полікристалічними. Характерною особливістю монокристалів є їх анізотропність, тобто залежність багатьох фізичних властивостей від напрямку в кристалах. В певній мірі причиною анізотропних властивостей може бути різне число частинок на одиницю довжини в різних напрямках кристала (рис. 2.33).

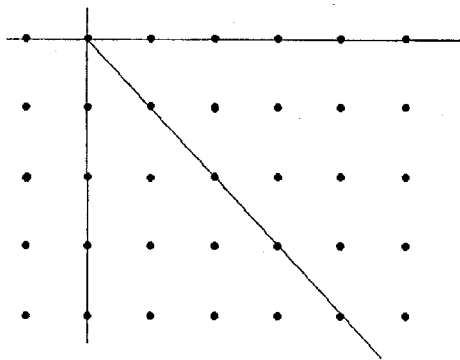


Рис. 2.33

Тіла, фізичні властивості яких не залежать від напрямку, називаються ізотропними. Монокристали є анізотропними принаймні до деяких фізичних властивостей. Полікристали при звичайних умовах завжди ізотропні. Проте відповідними зовнішніми діями ізотропний кристал можна наділити анізотропними властивостями. Такими діями можуть бути механічна деформація, сильне електричне поле або сильне

магнітне поле, тощо.

Згідно з сучасними уявленнями між структурними складовими в кристалах можуть існувати чотири типи зв'язку: ковалентний, металевий, іонний і вандервальсівський. З цих причин всі кристали можна поділити на атомні, іонні, металеві і молекулярні кристали. Прикладами таких кристалів можуть бути: кухонна сіль NaCl – іонний кристал; кристали алмазу, сірки – атомні кристали; метали в чистому вигляді – металеві кристали; тверді кристали CO_2 , O_2 , N_2 – молекулярні кристали.

За досліджуваннями видатного російського кристалографа Федорова кристалічній ґратці відповідають 230 комбінацій елементів симетрії, або 230 просторових груп. Однак будь-яка складна просторова ґратка, за дослідженнями французького кристалографа Браве, може бути складена повторенням в різних напрямках одного і того ж структурного елемента, який називають елементарною ґраткою.

Дослідження Браве показали, що для пояснення різноманітності кристалічних ґраток достатньо всього сім типів елементарних ґраток. З урахуванням центрування граней і об'ємів ґраток Браве появились додатково ще сім нових типів ґраток. Всього на сьогодні існує 14 типів ґраток Браве, розподілених по семи кристалічних системах.

Елементарна кристалічна ґратка має форму паралелепіпеда, який побудований на ребрах a , b , c з кутами між ними α , β і γ , що називаються параметрами ґратки (рис.34). Елементарні кристалічні ґратки діляться на:

- | | | |
|------------------------|---------------------|---|
| • Кубічна ґратка | $a=b=c$; | $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$; |
| • Гексагональна ґратка | $a=b \neq c$; | $\alpha=\beta \neq \gamma$; $\alpha=\beta=90^\circ$; $\gamma=120^\circ$; |
| • Ромбоїдрична ґратка | $a=b=c$; | $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$; |
| • Тетрагональна ґратка | $a=b \neq c$; | $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$; |
| • Ромбічна ґратка | $a \neq b \neq c$; | $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$; |
| • Моноклінна ґратка | $a \neq b \neq c$; | $\alpha=\beta=90^\circ \neq \gamma$; |
| • Триклинна ґратка | $a \neq b \neq c$; | $\alpha \neq \beta \neq \gamma$; |

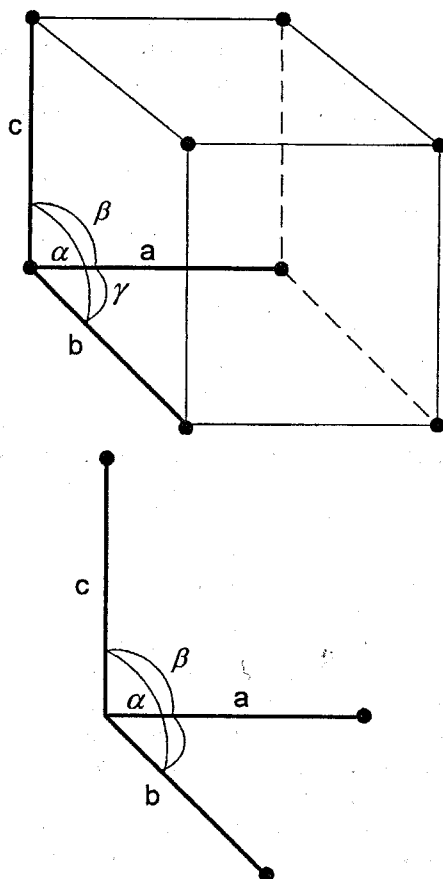


Рис. 2.34

2.7.2. Дефекти в кристалах. Фонони

В реальних кристалах існують відхилення від ідеального розміщення атомів в ґратках. Всі відхилення від ідеальної структури називаються дефектами кристалічної ґратки. Дефекти в кристалах ділять на макроскопічні і мікроскопічні. До макроскопічних дефектів відносять різні тріщини, різноманітні вclusions та ін. Найпростішими мікроскопічними дефектами є точкові дефекти. До таких дефектів можна віднести вакансії атомів, “чужі” атоми. Точкові дефекти часто виникають в результаті теплових флуктуацій. При нагріванні кристала концентрації вакансій і міжвузлових атомів може зростати експоненціально.

Дослідження показують, що енергія точкових дефектів на багато більша енергії теплових коливань ґраток. Так для міді енергія вакансій $E_v \approx 1\text{eV}$, енергія міжвузлового атома $E_B \approx 3\text{eV}$, в той же час енергія теплових коливань kT навіть біля температури плавлення ($1084,5^\circ\text{C}$) не перевищує $0,12\text{eV}$.

З цієї причини дефекти в кристалах сильно впливають на їх фізичні властивості (механічні, електричні, магнітні й інші).

Теплова дія на кристал приводить до зміни характеру коливальних рухів вузлів кристалічних ґраток. Амплітуди коливань вузлів для більшості кристалів не перевищують $0,1\text{ \AA}$, що складає від 5 до 7% рівноважної відстані між сусідніми частинками. Характер коливань вузлів кристалічних ґраток досить складний. Будь-яка тепла дія на один із вузлів ґратки буде передана з допомогою відповідних молекулярних сил всім вузлам кристала. Коливання частинок, які виникли в одному місці кристала передаються до інших вузлів у вигляді пружних хвиль. В твердих тілах виникають як поздовжні так і поперечні хвилі. Механізм пружних теплових хвиль в кристалах аналогічний до звукових хвиль. Діапазон частот таких хвиль досить великий, від 100 до 10^{13} Гц. Швидкість поширення теплових пружних хвиль в кристалах дорівнює швидкості звуку в цих кристалах.

Подібно до електромагнітних хвиль, квантами яких є фотони, пружні теплові хвилі в кристалах теж квантуються. Квантами таких хвиль є фонони. Фонони не пов'язані з рухом вузлів кристалічної ґратки. Фонони можуть існувати лише в кристалах. Вони не існують у вакуумі. Фонони – це кванти теплових пружних хвиль в кристалах.

В газах частинки одночасно є структурними елементами середовища, а також носіями взаємодії між ними.

В твердих тілах структурними одиницями середовища є вузли кристалічних ґраток. Носіями взаємодії тут є фонони. Фонони поширюються в кристалі, розсіюються при зустрічі один з одним і з дефектами кристалічних ґраток.

Згідно з висновками квантової механіки частинки не можуть бути в спокої навіть при абсолютному нулі температур, тому що це суперечить принципу невизначеності, тобто

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h, \quad (2.7.1)$$

де Δp_x – невизначеність у визначеності імпульсу частинки; Δx – невизначеність у визначеності координати частинки; h – стала Планка.

Якщо частинка перебуває у стані спокою, то її координата фіксована, тобто $\Delta x = 0$. В цьому випадку $\Delta p_x \rightarrow \infty$, а це суперечить здоровому глузду.

При абсолютному нулі температур вузли кристалічної ґратки будуть продовжувати коливатись біля положення рівноваги. Однак цей рух не приводить до виникнення фононів. Такий рух в кристалах називають нульовим рухом. Рух є, а фонони відсутні.

Енергетичний спектр фононів можна встановити, вивчаючи непружні розсіювання теплових нейтронів на фононах ґратки.

Теорію теплових пружних хвиль в твердих тілах вперше розробив голандський фізик Дебай (1912 р). Згідно з Дебем

$$k\theta = h\nu_{max} \quad (2.7.2)$$

де θ – характеристична температура Дебая; k – стала Больцмана; ν_{max} – максимальна частота пружних хвиль в кристалі; h – стала Планка.

З цього рівняння одержимо

$$\theta = \frac{h\nu_{max}}{k} \quad (2.7.3)$$

Вище температури Дебая квантові властивості фононів не проявляються. Для більшості речовин дебайівська температура перебуває в межах 300 – 800°С. Але є винятки. Так характеристична температура Дебая в алмазі сягає 2000°С

2.7.3. Теплоємність кристалів та її залежність від температури.

Теорія Дебая

Кристалічні тіла характерні тим, що у вузлах кристалічних ґраток перебувають атоми. Атоми здійснюють теплові коливання біля положення рівноваги. Для малих амплітуд ці коливання будуть гармонічними. Енергія кожного атома в кристалі в рівній мірі складається із кінетичної і потенційної енергії, рівних $\frac{1}{2}kT$. Оскільки кінетична і потенціальна енергія атома однакові і в середньому дорівнюють $\frac{1}{2}kT$, то середнє значення повної енергії, яка приходить на одну коливальну ступінь вільності буде дорівнювати

$$E_{кол} = \overline{E}_{кін} + \overline{E}_{пот} = kT. \quad (2.7.4)$$

Тепер легко розрахувати теплоємність кристалічної ґратки. Для простоти можна вважати, що всі атоми однакові. Кожен атом в кристалі має три ступені вільності. Повна енергія одного вузла відповідно

дорівнює $3kT$. Оскільки в одному молі перебуває N_A атомів, то внутрішня енергія моля кристалічної речовини буде дорівнювати

$$U = N_A \cdot 3kT = 3RT. \quad (2.7.5)$$

Теплоємність одного моля кристалічної речовини буде дорівнювати

$$C_\mu = \frac{dU}{dT} = 3R. \quad (2.7.6)$$

Цей закон був отриманий французькими фізиками Дюлонгом і Пті ще в 1819 році. При низьких температурах закон Дюлонга і Пті не працює. При температурах, вищих за температуру Дебая, закон Дюлонга і Пті дає добрі результати.

Для багатоатомних кристалів молярна теплоємність визначається формулою

$$C_\mu = 3nR, \quad (2.7.7)$$

де n – число атомів у молекулі; R – універсальна газова стала.

Класичні уявлення про внутрішню енергію кристалічної речовини і відповідно теплоємності, не дають пояснення їх залежності від температури. З квантової точки зору при низьких температурах внутрішня енергія атомів в кристалах може набувати лише окремих значень. В цьому випадку кінетична енергія вузлів кристалічної ґратки має різні значення для різних ступенів вільності. Енергія одних ступенів вільності стає не суттєвою, енергія інших ступенів вільності стає домінуючою.

Експериментальна залежність молярної теплоємності від температури показана на рис. 2 35.

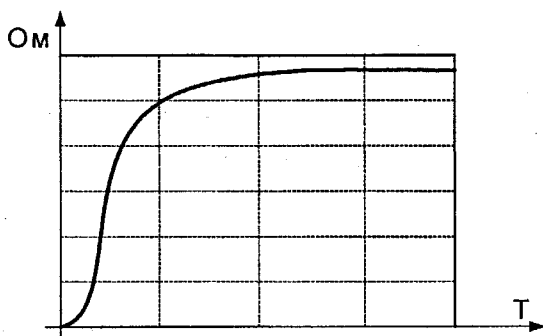


Рис. 2.35

Графік залежності $C_\mu = f\left(\frac{T}{\theta}\right)$ виявився однаковим для різних твердих тіл. Досліджуючи теоретично з позиції квантової теорії внутрішню енергію кристалів, Дебай прийшов до висновку, що внутрішня енергія твердого тіла при температурах, близьких до абсолютного нуля, пропорційна четвертій степені температури

$$U = aT^4, \quad (2.7.8)$$

де a – величина, яка залежить від природи кристалів.

Похідна від (2.7.8) визначає молярну теплоємність кристала при низьких температурах

$$C_\mu = 4aT^3. \quad (2.7.9)$$

Теплоємність, яка визначається за формулою (2.7.8) носить назву закону кубів Дебая.

Для випадку атомної теплоємності коефіцієнт a дорівнює

$$a = \frac{3\pi^4 R_0}{5\theta^3}. \quad (2.7.10)$$

Атомна теплоємність в цьому випадку буде дорівнювати

$$C_\mu = \frac{12\pi^4 R_0}{5\theta^3} T^3, \quad (2.7.11)$$

де R_0 – універсальна газова стала; θ – температура Дебая; T – температура кристалічної речовини.

Закон кубів Дебая добре працює при температурах, нижчих за $\frac{\theta}{50}$.

Вище цієї температури і до температури θ простої залежності молярної теплоємності від температури поки що не знайдено.

Згідно з теорією Дебая молярна теплоємність для широкого інтервалу температур від нуля до температури Дебая визначається за формулою

$$C_\mu(T) = 3R \left[12 \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{3 \left(\frac{\theta}{T} \right)}{e^{\frac{\theta}{T}} - 1} \right]. \quad (2.7.12)$$

Аналіз формули (2.7.12) показує, що при температурах, близьких до абсолютного нуля, тобто при $\frac{\theta}{T} \rightarrow \infty$ молярна теплоємність буде дорівнювати

$$C_{\mu}(T) = 3R \left[12 \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - 0 \right] = \frac{12\pi^4 R}{5\theta^3} T^3. \quad (2.7.13)$$

Цей вираз є законом кубів Дебая. При $T = \theta$ одержуємо закон Дюлонга і Піті.

$$C_{\mu}(T) = 3R \left[12 \int_0^1 \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{3}{e - 1} \right] \approx 3R. \quad (2.7.14)$$

$$\text{В цьому випадку } \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15} \quad \text{і} \quad \int_0^1 \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = 0,225.$$

2.7.4. Теплопровідність кристалів

В твердих тілах на відміну від газів і рідин неможлива конвекція, тобто рух атомів один відносно іншого. Кожен атом кристала зв'язаний з сусідніми атомами за допомогою молекулярних сил. Всі атоми перебувають в рівноважному стані.

Теплопровідність в кристалічній речовині здійснюється фононами. Енергетичні потоки фононів в кристалах залежать від градієнта температур. Кількісний тепловий потік фононів в кристалах добре описується законом теплопровідності Фур'є

$$dQ = - \kappa \frac{dT}{dx} dS dt, \quad (2.7.15)$$

де κ – коефіцієнт теплопровідності; $\frac{dT}{dx}$ – градієнт температури в напрямі осі x ; dS і dt переріз стержня і час переносу енергії в кристалічній речовині.

При низьких температурах слід врахувати квантовий характер

теплових хвиль в кристалі. Але у випадку, коли $h\nu_{\max} \ll kT$ в кристалі можливі будь-які коливання. В цьому випадку в кристалі можливі довільні квантові переходи. Через це квантовий характер теплопровідності є непомітним.

При температурах, для яких $h\nu_{\max} \gg kT$ в кристалі збуджуються коливання з достатньо малими частотами. В цьому випадку теплопровідність носить чисто квантовий характер з малими енергетичними переходами.

Лекція 8. Електронні властивості напівпровідників

2.8.1. Власна провідність напівпровідників.

2.8.2. Домішкова провідність напівпровідників.

2.8.3. Контакт двох напівпровідників з різним типом провідності.

Напівпровідникові діоди. Тупельні діоди.

5.4.1. Власна провідність напівпровідників

Речовини, питома електропровідність яких займає проміжний стан між металами й ізоляторами, називаються напівпровідниками. Всі речовини, які мають напівпровідникові властивості, можна поділити на дві великі групи, серед яких атомні напівпровідники і сполуки, які складаються із двох і більше різних атомів.

В групу атомних напівпровідників входять близько 12 хімічних елементів, серед яких: бор (B), вуглець (C), кремній (Si), фосфор (P), сірка (S), германій (Ge), миш'як (As), селен (Se), олово (Sn), сурма (Sb), телур (Te), йод (I). Крім того напівпровідникові властивості мають величезну кількість неорганічних і органічних сполук, серед яких: GaAs, InAs, GaP, GaSb, InSb та інші.

Як уже відмічалось, в напівпровідниковому кристалі при 0 К електрони заповнюють всі енергетичні рівні валентної зони. Енергетичні рівні зони провідності при цих умовах залишаються вільними. Зона заборонених енергій у напівпровідниках не перевищує 2-3 еВ. При відсутності зовнішніх впливів (освітлення, рентгенівські і γ -промені) напівпровідники при 0 К є добрими ізоляторами.

В зоні провідності з'являються носії струму практично при будь-якій температурі, відмінній від абсолютного нуля. Це пов'язано з тим, що електрони провідності в кристалічній ґратці можуть одержати від ґратки завдяки тепловим коливанням вузлів і більшій енергії, ніж середні значення енергії коливань кристалічної ґратки kT .

В міру зростання температури за рахунок теплового руху частина електронів переходить з верхніх рівнів валентної зони на нижні рівні зони

провідності, створюючи тим самим дірки у валентній зоні. Носіями струму при цьому будуть електрони провідності й дірки у валентній зоні. Це і є власна провідність.

Імовірність того, що при температурі T електрон валентної зони одержить енергію ΔE , пропорційна $e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$. При кімнатній температурі така імовірність досить мала, але з ростом температури вона швидко зростає (рис. 2.36).

Поряд з переходом електронів з валентної зони в зону провідності відбувається і зворотний перехід електронів із зони провідності на вакантні рівні валентної зони. При цьому зникають і вільні електрони і вільні дірки. Процеси генерації (утворення) і рекомбінації (зникнення) вільних носіїв заряду ідуть одночасно. Тому кількість вільних електронів у зоні провідності завжди відповідає для напівпровідника з власною провідністю, числу вільних дірок у валентній зоні.

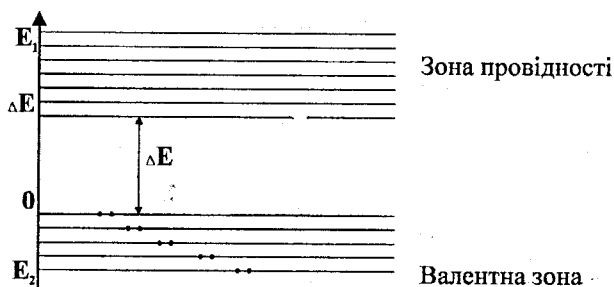


Рис.2.36

Питома електропровідність напівпровідника складається із електронної і діркової провідності, тобто

$$\sigma = q \cdot n(U_n + U_p), \quad (2.8.1)$$

де q – елементарний заряд; n – концентрація дірок у валентній зоні, або електронів у зоні провідності; U_n і U_p – рухливості електронів провідності і дірок.

Вільні носії електричного заряду, які утворюються при переході електронів із валентної зони у зону провідності називаються власними носіями, а провідність цих носіїв називається власною провідністю.

Проведемо розрахунок концентрації електронів у зоні провідності і дірок у валентній зоні.

Імовірність заповнення електронами енергетичних рівнів зони провідності визначається функцією Фермі – Дірака

$$f(E)_e = \frac{1}{e^{\frac{E-E_\phi}{kT}} + 1}. \quad (2.8.2)$$

Імовірність заповнення дірками валентної зони буде дорівнювати

$$f(E)_d = 1 - f(E)_e = \frac{1}{e^{\frac{E-E_\phi}{kT}} + 1}. \quad (2.8.3)$$

Для знаходження концентрації вільних електронів у зоні провідності слід врахувати, що

$$n_e = \frac{N_e}{dV} = \frac{1}{dV} \int_{\Delta E}^{\infty} g(E) f(E) dE, \quad (2.8.4)$$

де $g(E)$ – густина квантових станів в енергетичній зоні; $f(E)$ – імовірність заповнення квантових станів електронами в цій частині енергетичної зони; dE – енергетичний інтервал.

Густина квантових станів в енергетичній зоні для електронного газу дорівнює

$$g(E) = \frac{4\pi(2m_e)^{\frac{3}{2}} dV}{h^3} \cdot E^{\frac{1}{2}}. \quad (2.8.5)$$

Імовірність заповнення квантових станів електронами в зоні провідності напівпровідника легко знайти з розподілу Фермі – Дірака

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_\phi}{kT}} + 1}. \quad (2.8.6)$$

Якщо температура напівпровідника не дорівнює нулю, тобто $T > 0$, то одиницею в знаменнику розподілу Фермі – Дірака можна знехтувати, тому

$$f(E) = e^{-\frac{E-E_\phi}{kT}}; \quad (2.8.7)$$

З урахуванням цих зауважень, одержуємо:

$$n_e = \frac{4\pi(2m_e)^2}{h^3} \cdot e^{\frac{E_\Phi}{kT}} \cdot \int_{\Delta E}^{\infty} \frac{1}{E^2} e^{-\frac{E}{kT}} dE = \frac{4\pi(2m_e)^2}{h^3} \cdot e^{\frac{E_\Phi}{kT}} \cdot \int_0^{\infty} (E - \Delta E)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E}{kT}} dE.$$

Введемо позначення:

$$E - \Delta E = \varepsilon; \quad E = \varepsilon + \Delta E; \quad dE = d\varepsilon.$$

Тоді

$$n_e = \frac{4\pi(2m_e)^2}{h^3} \cdot e^{\frac{E_\Phi}{kT}} \cdot \int_0^{\infty} e^{\frac{\Delta E}{kT}} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \cdot \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon, \quad (2.8.8)$$

або

$$n_e = \frac{4\pi(2m_e)^2}{h^3} e^{\frac{E_\Phi - \Delta E}{kT}} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} (kT)^{\frac{3}{2}}. \quad (2.8.9)$$

У виразі (2.8.1.8) враховано, що

$$\int_0^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon = \frac{\sqrt{\pi}}{2} (kT)^{\frac{3}{2}}. \quad (2.8.10)$$

Для розрахунку концентрації вільних дірок у валентній зоні слід мати на увазі, що імовірність вакансій у цій зоні можна розрахувати так

$$f(E)_d = 1 - f(E)_e = 1 - \frac{1}{e^{\frac{E - E_\Phi}{kT}} + 1} = \frac{1}{e^{\frac{E - E_\Phi}{kT}} + 1} \approx e^{\frac{E - E_\Phi}{kT}} = e^{\frac{E_\Phi}{kT}} \cdot e^{-\frac{E}{kT}}.$$

З урахуванням імовірності заповнення дірками валентної зони і густини квантових станів для концентрації дірок одержимо

$$n_d = \frac{4\pi(2m_d)^2}{h^3} \cdot e^{\frac{E_\Phi}{kT}} \cdot \int_{-\infty}^0 \frac{1}{E^2} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} dE = \frac{4\pi(2m_d)^2}{h^3} \cdot e^{\frac{E_\Phi}{kT}} \cdot \int_0^{\infty} \frac{1}{E^2} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} dE.$$

Остаточно

$$n_d = \frac{4\pi(2m_d)^2}{h^3} e^{\frac{E_\Phi}{kT}} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} (kT)^{\frac{3}{2}}. \quad (2.8.11)$$

Особливістю власної провідності напівпровідників є те, що концентрація дірок у валентній зоні дорівнює концентрації електронів у зоні провідності. Прирівняємо праві частини рівностей (2.8.9) і (2.8.11)

$$\frac{4\pi(2m_e)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot e^{\frac{E_F - \Delta E}{kT}} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} (kT)^{\frac{3}{2}} = \frac{4\pi(2m_d)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot e^{-\frac{E_F}{kT}} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} (kT)^{\frac{3}{2}}.$$

Після відповідних скорочень та спрощень, одержуємо:

$$E_F = \frac{3}{4} \left(\frac{m_d}{m_e} \right) \cdot kT + \frac{\Delta E}{2}. \quad (2.8.12)$$

При абсолютному нулі температур перша складова виразу (2.8.12) перетворюється в нуль. Тому рівень Фермі для цього випадку буде розміщуватись точно посередині забороненої зони

$$E_F = \frac{\Delta E}{2}. \quad (2.8.13)$$

Навіть при температурі $T=300$ К перша складова виразу (2.8.12) не перевищує 0,007 еВ, чим порівняно з шириною забороненої зони можна знехтувати. Тому при $T>0$ положення рівня Фермі власного напівпровідника практично не змінюється

$$E_F \approx \frac{\Delta E}{2}. \quad (2.8.14)$$

2.8.2. Домішкова провідність напівпровідників

Деякі домішки і деякі види дефектів кристалічної ґратки суттєво впливають на електричні властивості напівпровідників. Один домішковий атом бору, або індію на 100 тисяч атомів основного напівпровідника (кремнію або германію), збільшує провідність напівпровідника не менше ніж у тисячу разів.

І кремній і германій кристалізуються у структуру типу алмазу. В такій структурі кожен чотиривалентний атом напівпровідника вступає у взаємодію з кожним із чотирьох сусідніх атомів (Рис. 2.37), утворюючи спільні ковалентні пари. Такий напівпровідник буде мати власну провідність.

Якщо тепер додати в кристалічну структуру домішковий п'ятивалентний або тривалентний атом, то він займе в ґратці місце одного

із основних атомів. Важливою особливістю таких напівпровідників є те, що в них при наявності домішок, крім власної провідності, виникає додаткова – домішкова провідність. Змінюючи концентрацію домішки, можна змінювати кількість носіїв заряду того чи іншого знака. Завдяки цьому створюються напівпровідники з переважною концентрацією – або негативно, або позитивно заряджених носіїв.

Ця особливість напівпровідників і відкриває широкі можливості для їх практичного застосування.

Домішковий п'ятивалентний атом порівняно легко втрачає один із п'яти валентних електронів, який не використаний для утворення стійкого ковалентного зв'язку. Енергія іонізації цього п'ятого електрона не перевищує $\Delta E_0 = 0,05$ еВ, що значно менше ширини забороненої зони основного напівпровідника ($\Delta E = 0,75$ еВ для германію і $\Delta E = 1,12$ еВ для кремнію).

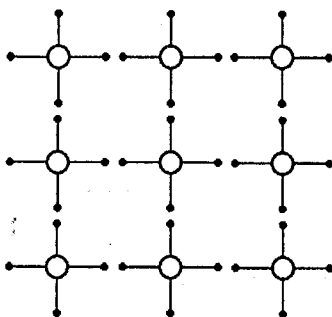


Рис. 2.37

Домішкові атоми з валентністю, вищою на одиницю від основного напівпровідника стають джерелом електронів для зони провідності, а тому називаються донорними атомами. Донорні атоми в зонній структурі напівпровідника утворюють домішковий донорний рівень, який розміщується біля стелі забороненої зони, поряд з зоною провідності (рис. 2.38).

Коли як домішку використати індій, атоми якого тривалентні, то характер провідності напівпровідника зміниться. Тепер для встановлення нормальних ковалентних зв'язків із сусідніми атомами атому індію не вистачає одного електрона. Внаслідок цього в кристалічній структурі утворюється неповноцінна (без одного електрона) ковалентна пара, яку називають діркою. Кількість дірок у кристалі дорівнюватиме кількості домішкових атомів.

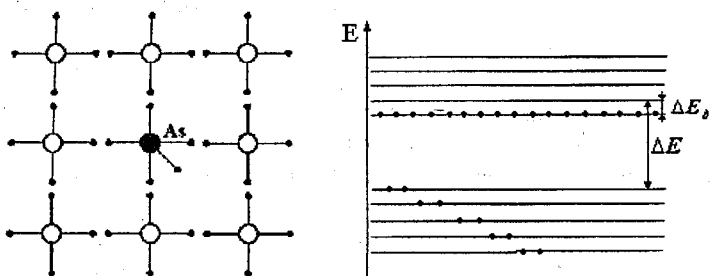


Рис. 2.38

Такі домішки називають акцепторами (приймачами електронів). Коли в кристалі створюється електричне поле, дірки переміщуються по полю і створюють діркову провідність. Напівпровідники з переважанням діркової провідності над електронною називають напівпровідниками р-типу.

Домішкові атоми з валентністю, меншою на одиницю валентності основного напівпровідника, утворюють рівень вакантних дірок, який на енергетичній схемі розміщується біля дна забороненої зони, поряд з валентною зоною. Цей рівень називається акцепторним рівнем (рис. 2.39).

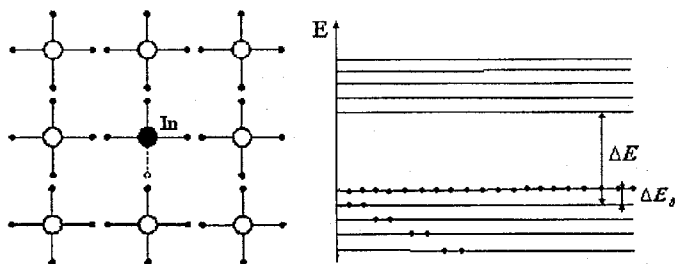


Рис. 2.39

Провідність домішкових напівпровідників при малих енергіях збудження в першу чергу забезпечується домішковими атомами, енергії іонізації яких досить малі порівняно з шириною забороненої зони. На

рис.2.40 показана залежність $\ln \sigma = f(\frac{1}{T})$ провідності домішкових напівпровідників від температури.

На цій залежності ділянка “ab” визначає провідність напівпровідника за рахунок лише домішкових акцепторних або донорних атомів. Ділянка “cd” – визначає лише власну провідність напівпровідника.

Домішкові атоми при деяких температурах стають повністю задіяними в провідності. Однак при цих температурах енергії для збудження електронів основних носіїв у валентній зоні ще не достатньо. Тому зростання температури в цьому випадку супроводжується певним “зменшенням” провідності напівпровідника.

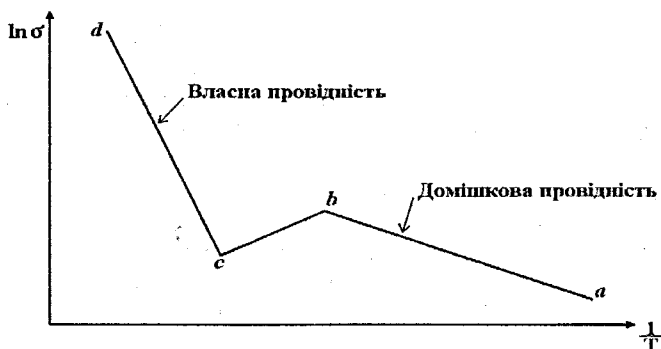


Рис. 2.40

Ця особливість провідності домішкового напівпровідника показана на ділянці “bc”. В точці “b” всі домішкові атоми беруть участь у здійсненні провідності. Тому ділянка “bc” показує, що провідність домішкових атомів повністю себе вичерпала і залишається при подальшому підвищенні температури, незмінною.

При досягненні більш високої температури, в провідності напівпровідника починають брати участь атоми основного напівпровідника валентної зони. При цій температурі енергія зовнішнього збудження стає співрозмірною з шириною забороненої зони. Ділянка “cd” рис. 2.40 показує, що власна провідність напівпровідника стає, порівняно з домішковою провідністю, домінуючою.

2.8.3. Контакти двох напівпровідників з різним типом провідності. Напівпровідникові діоди. Тунельні діоди

Напівпровідники з донорними домішками називаються напівпровідниками *n*-типу. Напівпровідники з акцепторними домішками називаються напівпровідниками *p*-типу.

Якщо привести такі два напівпровідники до ідеального електричного контакту, то на межі їх поділу одержимо *p-n*-перехід. Фізично *p-n*-перехід є подвійним електричним шаром, який утворюється на межі поділу напівпровідників з різним типом провідності. Причому слід відмітити, що подвійний електричний шар створюється лише не основними носіями.

Виникнення подвійного електричного шару відбувається в результаті складних процесів дифузії основних носіїв біля межі поділу напівпровідників. Дифузійні потоки електронів і дірок через межу поділу напівпровідників розпочинаються одночасно зразу ж після створення стійкого електричного контакту між напівпровідниками під впливом відповідних градієнтів концентрацій $\frac{\partial n_0}{\partial x}$ і $\frac{\partial p_0}{\partial x}$ у взаємо протилежних напрямках. У результаті дифузії основних носіїв через межу поділу напівпровідників створюються умови для рекомбінації з наявними там основними носіями протилежного знаку. Процес дифузії основних носіїв через межу поділу двох напівпровідників призупиняється дією електричного поля подвійного електричного шару неосновних носіїв, яке виникає внаслідок цієї дифузії (рис. 2.41).

Утворений *p-n*-перехід має своє внутрішнє електричне поле, яке направлене з сторони *n*-напівпровідника в сторону *p*-напівпровідника.

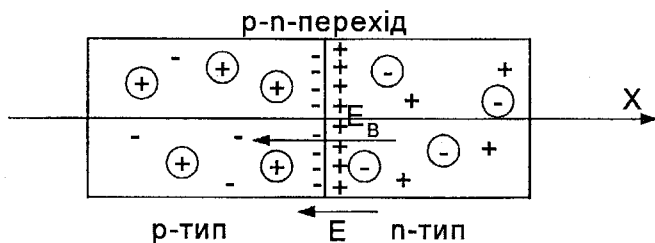


Рис. 2.41

По суті це поле перешкоджає переходу основних зарядів через межу поділу напівпровідників. В умовах рівноваги через межу поділу двох

напівпровідників зможуть переходити лише ті вільні носії, енергія яких вища за висоту потенціального бар'єра p - n -переходу.

Зупинимось на здатності p - n -переходів випрямляти змінний електричний струм.

В загальному випадку через p - n -перехід діода можуть переходити як основні носії у вигляді двох дифузних струмів I_d і I_e , так і не основні носії у вигляді двох дрейфових струмів I_d' і I_e' .

Дрейфові струми створюються лише не основними зарядами і вони на кілька порядків менші дифузних струмів основних носіїв. У рівноважному стані сумарний струм основних і не основних носіїв дорівнює нулю.

Зовнішня різниця потенціалів, прикладена до p - n -переходу може порушити цю рівновагу. Результируючий струм через p - n -перехід перестає бути рівним нулю.

Нехай до p - n -переходу діода прикладена зовнішня різниця потенціалів так, що в якийсь момент на n -напівпровідник подається додатний потенціал, а на p -напівпровідник подається від'ємний потенціал (рис.2.42). Напруженості внутрішнього і зовнішнього полів збігаються за напрямком.

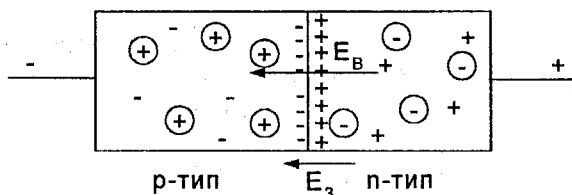


Рис. 2.42

Як внутрішнє так і зовнішнє поля перешкоджають дифузії основних носіїв. Діод відкритий лише для неосновних носіїв, яких в обох напівпровідниках дуже мало. Сумарний струм, який буде проходити через діод складається з двох дрейфових струмів неосновних носіїв, що мають різні напрямки

$$I = I_d' + I_e'.$$

Потенціальний бар'єр між двома напівпровідниками зріс на величину $q_e U$ (рис. 2.43).

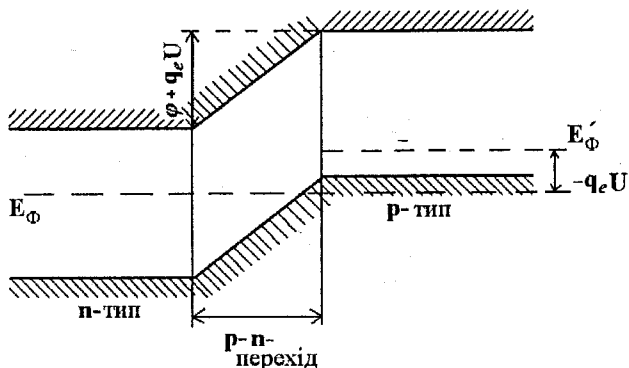


Рис. 2.43

Струм, який протікає через *p-n*-перехід, називається зворотним струмом і від величини зовнішньої різниці потенціалів практично не залежить.

Нехай зовнішня різниця потенціалів, прикладена до *p-n*-переходу в певний момент часу так, як показано на рис. 2.44.

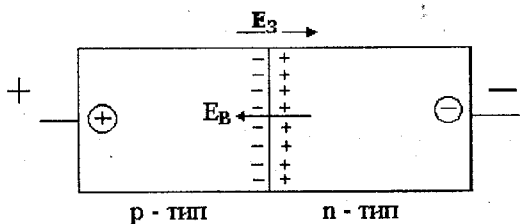


Рис. 2.44

Напрямок напруженості внутрішнього поля E_B не збігається з напрямком напруженості зовнішнього поля E_3 . Потенціальний бар'єр, який створюється цими полями дорівнює $\phi - q_e U$. З рис. 2.44 видно, що струм через *p-n*-перехід має створюватись дифузиею основних зарядів, тобто струмами, які течуть в різних напрямках

$$I = I_d + I_c.$$

Рівень Фермі E_F в цьому випадку для напівпровідників *n*-типу і *p*-типу збігається, в той час як при зворотній різниці потенціалів рівні дещо зміщені на величину $q_e U$ (рис. 2.45).

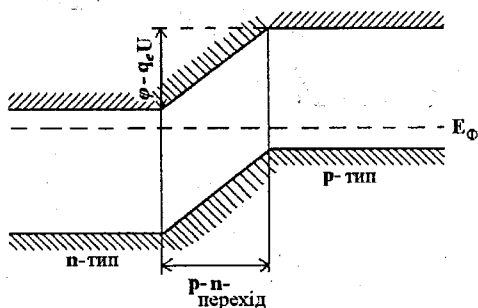


Рис. 2.45

Струм для випадку прикладеної зовнішньої різниці потенціалів, показаної на рис. 2.44 і 2.45 називається прямим струмом. Прямий струм перевищує величину зворотного струму не менше як у 1000 разів. З ростом величини зовнішньої напруги прямий струм зростає за експоненціальним законом. Рівняння залежності струму через *p-n*-перехід від прикладеної до нього різниці потенціалів називається вольтамперною характеристикою

$$I = I_0 \left(e^{\frac{q_e U}{kT}} - 1 \right),$$

де U – зовнішня різниця потенціалів, прикладена до *p-n*-переходу з урахуванням експоненціального закону; I_0 – величина струму, до якого прямує величина зворотнього струму при збільшенні за абсолютною величиною зворотної напруги.

При кімнатній температурі величина $kT \approx 0,025$ еВ. При прямій напрузі $U = +0,1$ еВ величина $e^{\frac{q_e U}{kT}} > 50$. В цьому випадку одиницею нехтують. Прямий струм зростає за експоненціальним законом.

Вольтамперна характеристика *p-n*-переходу нелінійна, тому *p-n*-перехід має властивість односторонньої провідності. Опір у зворотному напрямі має досить значну величину, порівняно з опором у прямому напрямі.

При підвищенні температури прямий струм через *p-n*-перехід зростає, але не значно, тому що його величина залежить від концентрації основних носіїв заряду. При кімнатній температурі концентрація основних носіїв близька до стану насичення.

Зворотний струм з підвищенням температури зростає досить швидко, оскільки концентрація неосновних носіїв зростає досить швидко за експоненціальним законом.

Вольтамперна характеристика діода показана на рис. 2.46

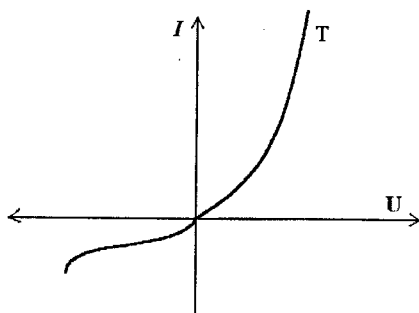


Рис. 2.46

Масштаби прямого і зворотного струмів, прямої і зворотної напруги вольтамперної характеристики відрізняються відповідно на три і більше ніж на два порядки.

Напівпровідникові діоди, для побудови яких використані високолеговані напівпровідники, називаються тунельними діодами. В основі роботи таких діодів лежить тунельний ефект проникнення електронів через потенціальний бар'єр в області p - n -переходу.

В тунельному діоді p - n -перехід утворюється на межі електронної і діркової областей кристала з великою концентрацією донорів і акцепторів. Від цього ширина p - n -переходу в тунельному діоді досить незначна. Донорні і акцепторні рівні в таких напівпровідниках розчіплюються в зони. Донорні рівні практично перекриваються з зоною провідності, а акцепторні рівні перекриваються з валентною зоною. Тому ширина забороненої зони в такому випадку зменшується.

Рівні Фермі в таких високолегованих напівпровідниках розміщуються відповідно в зоні провідності і у валентній зоні. В такому діоді дно зони провідності p -напівпровідника розміщується нижче стелі валентної зони p -області. Частина електронів в зоні провідності n -напівпровідника розміщуються на рівнях з енергіями, які дорівнюють енергіям електронів в валентній зоні p -напівпровідника. Аналогічно густина електронів в валентній зоні p -напівпровідника розміщується на рівнях з енергіями, які дорівнюють енергіям електронів в зоні провідності n -напівпровідника.

Невелика ширина p - n -переходу робить можливим проникнення електронів через цей перехід за рахунок тунельного ефекту. В цьому випадку утворюються відповідні умови для таких переходів, тобто

утворюються з протилежної сторони p - n -переходу необхідні вакансії, або вакантні рівні.

Тунельні діоди працюють на досить низьких напругах і споживають незначну енергію. Використовують тунельні діоди там, де бракує енергетичних потужностей, а саме — в космічній техніці, сучасній телевізійній і радіоапаратурі.

ЛИТЕРАТУРА

1. Савельев И. В. Курс общей физики: Учеб. Пособие. В 3-х т. Т3. Квантовая оптика. Атомная физика. Физика атомного ядра и элементарных частиц.- М.: Наука, 1987.- 320 с.
2. Бушманов Б.Н., Хромов Ю.А. Физика твердого тела: Учеб. Пособие. -М. Высшая школа, 1971.-222 с.
3. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела: В 2-х т. -М.: Мир, 1979.-422 с.

З М І С Т

Розділ 1. Елементи квантової фізики

Лекція 1. Корпускулярно - хвильовий дуалізм речовини

1.1.1. Ядерна модель атома. Теорія Бора і її суперечності	3
1.1.2. Гіпотеза й формула де Бройля. Дослідне обґрунтування корпускулярно - хвильового дуалізму речовини	5
1.1.3. Співвідношення невизначеностей. Межі використання законів класичної фізики	11

Лекція 2. Основні поняття квантової механіки

1.2.1. Поняття стану частинки у квантовій механіці. Хвильова функція і її статистичний зміст. Стандартні умови	16
1.2.2. Загальне (часове) рівняння Шредінгера	18
1.2.3. Рівняння Шредінгера для стаціонарних станів.....	20

Лекція 3. Найпростіші задачі квантової механіки

1.3.1. Рух вільної частинки	21
1.3.2. Частинка в одновимірному потенціальному ящику	22
1.3.3. Гармонічний квантовий осцилятор	27
1.3.4. Проходження частинки крізь потенціальний бар'єр. Тунельний ефект	32

Лекція 4. Фізика атомів і молекул

1.4.1. Використання рівняння Шредінгера до атома водню. Хвильова функція. Квантові числа	34
1.4.2. Енергія атома водню і його спектр. Виродження рівнів. Правила відбору	39
1.4.3. Механічний і магнітний моменти атома водню	42

Лекція 5. Багатоелектронні атоми

1.5.1. Досліди Штерна й Герлаха. Спін електрона	45
1.5.2. Принцип нерозрізненості тотожних частинок. Принцип Паулі	47
1.5.3. Розподіл електронів за станами. Періодична система елементів .	49
1.5.4. Рентгенівські промені. Суцільний спектр і його межі. Характеристичний спектр. Закон Мозлі	51

Лекція 6. Молекула

1.6.1. Взаємодія атомів. Іонний і ковалентний зв'язок атомів у молекулах. Поняття про теорію обмінних сил	54
1.6.2. Енергетичні рівні молекул. Молекулярні спектри. Парамагнітний резонанс	59
1.6.3. Комбінаційне розсіювання світла	63
1.6.4. Поглинання. Спонтанне й вимушене випромінювання. Оптичні квантові генератори	64

Розділ 2. Елементи статистики

Лекція 1. Основні статистичні поняття

2.1.1. Статистичний і термодинамічний методи вивчення макроскопічних систем	69
2.1.2. Імовірність. Середні значення фізичних величин. Функція розподілу	70
2.1.3. Фазовий простір. Комірка фазового простору. Число станів у просторі імпульсів. Густина станів для вільної частинки	72

Лекція 2. Класичні розподіли

2.2.1. Розподіл Максвелла - Больцмана та його аналіз	76
2.2.2. Розподіл Больцмана. Барометрична формула	77
2.2.3. Розподіл Максвелла молекул за швидкостями. Найбільш імовірна швидкість молекул. Середня і середньоквадратична швидкості газових молекул	78

Лекція 3. Молекулярна фізика й термодинаміка

2.3.1. Молекулярно-кінетична теорія. Основні положення МКТ	83
2.3.2. Основне рівняння МКТ газів. Температура.	85

Лекція 4. Термодинаміка

2.4.1. Внутрішня енергія. Кількість теплоти. Робота в термодинаміці ...	91
2.4.2. Перший закон термодинаміки	94
2.4.3. Теплоємність ідеального газу	98
2.4.4. Теплові двигуни. Термодинамічні цикли. Цикл Карно	103
2.4.5. Необоротність теплових процесів. Другий закон термодинаміки. Поняття про ентропію	109

Лекція 5. Елементи зонної теорії кристалів

2.5.1. Енергетичні зони в кристалах. Метали, діелектрики й напівпровідники з точки зору зонної теорії	117
2.5.2. Носії струму в кристалах. Квазічастинки. Ефективна маса носіїв струму в кристалі	121
2.5.3. Густина квантових станів у енергетичній зоні	122

Лекція 6. Електронний газ у металі

2.6.1. Розподіл електронів у металі за енергіями. Енергія Фермі	123
2.6.2. Розрахунок енергії Фермі. Середнє значення енергії електронного газу в металі. Температура виродження	125
2.6.3. Квантова теорія електропровідності металів	128
2.6.4. Теплоємність електронного газу	129

Лекція 7. Кристалічна ґратка. Теплові властивості твердих тіл

2.7.1. Будова кристалів. Фізичні типи ґраток	131
2.7.2. Дефекти в кристалах. Фонони	133
2.7.3. Теплоємність кристалів та її залежність від температури. Теорія Дебая	135

2.7.4. Теплопровідність кристалів	138
Лекція 8. Електронні властивості напівпровідників	
2.8.1. Власна провідність напівпровідників	139
2.8.2. Домішкова провідність напівпровідників	143
2.8.3. Контакт двох напівпровідників з різним типом провідності. Напівпровідникові діоди. Тунельні діоди	147
Література	153

Навчальне видання

**Сергій Григорович Авдєєв
Тодор Ілліч Бабюк**

ЛЕКЦІЇ З ФІЗИКИ

(квантова механіка, статистична фізика, фізика твердого тіла)

Курс лекцій

**Оригінал-макет підготовлено Авдєєвим С.Г.
Редактор С.А. Малішевська**

**Навчально-методичний відділ ВНТУ
Свідоцтво Держкомінформу України
серія ДК №746 від 25.12.2001
21021, м.Вінниця, Хмельницьке шосе, 95, ВНТУ**

Підписано до друку 24.01.05	Гарнітура Times New Roman
Формат 29,7 x 42 ¼	Папір офсетний
Друк різнографічний	Ум. друк. арк. 8.66

**Тираж 100 прим.
Зам. № 2005-010**

**Віддруковано в комп'ютерному інформаційно-видавничому центрі
Вінницького національного технічного університету
Свідоцтво Держкомінформу України
серія ДК № 746 від 25.12.2001
21021, м.Вінниця, Хмельницьке шосе, 95, ВНТУ**