

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Факультет информационных технологий

Л.Ю.Лапушонок

**ЛЕКЦИИ ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ
И КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ**

Учебное пособие

**Новосибирск
2011**

ПРЕДИСЛОВИЕ

Содержание последующего материала – конспект лекций по основам термодинамики и квантовой механики, читавшихся в соответствии с учебным планом в IV-ом семестре студентам II-го курса факультета информационных технологий (специальность прикладная информатика).

Этот материал не является профильным для студентов указанной специализации, и основное внимание, с учетом ограниченного лекционного времени, было уделено не описанию технических особенностей тех или иных физических экспериментов, не тщательным и подчас громоздким математическим выкладкам, а раскрытию сущности рассматриваемых явлений, донесению до учащихся основных фундаментальных выводов рассматриваемых дисциплин, умению довести до количественной оценки возникающие на практике задачи.

Кроме рассмотрения конкретных примеров "по ходу лекций" в конце каждой лекции приводится список вопросов и задач, которые предлагаются студентам для разбора. Ко всем задачам даны ответы и по многим приводятся решения.

Автор питает надежду, что данный материал будет полезен студентам разных специализаций для усвоения рассматриваемых вопросов и при подготовке к зачетам и экзаменам.

Глава 1

ТЕРМОДИНАМИКА

ВВЕДЕНИЕ

Термодинамика возникла в первой половине XIX в. как теоретическая основа зарождающейся теплотехники. Необходимо было понять закономерности превращения теплоты в механическую работу в тепловых двигателях и выяснить условия, при которых это превращение было бы оптимальным.

В дальнейшем центр тяжести термодинамических исследований сместился. Термодинамика в настоящий момент приобрела характер фундаментальной физической науки. Объектом ее исследований являются практически все процессы превращения материи, связанные с поглощением или выделением энергии, совершением работы, перемещением вещества и т. п.

По отношению ко всем процессам термодинамика отвечает на три главных вопроса:

- Возможен ли данный процесс при данных условиях?
- Если возможен, то в каком направлении он пойдет?
- Чем закончится процесс?

Термодинамика – одна из фундаментальных областей физики. В широком смысле ее трактуют как науку об энергии и ее свойствах, в узком смысле – как науку, изучающую свойства вещества в состоянии равновесия при некоторых изме-

нениях температуры, давления и химического состава.

Феноменологическая термодинамика или общая теория теплоты опирается на ряд положений, которые *вводятся как постулаты*, являющиеся обобщением многочисленных наблюдаемых макроскопических закономерностей. Она не вводит никаких гипотез и представлений о строении вещества и физической природе теплоты. Это обеспечивает общность и достоверность ее выводов в тех ситуациях, когда сохраняют достоверность те принципы (аксиомы) на которых она построена. Эти выводы используются практически во всех разделах науки, имеющих дело с макроскопическими процессами: теории упругости, гидро- и аэродинамике, теплотехнике, химии, электродинамике и пр.

Основные законы термодинамики, называемые началами термодинамики, оказываются справедливыми не только для любых макропроцессов, но и для любых веществ: твердых, жидких, газообразных, плазмы, металлов, полупроводников, диэлектриков и т. п. Термодинамика часто позволяет с общих позиций разобраться в физической сути конкретных задач.

"Теория оказывается тем более впечатляющей, чем проще ее предпосылки, чем значительнее разнообразие охватываемых ею явлений и чем шире область ее применимости. Именно поэтому классическая термодинамика производит на меня очень глубокое впечатление. Это – единственная общая физическая теория, и я убежден, что в рамках применимости своих основных положений она никогда не будет отвергнута". (А. Эйнштейн)

Более поздний подход, развившийся из молекулярно-кинетической теории вещества, ставит своей задачей объяснение макроскопических свойств тел и процессов путем детального разбора молекулярно-атомных процессов, которые лежат в

их основе. При этом макроскопические физические величины имеют смысл средних значений тех величин, которые характеризуют определенный атомный или молекулярный процесс, являясь средними значениями очень большого числа отдельных элементарных процессов.

Метод объяснения макроскопических свойств тел, опирающийся на их атомно-молекулярное строение, есть, по существу, метод статистический, и раздел теоретической физики, его применяющий, носит название статистической физики.

Статистическая физика, обосновывая законы термодинамики, их связь с законами движения частиц, из которых состоят макроскопические тела, одновременно позволяет выяснить границы применимости термодинамики.

ЛЕКЦИЯ 1

1.1 . Макроскопическая система. Внешние и внутренние макропараметры

Пространственные размеры макроскопических тел (макроскопических систем) много больше размеров частиц, из которых они состоят. Число частиц, входящих в состав макроскопических систем, огромно. Задание начальных положений и скоростей частиц однозначно определяет эволюцию системы. Ясно, что при очень большом числе частиц такое описание становится бессмысленным. Термодинамические же системы принципиально состоят из большого числа частиц, и их поведение определяют законы статистики¹.

Опыт показывает, что поведение термодинамической системы вполне может быть охарактеризовано сравнительно малым числом (макро)параметров (агрегированных или усредненных величин) таких как объем, давление, температура, плотность, концентрация, масса. Эти величины *имеют смысл при условии возможности их прямого или косвенного измерения*.

Макропараметры подразделяют на внешние и внутренние. Величины, определяемые внешней по отношению к рассматриваемой системе средой (телами) называются внешними параметрами. Это может быть, например, объем системы, напряженность электрических и магнитных полей, создаваемых источниками, не входящими в систему.

Величины, определяемые совокупным движением частиц рассматриваемой системы и их распределением в пространстве, называют внутренними параметрами. К ним можно от-

¹Практически достаточно нескольких сотен частиц, чтобы статические закономерности определяли поведение системы (иногда даже меньше, например, в статистической теории ядра).

нести, например, энергию, поляризацию, намагниченность, давление и ряд других величин. Внутренние параметры определяются как положением и движением входящих в систему частиц, так и значением внешних параметров.

В зависимости от рассматриваемых условий один и тот же параметр может быть как внешним, так и внутренним. Для газа в закрытом сосуде объем газа – внешний параметр, а его давление – внутренний. Для этого же газа в цилиндре под поршнем внешним параметром является давление, а объем – внутренним.

Внутренние параметры разделяют на интенсивные и экстенсивные. К интенсивным относят параметры, *не зависящие от массы или числа частиц системы* (например, давление, температура). Параметры, пропорциональные массе или числу частиц, называются экстенсивными или аддитивными (например, энергия). Экстенсивные параметры характеризуют систему в целом, интенсивные же параметры принимают определенные значения (имеют смысл) в каждой точке системы.

1.2 . Термодинамическое равновесие

Состояние системы определяется совокупностью независимых макропараметров.

Термодинамическое равновесие – состояние системы, когда ее внутренние и внешние параметры стационарны, т. е. не меняются во времени, и в системе отсутствуют потоки любого типа.

Термодинамическое равновесие – это динамическое равновесие, когда идут процессы молекулярного масштаба, но все макроскопические процессы отсутствуют, т. е. все макропараметры остаются неизменными во времени.

С микроскопической точки зрения такое состояние есть состояние *динамического равновесия* (между отдельными частями системы возможен, например, обмен частицами), так что равновесные значения параметров не фиксированы строго во времени, соответствуя статистически средним, усредненным по времени величинам, около которых возможны флуктуации.

1.3 . Термодинамический контакт

Абстрактно окружение изучаемой системы можно рассматривать как термостат, налагающий некоторые условия на изучаемую систему (например, условие постоянства температуры, давления и т. п.). Между системой и термостатом или, более общо, между термодинамическими системами возможны три вида взаимодействия:

1. Механическое, когда одна система совершает работу над другой с помощью механических или электрических сил.

2. Тепловое, когда происходит передача энергии в виде теплоты посредством теплопроводности или теплового излучения. Оболочка называется *адиабатической*, если через нее тепловое взаимодействие невозможно; состояние заключенной в такую оболочку системы остается неизменным при изменении температуры контактирующей с ней системы.

3. Взаимодействие, заключающееся в обмене веществом между системами. Например, такое взаимодействие обеспечивает полупроницаемая мембрана.

Рассматривая термостат как источник любого из вышеописанных взаимодействий, обычно принимают, что этот источник остается в заданном равновесном состоянии независимо от того, какое влияние он оказывает на контактирующую с ним систему.

1.4 . Изолированная система. Общее начало термодинамики. Термическое уравнение состояния

Изолированная система – система, которая заключена в твердую адиабатическую оболочку и при этом внешние силовые поля (гравитационные, электромагнитные и т. п.) остаются неизменными. Другими словами, изолированная система – система, не обменивающаяся с внешними телами ни энергией (в том числе и излучением), ни веществом.

Общее начало термодинамики утверждает, что каково бы ни было начальное состояние изолированной макроскопической системы, в ней в конце концов установится состояние термодинамического равновесия, из которого она самопроизвольно выйти не может.

Этот постулат выводит из рассмотрения явления, связанные с большими самопроизвольными отклонениями от равновесного состояния, а также те системы, для которых равновесное состояние невозможно. Таким образом термодинамический подход не применим к системам с небольшим числом частиц (при этом флуктуации становятся большими) и для систем галактических размеров, гравитационное взаимодействие в которых приводит к возникновению непрерывно сменяющих друг друга больших флуктуаций.

При контакте тел через разделяющую жесткую теплопроводящую оболочку, исключаяющую механическое и химическое взаимодействие, в конце концов должно наступить равновесие, при котором обмен энергией между телами прекращается. (При этом в отсутствие перегородки механического и химического равновесия между телами может и не быть). В этом случае говорят, что тела находятся в *тепловом* или *термическом равновесии* и имеют **одинаковые температуры**.

Подчеркнем, что температура зависит только от внутреннего состояния системы.

Если имеются три системы А, В и С и при этом системы А и В порознь находятся в тепловом равновесии с системой С, то между системами А и В также существует термическое равновесие (свойство транзитивности теплового равновесия). Это свойство транзитивности теплового равновесия составляет содержание второго постулата термодинамики, из которого следует, что *состояние термодинамического равновесия системы определяется не только внешними параметрами, но и температурой, характеризующей внутреннее состояние системы. Все равновесные внутренние параметры системы являются функциями внешних параметров и температуры.* Это еще одна формулировка этого постулата.

Значения температур разных систем при их тепловом контакте в результате обмена энергией становятся со временем одинаковыми и не меняются как при продолжающемся контакте, так и после его устранения. Ясно, что все части сложной системы, находящейся в равновесии, имеют одинаковую температуру.

Необходимо условиться, какая температура тела больше, а какая меньше. Полагается, что при подводе к телу энергии при постоянных внешних параметрах его температура повышается. Если t_1 и t_2 – температуры двух тел, то соотношение $t_1 = t_2$ является условием их теплового равновесия. Если же $t_1 > t_2$, то при тепловом контакте температура t_1 будет уменьшаться, а t_2 – расти.

Согласно второму постулату изменение температуры может быть найдено по изменению какого-либо внутреннего параметра. На этом основано устройство различных термометров.

Для суждения об одинаковости или различия температур двух рассматриваемых тел нет необходимости приводить их в тепловой контакт друг с другом. Можно воспользоваться третьим телом -термометром, приводимым последовательно в контакт с рассматриваемыми телами. Если это третье тело настолько мало, что при приведении в контакт с каждым из рассматриваемых тел температура последних практически не меняется (хотя изменения температуры термометра тела может быть значительным), то с помощью этого тела можно констатировать равенство или различие температур рассматриваемых тел.

Рассмотрим произвольный термометр. Буквой ψ обозначим *термометрическую величину* (объем, электрическое сопротивление, эдс термопары и т. п.). При росте или падении температуры величина ψ должна меняться *монотонно*, чтобы обеспечить взаимно однозначное соответствие между величинами ψ и T . (Здесь и далее величина температуры обозначается буквой T). По самому смыслу между величинами ψ и T должна существовать функциональная связь:

$$T = f(\psi).$$

В качестве $f(\psi)$ надо выбрать какую-либо произвольную монотонную функцию величины ψ . Простейший способ состоит в том, чтобы в качестве $f(\psi)$ взять линейную однородную функцию, положив

$$T = B\psi.$$

Постоянную B можно выбрать произвольно; этим выбором однозначно определится и единица температуры – градус. В действительности поступают иначе. Постоянную B вычисляют, приписывая какой-либо температурной точке определенную температуру или двум температурным точкам – опреде-

ленную разность температур.

Идеальные газы с большой точностью подчиняются закону Бойля–Мариотта: *произведение объема данной массы газа на его давление линейно зависит только от температуры:*

$$PV = CT, \quad (1)$$

где постоянная C зависит только от массы газа и практически не зависит от его химической природы. Таким образом приходят к *идеально-газовой шкале температур*. Идеально-газовая температура – это температура, отсчитываемая по газовому термометру, наполненному сильно разреженным газом.

Практически газовый термометр может быть реализован двумя равноправными способами. В одном способе объем газа V поддерживается неизменным, а индикатором служит давление P . Во втором способе давление и объем меняются ролями. Принципиально оба способа равноправны. Первый способ более удобен; он и применяется на практике.

Единица температуры идеально-газовой шкалы называется *кельвин* (сокращенно K). *Эта единица однозначно определяется требованием, чтобы температура тройной точки воды была равна $273,16 K$.*

Так называемая *абсолютная термодинамическая шкала температур* строится на основе второго начала термодинамики. Ее называют также шкалой Кельвина, впервые в 1848 г. предложившего эту шкалу. С ней мы познакомимся позднее. При помощи этой шкалы можно измерять любые температуры, как бы велики или малы они не были. В интервале от $4 K$ до $1338 K$ (температура плавления золота) идеально-газовая и абсолютная термодинамические шкалы практически совпадают.

² Точка, при которой находятся в равновесии все три фазы воды: лед, жидкость и пар.

Уравнение состояния. На практике применение законов термодинамики к каким-либо процессам требует выявления связей между макропараметрами, характеризующими состояние тел, принимающих участие в процессе. Как сказано выше, внутренние параметры являются функциями внешних параметров и температуры. В состоянии термодинамического равновесия параметры, характеризующие состояние системы не независимы, а связаны определенным образом. Эту связь нельзя установить (вывести) из общих принципов. Она устанавливается либо экспериментально, либо (достаточно редко для относительно узкого круга простых моделей) из теоретических выводов статистической физики. Такую экспериментально или теоретически установленную связь называют *термическим уравнением состояния*. Уравнения состояния являются необходимым добавлением к термодинамическим законам, делая возможным их применение к реальным веществам.

В частности, опыт показывает, что для физически однородных и изотропных сред в равновесном состоянии давление (P), объем (V) и температура (T) находятся в функциональной зависимости, выражаемой *термическим уравнением состояния среды*

$$f(P, V, T) = 0.$$

Вид функции $f(P, V, T)$ различен для различных тел. Для идеальных газов это уравнение Клайперона–Менделеева. Реальные газы лишь приближенно следуют этому уравнению.

Макроскопическая система может характеризоваться не обязательно давлением, объемом и температурой, но и другими параметрами. Например, как известно из электродинамики, диэлектрик характеризуется поляризацией \mathbf{P} и напряженностью электрического поля \mathbf{E} . В изотропном диэлектри-

ке эти величины связаны уравнением состояния

$$\mathbf{P} = (\varepsilon(T) - 1)\mathbf{E}/4\pi,$$

где $\varepsilon(T)$ – диэлектрическая проницаемость среды, зависящая от температуры, \mathbf{E} – напряженность электрического поля. Вообще, система может характеризоваться не одним термическим уравнением состояния.

Уравнение состояния принадлежит к числу важнейших характеристик макроскопических свойств физически однородных тел.

1.5 . Квазистатические процессы

Особую роль в термодинамике играет понятие квазистационарного или равновесного процесса. Это такой процесс перехода системы из одного состояния в другое, с которым можно сопоставить реально возможный обратный переход, последовательно повторяющий в обратном порядке все промежуточные состояния рассматриваемого процесса и после завершения которого не остается никаких изменений в окружающих телах.

Квазистатические или равновесные процессы – идеализированные процессы, состоящие из непрерывно следующих состояний равновесия. Это означает, что в квазистатическом процессе все параметры системы изменяются физически бесконечно медленно, так что система все время находится в равновесных состояниях. Соседние состояния отличаются на бесконечно малую (в пределе нулевую) величину, чтобы такое же малое изменение могло заставить процесс идти и в противоположном направлении.

Квазистатические процессы являются абстракцией никогда не реализующейся в природе. Но к ним можно подойти

сколь угодно близко. Многие реальные процессы, идущие с конечными скоростями, часто могут считаться приблизительно квазистатическими. Таковы, например, процессы расширения газов в цилиндрах тепловых двигателей или компрессоров.

Введение в рассмотрение таких процессов сильно упрощает термодинамическое исследование, так как для мгновенного описания состояния системы требуется столько же параметров, как и для описания равновесного состояния. Только по отношению к таким процессам соотношения термодинамики имеют вид равенств или уравнений.

Изучение таких процессов важно еще и потому, что именно при таких процессах ряд представляющих большой (в том числе практический) интерес величин, например к.п.д. тепловых машин, имеет предельные, максимально возможные значения. Поэтому выводы термодинамики равновесных (квазистатических) процессов играют роль своего рода предельных соотношений (теорем).

В термодинамике часто рассматриваются следующие квазистатические процессы: 1) *изобарный* процесс – процесс, при котором давление остается постоянным ($P = const$); 2) *изохорный* процесс – процесс, проходящий в постоянном объеме ($V = const$); 3) *изотермический* процесс – процесс, проходящий при постоянной температуре ($T = const$); 4) *адиабатический* процесс, при котором медленные изменения происходят при отсутствии теплового (и материального) контакта с окружающей средой.

1.6 . Макроскопическая работа

При квазистатическом процессе элементарная работа сил системы (δA), находящейся под постоянным давлением (P),

описывается выражением

$$\delta A = PdV,$$

где dV – элементарное приращение объема системы. Работа при конечном процессе

$$A = \int PdV.$$

Однако $P = P(V, T)$, и, меняя в ходе процесса различным образом температуру системы, можно перевести ее из начального положения в конечное бесчисленным числом способов. Каждому из этих способов будет соответствовать свое значение работы. Таким образом работа не определяется заданием начального и конечного состояний системы, а зависит от способа ("пути") перехода из начального в конечное состояние. Изменение в ходе процесса различным образом температуры можно осуществить соответствующим подводом и/или отводом тепла к системе.

Таким образом количество подведенного (отведенного) от системы тепла, как и количество совершенной системой работы, не определяется ее начальным и конечным состоянием. Про такие величины говорят, что они *не являются функциями состояния*.

Те величины, которые полностью определяются состоянием системы в данный момент и не зависят от предыстории системы называются *функциями состояния*. Они имеют вполне определенные значения при каждом состоянии системы. *Понятие функции состояния является одним из базовых понятий термодинамики*.

Таким образом элементарная работа сил системы и подводимое к системе тепло в общем случае не являются полными дифференциалами каких-либо функций состояния, и поэтому

для них используется специальное обозначение δA , отличающее их от полных дифференциалов.

Вопросы:

Что такое: 1) (макро)параметры системы?; 2) адиабатическая оболочка, изолированная система?; 3) термодинамическое равновесие?; 4) функции состояния? 5) термическое уравнение состояния?; 6) общее начало термодинамики?; 7) температура?; 8) внутренняя энергия?; 9) количество теплоты, теплообмен?.

ЗАДАЧА

1. Имеются два тождественных газовых термометра с постоянным объемом, в которых индикатором температуры является изменение давления. Один из термометров наполнен идеальным газом, другой – газом, подчиняющимся уравнению состояния

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = f(t),$$

где a и b – постоянные, а f – однозначная функция только температуры. Показать, что при любых температурах показания термометров будут одинаковыми.

ЛЕКЦИЯ 2

1.7 . Первое начало термодинамики

Энергия – общая мера различных процессов и видов взаимодействия. Установлено, что все формы движения превращаются друг в друга в строго определенных количественных соотношениях; именно это обстоятельство позволило ввести понятие об энергии, т. е. позволило измерять различные физические формы движения и взаимодействия единой мерой. Важность этого понятия определяется тем, что энергия (полная энергия) подчиняется закону сохранения³, значение которого для науки, техники и мировоззрения огромно.

Первое начало термодинамики утверждает, что всякая система (тело) обладает внутренней энергией U , причем внутренняя энергия может уменьшиться, если система (тело) совершает работу A , и увеличиться, если ей сообщают теплоту Q :

$$U_2 - U_1 = \Delta U = Q - A. \quad (1)$$

Это математическое выражение первого начала термодинамики при конечных изменениях в системе. При этом полагается, что система является закрытой, т. е. отсутствует изменение энергии системы за счет переноса в систему вещества из окружающей среды и наоборот. Отметим, что сумма в правой части (1) является алгебраической. Каждое слагаемое может быть как положительным, так и отрицательным.

Внутренняя энергия играет чрезвычайно важную роль в термодинамике. Внутренняя энергия системы определяется как полная энергия, заключенная в системе за вычетом ме-

³ Открытие этого закона связано с именами Ю. Майера, Дж. Джоуля и Г. Гельмгольца, сформулировавшего в 1847 г. первое начало термодинамики и уяснившего его всеобщий смысл как закона сохранения энергии.

ханической энергии (за вычетом кинетической и потенциальной энергии ее центра масс). С точки зрения молекулярных представлений внутренняя энергия системы равна сумме кинетической энергии теплового движения молекул и энергии их взаимодействия.

Внутренняя энергия является функцией состояния системы, однозначно определяемой макропараметрами системы. В противном случае это привело бы к нарушению закона сохранения энергии. Поэтому изменение внутренней энергии является полным дифференциалом (что отражено в написании). Внутренняя энергия определяется в термодинамике неоднозначно, а с точностью до аддитивной постоянной (как и потенциальная энергия в механике). Реальное же значение в термодинамике имеет разность внутренних энергий в различных состояниях.

Подчеркнем важный момент: работа и количество тепла, являясь мерой изменения энергии, вместе с тем не тождественны энергии. Энергия характеризует систему, являясь функцией состояния. Система обладает определенным значением энергии и тогда, когда с ней не происходит никаких изменений. Понятия же работы и переданного тепла имеют смысл лишь тогда, когда происходит процесс, изменяющий состояние системы. Говорить же о запасе тепла или содержащейся в теле работы бессмысленно.

Первый закон термодинамики – частный случай закона сохранения энергии. В нем специально выделена часть, связанная с передачей энергии путем теплообмена, ввиду большой роли, которую играют эти процессы в реальных приложениях. При этом полагается, что есть возможность различить переданную теплоту и совершенную работу.

Из первого закона термодинамики, в частности, следует,

что если внутренняя энергия тела постоянна $\Delta U = 0$ и тело не получает и не отдает тепла $Q = 0$, то оно не может совершать работу: $A = 0$. Таким образом, нельзя получить работу из ничего (невозможен вечный двигатель первого рода)⁴.

Первое начало для закрытых систем (1) перепишем в виде

$$Q = \Delta U + A, \quad (2)$$

т. е. подведенная к системе теплота идет на изменение внутренней энергии системы и на совершение системой работы. Уравнение (2) справедливо для любых как равновесных, так и неравновесных процессов. Для бесконечно малого (поэтому, естественно, равновесного) процесса уравнение принимает вид

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (3)$$

Для равновесных процессов вместо работы сил системы часто рассматривается и работа над системой. В этом случае обе работы (самой системы и над ней) равны по величине, но противоположны по знаку $A = -A'$, т. е. для бесконечно малого процесса всегда $\delta A = -\delta A'$. Аналогично можно говорить количестве теплоты, отданном системой: оно равно и противоположно по знаку теплоте, полученной системой. В зависимости от того, о каких величинах идет речь, в уравнении (3) могут меняться знаки.

Рассмотрим одно важное следствие. При вращении мешалки в калориметре Джоуля с адиабатическими стенками вода нагревается. Приращение ее внутренней энергии равно работе внешних сил: $\Delta U = A'$. Но теперь никаким вращением мешалки невозможно вернуть воду в начальное состояние. Вообще, если адиабатически изолированная система переходит из состояния 1 в состояние 2, то обратный адиабатический

⁴ Французская академия в 1755 г. объявила, что не будет впредь рассматривать какие-либо проекты вечного двигателя.

переход в состояние 1 может оказаться невозможным. Таким образом, не всегда возможно адиабатически перевести систему из какого-либо состояния в другое, произвольно заданное состояние. Однако, при любых двух состояниях системы 1 и 2 всегда возможен один из адиабатических переходов: либо из состояния 1 в состояние 2, либо обратный переход из состояния 2 в состояние 1⁵.

1.8 . Теплоемкость

Теплоемкостью системы (тела) C называется отношение бесконечно малого количества тепла δQ , полученного системой, к соответствующему приращению dT его температуры:

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

Удельной теплоемкостью называется теплоемкость единицы массы системы (тела). Удобна также и молярная теплоемкость – теплоемкость одного моля вещества. Размерность теплоемкости $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1}$, удельной теплоемкости – $\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, молярной – $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. В силу исторических причин вместо Дж применяется также международная килокалория, равная 4, 1868 кДж.

Так как величина δQ зависит от процесса, то теплоемкость также определяется процессом. Одна и та же система в зависимости от происходящего в ней процесса обладает различными теплоемкостями, значения которых могут меняться в пределах от $-\infty$ до $+\infty$.

⁵ Забегая вперед, укажем, что второе начало термодинамики вводит функцию состояния системы – энтропию, с помощью которой формулируется общий критерий возможности или невозможности того или иного процесса.

Если внутреннюю энергию считать функцией переменных T и V , то для газа

$$\delta Q = dU + PdV = (\partial U/\partial T)_V dT + [(\partial U/\partial V)_T + P]dV.$$

Выражение для теплоемкости примет вид

$$C = (\partial U/\partial T)_V + [(\partial U/\partial V)_T + P](dV/dT). \quad (1)$$

Объем V зависит не только от температуры T , но и от давления P . Отношение dV/dT может принять любое значение в зависимости от того, как меняется давление. Особое значение имеют теплоемкости процессов, протекающих при постоянном давлении (изобарический процесс) и при постоянном объеме (изохорический процесс), обозначаемые символами C_P и C_V соответственно.

При изохорическом процессе ($V = const$) имеем

$$C_V = (\partial U/\partial T)_V. \quad (2)$$

Если же процесс изобарический ($P = const$), то

$$C_P = C_V + [(\partial U/\partial V)_T + P](dV/dT)_P. \quad (3)$$

1.9 . Внутренняя энергия идеального газа

Чтобы из общих термодинамических соотношений можно было получить конкретные результаты, надо знать термическое уравнение состояния $f(P, V, T) = 0$ и внутреннюю энергию системы как функцию параметров системы, определяющих ее состояние (калорическое уравнение состояния) $U = U(V, T)$. Оба этих соотношения не могут быть получены теоретическими методами формальной термодинамики, которая заимствует эти соотношения из опыта.

Рассмотрим приложение первого начала термодинамики к идеальным газам. Термическим уравнением состояния для идеальных газов является уравнение Клайперона–Менделеева:

$$PV = \nu RT, \quad (1)$$

где ν – количество молей газа, $R = 8,31$ Дж/(К·моль) – универсальная газовая постоянная.

Из тщательных экспериментальных исследований, проведенных совместно Дж. Джоулем и В. Томсоном, в частности следовало, что *внутренняя энергия идеального газа есть функция только температуры*⁶ $U = U(T)$, или $U(T, V_1) = U(T, V_2)$. Однако вид этой функции нельзя установить методами формальной термодинамики. Эта функция может быть выражена через теплоемкость идеального газа. В самом деле, для любого тела величина C_V определяется выражением (8.2). Но для идеального газа U от V не зависит и посему

$$C_V = \frac{dU}{dT}, \rightarrow U = \int C_V dT. \quad (2)$$

Для многих газов, как показывает опыт, величина C_V в широком диапазоне температур (примерно от 100 K до 1000 K) остается почти постоянной, и если совсем пренебречь зависимостью C_V от температуры, то получим

$$U = C_V T. \quad (3)$$

Из формул (8.2) и (8.3) следует

$$C_P - C_V = [(\partial U / \partial V)_T + P](dV/dT)_P. \quad (4)$$

⁶ Далее будет показано, что этот вывод следует из уравнения Клайперона и второго начала термодинамики.

Применим эту формулу к идеальному газу. По закону Джоуля $(\partial U/\partial V)_T = 0$; из уравнения Клайперона–Менделеева следует $(dV/dT)_P = \nu R/P$. Отсюда получаем

$$c_p - c_v = R, \quad (5)$$

где c_p, c_v – молярные теплоемкости при постоянном давлении и при постоянном объеме соответственно ($C_P = \nu c_p, C_V = \nu c_v$).

Важное соотношение (5) называется *уравнением (формулой) Майера*.

1.10 . Адиабатический и политропический процессы в идеальном газе

Для одного моля идеального газа первое начало термодинамики с учетом (8.2) примет вид

$$\delta Q = c_v dT + P dV. \quad (1)$$

Уравнение Клайперона–Менделеева (термическое уравнение состояния) определяет $dT = (P dV + V dP)/R$. Подставив это выражение для dT в (1), и, учитывая формулу Майера(9.5), а также что в адиабатическом процессе $\delta Q = 0$, получим

$$\frac{dP}{P} = -\frac{c_p dV}{c_v V}, \quad \rightarrow \quad PV^\gamma = const,$$

где введено обозначение $\gamma = c_p/c_v$ – показатель адиабаты. Уравнение

$$PV^\gamma = const, \text{ или, что то же, } P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \quad (2)$$

– называется *уравнением Пуассона* (уравнением адиабаты).

Если, пользуясь уравнением Клайперона–Менделеева, исключить давление, то уравнение адиабаты примет вид

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}. \quad (3)$$

Из (2) и (3) следует, что при адиабатическом расширении газа ($dV > 0$) его температура и давление падают ($dT < 0$, $dP < 0$).

Политропическим называют процесс, при котором теплоемкость C остается неизменной. Частными случаями политропического процесса являются изохорический ($C = C_V$), изобарический ($C = C_P$), изотермический ($C = \infty$), адиабатический ($C = 0$).

Допустим, что теплоемкость одного моля (c) известна. Тогда $\delta Q = cdT$, и из первого начала (для идеального газа)

$$\begin{aligned} cdT &= c_v dT + PdV, \rightarrow (c_v - c) \frac{PdV + VdP}{R} + PdV = 0 \rightarrow \\ &\rightarrow (c_p - c)PdV = -(c_v - c)VdP, \rightarrow PV^n = \text{const}, \quad (4) \end{aligned}$$

где введено $n = (c_p - c)/(c_v - c)$ – показатель политропы.

Уравнение политропы

$$PV^n = \text{const} \quad (5)$$

по своей структуре схоже с уравнением адиабаты.

Вопросы: 1) Что такое теплоемкость системы? Удельная и молярная теплоемкости. 2) Почему теплоемкость зависит от процесса? 3) От чего зависит внутренняя энергия идеального газа? 4) Как записывается формула Майера?

ЗАДАЧИ

1. Воздушный шар диаметром 20 см находится под водой на глубине 10 м. Затем он погружается еще глубже и его диаметр становится 19,8 см. Оценить для случаев очень медленного и очень быстрого погружения, как изменятся температура и давление газа, каково полученное им тепло и совершенная работа, как изменится внутренняя энергия газа. Газ считать идеальным и принять $\gamma = c_P/c_V = 1,4$.

2. Доказать, что энтальпия идеального газа ($I = U + PV$) не зависит от давления, являясь функцией только температуры.

3. Идеальный газ расширяется от объема V_1 до V_2 . Процесс происходит: 1) изобарически, 2) изотермически, 3) адиабатически. Начертить графики этих процессов на диаграммах p, V и U, V . Определить: а) при каком процессе произведенная газом работа наименьшая; б) знак приращения внутренней энергии газа ΔU при каждом процессе.

Ответ: а) при адиабатическом; б) при изобарическом расширении $\Delta U > 0$, при изотермическом $\Delta U = 0$, при адиабатическом $\Delta U < 0$.

4. В вертикальном цилиндре под поршнем находится 1 моль идеального газа. Его давление на поршень уравнивается весом последнего и атмосферным давлением. Поршень выдвигают из цилиндра настолько медленно, что температура газа T в цилиндре остается практически постоянной. Найти работу, затраченную на увеличение объема газа в 2 раза. Трение поршня о стенки не учитывать.

Ответ: $A' = RT \cdot (1 - \ln 2)$.

5. Поршень делит цилиндрический сосуд на равные части объемом V_0 . Обе половины заполнены идеальным газом до давления p_0 . Найти работу необходимую чтобы, медленно

двигая поршень, сжать газ в одной из половин вдвое. Сосуд теплоизолирован. Поршень проводит тепло.

Ответ: $A' = 2p_0V_0/(\gamma - 1)((4/3)^{(\gamma-1)/2} - 1)$, $\gamma = c_p/c_v$.

6. Идеальный газ находится в эластичной адиабатической оболочке под давлением P_1 , имея температуру T_1 . Внешнее давление скачкообразно меняется до величины P_2 . Определить установившуюся температуру газа T_2 . Сравнить эту температуру с температурой, которая установилась бы в случае, если бы адиабатический процесс происходил квазистатически.

Решение. При переходе из начального состояния (T_1, V_1) в конечное (T_2, V_2) внешнее давление совершает над газом работу $A_{\text{внеш}} = P_2(V_1 - V_2)$, которая идет на приращение внутренней энергии $U_2 - U_1 = \nu c_v(T_2 - T_1)$. Используя уравнение Клайперона $PV = \nu RT$ и формулу Майера $c_p - c_v = R$, после несложных преобразований получим

$$T_2 = \frac{1}{\gamma} \left[1 + (\gamma - 1) \frac{P_2}{P_1} \right] T_1.$$

При квазистатическом адиабатическом процессе

$$T_2^{\text{квст}} = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}}.$$

Отсюда следует, что $T_2^{\text{квст}} > T_2$, если $P_2 > P_1$ и $T_2^{\text{квст}} < T_2$, если $P_2 < P_1$. (В этом можно убедиться, обозначив $x = P_2/P_1$ и сравнив производные $\partial T_2/\partial x$ и $\partial T_2^{\text{квст}}/\partial x$). Значит повышение температуры при внезапном адиабатическом сжатии и понижение при внезапном адиабатическом расширении меньше соответствующих величин при квазистатическом адиабатическом процессе.

ЛЕКЦИЯ 3

1.11 . Второе начало термодинамики

Первое начало термодинамики устанавливает существование у всякой равновесной системы однозначной функции состояния – внутренней энергии. В изолированной системе внутренняя энергия сохраняет свое значение. Однако, определяя количественную сторону превращения энергии, первое начало не дает указаний относительно направления протекающих в природе процессов.

Второе начало термодинамики устанавливает существование другой однозначной функции состояния – энтропии, которая, в отличие от внутренней энергии, может изменяться в изолированных системах: не меняется при равновесных процессах и возрастает при неравновесных. Совместно с первым началом второе позволяет получить термодинамические соотношения между различными макроскопическими параметрами системы.

Второе начало термодинамики также получено эмпирически, в связи с чем существуют его различные эквивалентные формулировки. Идея второго начала термодинамики связана с именем французского инженера Сади Карно, который в 1824 г. разработал *цикл Карно* – круговой процесс в тепловой машине, в результате которого тело, совершив работу, затем возвращается в исходное состояние, используя часть этой работы. Он первый показал, что полезную работу можно получить лишь в случае, когда тепло передается от нагретого тела к более холодному. Чтобы далее рассматривать различные формулировки второго начала термодинамики, рассмотрим схематически работу тепловой машины.

В цилиндре машины помещается газ или какое-либо другое

вещество, называемое рабочим телом. Для определенности будем полагать, что рабочим телом является газ. Цилиндр закрывается подвижным поршнем, который может скользить по стенкам цилиндра. Пусть на диаграмме VP начальное состояние рабочего тела изображается точкой 1. Приведем дно цилиндра в контакт с нагревателем. Газ будет нагреваться и расширяться. Он получит от нагревателя тепло Q_1 и совершит работу A_1 . Этот процесс переведет газ в состояние 2. По первому началу термодинамики

$$Q_1 = U_2 - U_1 + A_1.$$

Теперь надо вернуть систему в исходное положение, т. е. сжать газ. Надо постараться сделать это так, чтобы работа A_2 , затраченная на сжатие, была меньше A_1 . Для этого приведем цилиндр в контакт с холодильником и сожмем газ, приведя всю систему в начальное состояние. При этом газ отдаст холодильнику тепло Q_2 . По первому началу

$$-Q_2 = U_1 - U_2 - A_2$$

Таким образом наша тепловая машина совершила круговой процесс, в результате которого машина получила от нагревателя тепло Q_1 , отдала холодильнику тепло Q_2 , при этом тепло $Q = Q_1 - Q_2$ пошло на производство работы $A = A_1 - A_2$. Отношение

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (1)$$

называют коэффициентом полезного действия тепловой машины.

Возникает вопрос, нельзя ли построить периодически действующую тепловую машину без холодильника, т. е. добиться

того, чтобы $Q_2 = 0$ и $\eta = 1$? Такая машина могла бы превращать в работу всю теплоту, заимствованную из одного резервуара. Закону сохранения энергии это не противоречит. Такая машина могла бы производить работу за счет практически неисчерпаемых запасов внутренней энергии, содержащихся в воде океанов и морей, в недрах Земли, в атмосфере. Такую машину В. Оствальд назвал вечным двигателем второго рода, в отличие от вечного двигателя первого рода, производящего работу из ничего, что противоречит закону сохранения энергии.

Но уже Сади Карно понял, что такая машина принципиально невозможна. В своем знаменитом сочинении "О движущей силе огня и о машинах, способных развить эту силу" Карно вывел ряд правильных положений, с которыми мы познакомимся далее. Однако Карно вместе со своими современниками считал, что во всех процессах теплота не может создаваться и уничтожаться (теория теплорода). Эта ошибка не позволила ему дать четкую формулировку второго начала.

Опытные факты говорят о невозможности построения вечного двигателя второго рода. Невозможность построения такого перпетуум мобиле была возведена в постулат, называемый *постулатом второго начала термодинамики*.

Развивая идеи Карно немецкий физик Р. Клаузиус в 1850 г. и английский физик У. Томсон (получивший позднее за научные заслуги титул лорда Кельвина) в 1851 г. независимо друг от друга привели точные формулировки постулата второго начала термодинамики.

Формулировка Томсона: "Невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения теплового резервуара".

Под тепловым резервуаром понимают тело, находящееся

в состоянии теплового равновесия и обладающее внутренней энергией. Тепловой резервуар сам макроскопической работы не совершает, а может только передавать внутреннюю энергию другим телам. Если тело производит работу за счет энергии теплового резервуара, то оно называется рабочим телом.

Под единственностью результата в формулировке Томсона подразумевается, что в результате такого процесса во всех остальных телах не должно произойти никаких изменений (за исключением теплового резервуара, часть внутренней энергии которого пойдет на производство работы).

В формулировке Томсона существенно также и то, что процесс должен быть круговым. Процесс же, но не круговой, связанный с полным превращением в работу тепла, полученного рабочим телом от теплового резервуара, возможен. Пример такого процесса привел Планк. Пусть в вертикальном цилиндре с поршнем находится идеальный газ, а на поршне лежит груз (допустим, что это очень мелкий песок). Цилиндр приводится в контакт с тепловым резервуаром, температура которого все время превышает температуру газа в цилиндре на бесконечно малую величину. Если теперь бесконечно малыми порциями разгружать поршень, то газ будет изотермически расширяться, производя работу по поднятию груза. Внутренняя энергия идеального газа, зависящая только от температуры, будет оставаться неизменной, а все тепло, полученное от теплового резервуара, полностью перейдет в работу по поднятию груза. Но это процесс не круговой. Из формулировки Томсона следует, что оставив груз в поднятом положении, никаким способом нельзя привести газ и поршень в исходное положение, не вызвав в окружающих телах никаких изменений. Тем самым невозможен круговой процесс, в котором производится работа за счет энергии теплового резервуара, а при

этом в окружающих телах не происходит никаких изменений.

Условились называть процессом Томсона воображаемый круговой процесс, единственным результатом которого является производство работы за счет энергии теплового резервуара. Тогда постулат сводится к утверждению, что процесс Томсона невозможен.

Формулировка второго начала, приведенная Клаузиусом, существенно отличается от формулировки Томсона: "Теплота не может самопроизвольно переходить от тела менее нагретого к телу более нагретому". Под теплотой здесь понимается внутренняя энергия.

Постулат Клаузиуса никоим образом не сводится к утверждению, что при тепловом контакте двух тел теплота всегда переходит от более нагретого тела к менее нагретому. Такое утверждение вообще не составляет физического закона, являясь определением того, какое из тел условились называть более нагретым, а какое менее нагретым. Передать внутреннюю энергию можно не только при непосредственном контакте, но и рядом других способов. Например, излучением. Содержание постулата Клаузиуса как раз и состоит в том, что невозможно каким-либо способом забрать тепло от тела менее нагретого и передать его более нагретому и притом так, чтобы в природе больше не произошло никаких изменений. (В формулировке Клаузиуса слово "самопроизвольно имеет тот же смысл, что и словосочетание "без каких-либо изменений во всех остальных телах"). Любой воображаемый процесс, при котором осуществляется передача тепла от менее нагретого тела более нагретому без каких-либо изменений в окружающих телах называется процессом Клаузиуса. И постулат сводится к утверждению, что процесс Клаузиуса невозможен.

Но постулат Клаузиуса не утверждает, что передача тепла

от менее нагретого тела более нагретому вообще невозможна. Если же допустить процессы, приводящие к изменению состояния других тел, то передача тепла от менее нагретого тела более нагретому становится возможной. Так в холодильных машинах тепло передается от менее нагретых тел более нагретым. Это не противоречит постулату Клаузиуса, так как такой процесс происходит не самопроизвольно, а сопровождается работой электрического мотора.

Достаточно просто показать, что из невозможности процесса Томсона следует невозможность процесса Клаузиуса. Мы это доказательство не приводим, ограничившись утверждением физической эквивалентности постулатов Планка и Клаузиуса.

1.12 . Обратимые и необратимые процессы

Если в результате какого-либо процесса система переходит из состояния 1 в состояние 2 и если возможно вернуть ее каким-либо способом в исходное состояние 1 и притом так, чтобы в остальных телах не произошло никаких изменений, то такой процесс называется обратимым.

Примером необратимого процесса является передача тепла менее нагретым телам. Необратимыми являются также процесс получения теплоты трением, процесс расширения газа в пустоту, процесс диффузии.

Все квазистатические процессы обратимы, так как состоят из последовательности состояний равновесия. Если изменить знаки бесконечно малых приращений внешних параметров и температуры на противоположные, то система вновь вернется в исходное состояние; при этом в окружающих телах не будет никаких изменений. В частности, всякий круговой квазистатический процесс может происходить как в прямом,

так и в обратном направлениях. В этом случае говорят об обратимом цикле.

В термодинамике обычно рассматриваются обратимые процессы в узком смысле, когда система при возвращении в исходное состояние проходит ту же последовательность состояний, что и в прямом процессе.

Подчеркнем, что деление процессов на обратимые и необратимые относится лишь к процессам, охватывающими изолированную систему в целом; разделение же процессов на равновесные и неравновесные (или, что то же, квазистатические и неквазистатические) с этим не связано.

1.13 . Цикл Карно. Теорема Карно

Сади Карно впервые разработал метод циклов. Цикл – это последовательность процессов, которые возвращают в конечном счете всю систему участвующих в них тел в первоначальное состояние. Метод циклов оказал и оказывает большое влияние на развитие термодинамики.

Изменение состояния системы обычно характеризуют изменением трех основных параметров: температуры T , давления P и объема V . Французский физик Б. Клайперон в 1834 г. впервые предложил изображать на диаграмме процессы, составляющие цикл. Если по оси ординат такой диаграммы откладывать давление, а по оси абсцисс объем, то площадь, заключенная внутри замкнутой кривой, характеризующей изменение состояния системы, будет представлять собой работу, выполненную системой в результате цикла. Если в круговом процессе точка, изображающая состояние системы, перемещается по часовой стрелке, то работа системы положительна, в противном случае – отрицательна.

В соответствии со вторым началом термодинамики тепло-

вая машина должна иметь, по крайней мере, два тепловых резервуара: нагреватель и холодильник.

Особое значение для термодинамики имеет тепловая машина, у которой один нагреватель и один холодильник с постоянными температурами. Разработанный Карно цикл – обратимый круговой процесс, состоящий из двух изотерм и двух адиабат (рис. 1).

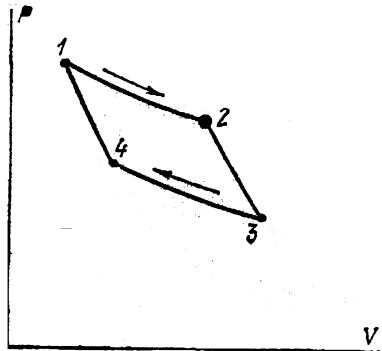


Рис.1

Пусть температуры нагревателя и холодильника равны T_1 и T_2 соответственно. Сначала рабочее тело, имея температуру T_1 , приводится в тепловой контакт с нагревателем. Затем, бесконечно медленно уменьшая внешнее давление,

рабочее тело будет равновесным образом расширяться по изотерме 1-2. При этом рабочее тело получает положительное количество теплоты Q_1 и совершает положительную работу A_{12} . В точке 2 тепловой контакт с нагревателем прекращается, рабочее тело адиабатически изолируется и происходит бесконечно медленное равновесное расширение по адиабате 2-3 с совершением положительной работы A_{23} за счет внутренней энергии тела. Температура тела при этом падает, и как только она достигнет температуры холодильника T_2 (точка 3) устанавливают тепловой контакт с холодильником. Теперь, бесконечно медленно увеличивая внешнее давление, равновесно сжимают тело по изотерме 3-4. При этом над системой совершается работа (т. е. сама система совершает отрицательную работу A_{34}). Рабочее тело отдает холодильнику некоторое количество тепла Q_2 . Состояние 4 выбирается так, чтобы можно было квазистатическим сжатием вернуть систему в исходное состояние 1. Для этого надо совершить над

системой работу (т. е. сама система совершит отрицательную работу A_{41}). Температура тела при этом поднимется до значения T_1 . В результате такого кругового процесса внутренняя энергия системы не изменится, а потому вся произведенная работа $A = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41} = Q_1 - Q_2$.

Рассмотрим простейший случай, когда в качестве рабочего тела используется идеальный газ. Так как внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры, то на изотермах вся подводимая к рабочему телу теплота идет на совершение работы. Поэтому

$$Q_1 = A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \nu RT_1 \ln (V_2/V_1) > 0.$$

Аналогично

$$Q_2 = |\nu RT_2 \ln (V_4/V_3)| = \nu RT_2 \ln (V_3/V_4).$$

На адиабатах 2-3 и 4-1 имеют место соотношения

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

Из последнего следует (если поделить одно на другое), что

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

В итоге получим, что к.п.д. обратимого цикла Карно с идеальным газом в качестве рабочего тела равен

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (1)$$

Докажем теперь знаменитую теорему Карно: *коэффициент полезного действия тепловой машины, работающей по цик-*

лу Карно, зависит только от температур T_1 и T_2 нагревателя и холодильника и не зависит от устройства машины, а также от вида используемого рабочего вещества. К.п.д. необратимой тепловой машины, имеющий те же самые тепловые резервуары, меньше к.п.д. обратимого цикла Карно.

Для этого рассмотрим два цикла C и C' , имеющие одни и те же тепловые резервуары R и R' . Первый из них – обратимый цикл Карно с идеальным газом. Второй цикл может быть как обратимым, так и необратимым и использовать любое рабочее тело. В этих циклах от резервуара R_1 берутся количества теплоты Q_1 и Q'_1 соответственно, а резервуару R_2 передается равное количество теплоты $Q_2 = Q'_2$. В результате в цикле C совершается работа $A = Q_1 - Q_2$, а в цикле C' работа $A' = Q'_1 - Q'_2$.

Если теперь обратить цикл C , то в результате выполнения обоих циклов будет поглощаться теплота $Q'_1 - Q_1$ из резервуара R_1 и совершаться работа $A' - A = Q'_1 - Q_1$, а состояние резервуара R_2 не изменится. Согласно второму началу термодинамики в формулировке Томсона должно быть $A' - A \leq 0$ (нельзя циклически получить положительную работу, полностью превращая в нее теплоту, забираемую от теплового резервуара без изменения в других телах), или $Q'_1 \leq Q_1$ и, следовательно $\eta' \leq \eta$, что доказывает вторую часть теоремы Карно. Знак равенства относится к случаю, когда цикл C' тоже обратимый. В самом деле, обращением тогда цикла C' аналогично доказывается, что $\eta' \geq \eta$. Получается, что для обратимого цикла C' одновременно выполняются соотношения $\eta' \geq \eta$ и $\eta' \leq \eta$. Это означает, что справедлива и первая часть теоремы Карно. Таким образом получаем

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \rightarrow \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0. \quad (2)$$

Коэффициент полезного действия реальных тепловых машин, даже если в их основе лежит цикл Карно, из-за различного рода потерь меньше, чем коэффициент полезного действия идеальной тепловой машины. Последний является предельным значением, определяя возможные границы совершенствования.

Теорема Карно ясно показывает, что *энергия характеризуется не только количественно, но и качественно*. Любая периодически действующая машина может превратить в работу только часть тепловой (внутренней) энергии тела. Чем выше температура тела, тем выше качество запасенной в нем энергии так как бóльшая часть взятой у этого тела тепловой энергии может быть превращена в работу. Всякий естественно идущий необратимый процесс приводит к обесцениванию энергии в указанном выше смысле. Обратный процесс, в котором качество энергии повышается, возможен только при наличии другого процесса, в котором качество энергии уменьшается (энергия обесценивается). Этот другой процесс Клаузиус назвал компенсирующим процессом или, короче, *компенсацией*. Например, можно отнять тепло от холодильника и передать его нагревателю. Но для этого необходим компенсирующий процесс, скажем, производство работы.

ЗАДАЧИ

1. Найти к.п.д. цикла состоящего из двух изохор и двух изобар, полагая что рабочим веществом является идеальный газ с показателем адиабаты $\gamma = 1,4$. В пределах цикла давление и объем меняются в два раза.

Ответ: $\eta = (\gamma - 1)/(2\gamma + 1) \simeq 0,105$

2. Найти к.п.д. следующих циклов, предполагая, что рабочим веществом является идеальный газ с показателем адиабаты $\gamma = 1,4$: а) цикл состоит из двух изотерм с температурами T_1 и T_2 ($T_2 > T_1$) и двух изохор с объемами V_1 и V_2 , $V_2 > V_1$ (цикл Клайперона); б) цикл состоит из двух изобар с давлениями P_1 и P_2 ($P_2 > P_1$) и двух адиабат (цикл Джоуля); в) цикл состоит из двух адиабат, изобары с изменением объема от V_1 до V_2 и изохоры с объемом V_3 , причем $V_1 < V_2 < V_3$ (цикл Дизеля).

Ответ: а) $\eta = \frac{(\gamma - 1)(T_2 - T_1) \ln(V_2/V_1)}{T_2 - T_1 + (\gamma - 1)T_2 \ln(V_2/V_1)}$;

б) $\eta = 1 - (P_1/P_2)^{(\gamma-1)/\gamma}$;

в) $\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{(V_2/V_3)^\gamma - (V_1/V_3)^\gamma}{(V_2/V_3) - (V_1/V_3)}$.

ЛЕКЦИЯ 4

1.14 . Термодинамическая шкала температур

Из теоремы Карно следует, что к.п.д. цикла Карно может зависеть только от температур нагревателя и холодильника. Пусть t_1 и t_2 эмпирические температуры холодильника и нагревателя, измеренные каким-либо термометром. Тогда

$$\eta \equiv \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = f(t_1, t_2),$$

где $f(t_1, t_2)$ – универсальная функция выбранных эмпирических температур. Вид этой функции совершенно не зависит от устройства машины Карно и от используемого рабочего вещества. Этим обстоятельством и воспользовался В. Томсон, предложивший применить цикл Карно для построения шкалы температур. Введем вместо $\eta(t_1, t_2)$ более простую универсальную функцию температур

$$\varphi(t_1, t_2) = \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{1}{1 - \eta(t_1, t_2)}.$$

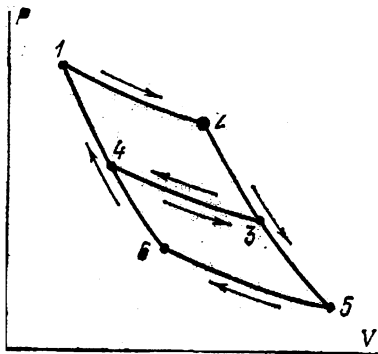


Рис.2

Для определения общего вида функции $\varphi(t_1, t_2)$ возьмем три тепловых резервуара с эмпирическими температурами t_1, t_2, t_3 соответственно. Используя их в качестве нагревателей и холодильников, проведем три цикла Карно

изображенные на рис. 1. Будем иметь соотношения

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \varphi(t_1, t_2) \text{ и } \frac{Q_2}{Q_3} = \varphi(t_2, t_3). \quad (1)$$

Исключив отсюда Q_2 , получим

$$\frac{Q_1}{Q_3} = \varphi(t_1, t_2)\varphi(t_2, t_3).$$

Но эти два цикла, объединенные вместе, эквивалентны одному циклу Карно, так как вторая изотерма с температурой t_2 проходится дважды в противоположных направлениях и может быть исключена из рассмотрения. Следовательно

$$\frac{Q_1}{Q_3} = \varphi(t_1, t_3), \rightarrow \varphi(t_1, t_2) = \frac{\varphi(t_1, t_3)}{\varphi(t_2, t_3)}.$$

Теперь, учитывая соотношение (1), получим равенство

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\varphi(t_1, t_3)}{\varphi(t_2, t_3)}, \quad (2)$$

справедливое при любом значении t_3 . Левая часть его не зависит от t_3 и, следовательно, отношение $\varphi(t_1, t_3)/\varphi(t_2, t_3)$ (отношение, но не сами функции $\varphi(t_1, t_3)$ и $\varphi(t_2, t_3)$) в правой части тоже никак не зависит от изменения t_3 . Можно фиксировать t_3 и ввести новую функцию $\theta(t) = \varphi(t, t_3)$; тогда соотношение (2) примет вид

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\theta_1}{\theta_2}. \quad (3)$$

Сравнивая этот результат с соотношением (13.1), получаем

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{\theta_1}{\theta_2}. \quad (4)$$

Из этого следует, что абсолютная термодинамическая шкала температур станет тождественной с соответствующей температурной шкалой идеально-газового термометра, если в обоих случаях температуре основной реперной точки приписать одно и то же значение. Так и поступили на практике, выбрав одну и ту же реперную точку (тройная точка чистой воды) и положив значение температуры в этой точке строго равное $273,16 \text{ K}$. Таким образом была получена тождественность этих температурных шкал. Поэтому в дальнейшем абсолютная термодинамическая и идеально-газовая температуры обозначаются одной и той же буквой T .

1.15 . Метод циклов

С помощью теоремы Карно можно получить много важных соотношений между физическими величинами, характе-

ризующими систему в состоянии термодинамического равновесия. Для этого надо заставить систему надлежащим образом осуществить цикл Карно и применить к нему теорему Карно. Этот метод называется *методом циклов*. Поясним его на примерах.

Пример. Рассмотрим физически однородное тело, состояние которого характеризуется двумя параметрами, например, T и V . Внутренняя энергия этого тела есть однозначная функция тех же параметров: $U = U(T, V)$. Если известно термическое уравнение состояния $f(P, V, T) = 0$, то теорема Карно позволяет в общем виде решить вопрос о зависимости внутренней энергии от объема.

Будем изображать состояние системы точкой на диаграмме V, P . Рассмотрим в плоскости V, P семейство изотерм и семейство пересекающих их адиабат. Они разбивают плоскость на клетки, имеющие форму криволинейных четырехугольников. Изотермы и адиабаты можно провести столь густо, что эти клетки будут сколь угодно мало отличаться от параллелограммов.

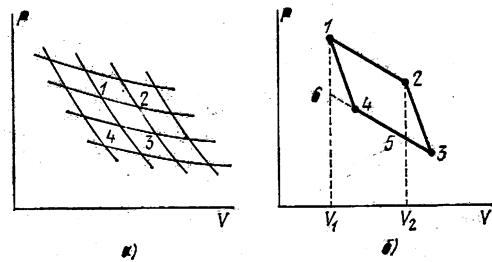


Рис.3

Возьмем один из таких бесконечно малых параллелограммов 1234, изображенный на рис. 3б. Цикл 1234 есть цикл Карно. Обозначим температуру на изотерме 12 через T_1 , а на изотерме 34 – через T_2 . Так как эти температуры бесконечно мало отличаются друг от друга, то индексы 1 и 2 будем опускать всюду, где T_1 и T_2 входят в виде множителей при бесконечно малых величинах. То же относится и к другим величинам. Работа A , произведенная системой в результате цикла 1234, численно равна площади параллелограмма 1234. Чтобы вычислить ее проведем прямые

температуры бесконечно мало отличаются друг от друга, то индексы 1 и 2 будем опускать всюду, где T_1 и T_2 входят в виде множителей при бесконечно малых величинах. То же относится и к другим величинам. Работа A , произведенная системой в результате цикла 1234, численно равна площади параллелограмма 1234. Чтобы вычислить ее проведем прямые

16 и 25, параллельные оси давлений. Искомая площадь равна площади параллелограмма 1256. Высота этого параллелограмма численно равна приращению объема $V_2 - V_1$ при изотермическом процессе 12. Основание же параллелограмма 16 дает приращение давления при повышении температуры на $T_1 - T_2$, когда объем системы поддерживается постоянным. Оно равно $(\partial P/\partial T)_V(T_1 - T_2)$. Для работы цикла получаем

$$A = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \cdot (T_1 - T_2)(V_2 - V_1).$$

Вычислим теперь количество тепла Q_1 , отданное нагревателем на изотерме 12. По первому началу $Q_1 = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1)$. На изотерме температура постоянна и $U_2 - U_1 = (\partial U/\partial V)_T(V_2 - V_1)$, что дает

$$Q_1 = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] (V_2 - V_1).$$

По теореме Карно

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

Подставляя сюда найденные выше значения A и Q_1 , получим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P. \quad (1)$$

Последняя формула и решает поставленную задачу так как частная производная $(\frac{\partial P}{\partial T})_V$ может быть получена из уравнения состояния. Применим полученное выражение к идеальному газу. В этом случае $P = \nu RT/V$, $\rightarrow T(\partial P/\partial T)_V = \nu RT/V = P$, $\rightarrow (\partial U/\partial V)_T = 0$. Отсюда следует, что внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема и является функцией только температуры. Это – закон Джоуля,

использовавшийся нами ранее как эмпирический факт. Мы теперь видим, что он является следствием уравнения Клайперона и второго начала термодинамики. Далее, из соотношения $C_V = (\partial U / \partial T)_V$ получаем

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial U}{\partial V} = 0.$$

Значит теплоемкость C_V идеального газа не зависит от объема, а может зависеть только от температуры.

ЗАДАЧИ

1. Моль идеального газа теплоемкостью c_v при температуре T_1 заключен под поршнем цилиндра, который находится под внешним давлением P_1 . Поршень может перемещаться без трения. Поверхность цилиндра и поршень не проводят тепло. В некоторый момент внешнее давление меняется скачком до значения P_2 . В результате газ адиабатически изменяет свой объем. Вычислить температуру и объем газа после того как установится термодинамическое равновесие.

Решение. Так как процесс адиабатический, то $\Delta U + P_2 dV = 0$, или

$$c_v(T_2 - T_1) + P_2(v_2 - V_1) = 0, \rightarrow c_v(T_2 - T_1) + RT_2 = P_2V_1.$$

Отсюда

$$T_2 = \frac{c_v T_1 + P_2 V_1}{c_p} = T_1 \left[1 + \frac{\gamma - 1}{\gamma} \cdot \frac{P_2 - P_1}{P_1} \right], \rightarrow V_2 = \frac{RT_2}{P_2}.$$

2. В предыдущей задаче после того как установилось состояние равновесия, давление газа снова меняют скачкообразно до начального значения P_1 . Вычислить окончательные температуру (T_3) и объем (V_3) газа, когда он снова придет в состояние термодинамического равновесия.

Решение. Используя решение предыдущей задачи, находим

$$T_3 = T_2 \left[1 + \frac{\gamma - 1}{\gamma} \cdot \frac{P_1 - P_2}{P_2} \right], \quad V_3 = \frac{RT_3}{P_1}.$$

Взяв уравнение Клайперона $PV = RT$ и формулу Р. Майера $c_p - c_v = R$, преобразуем последнее выражение к виду

$$T_3 = T_1 + \frac{c_v}{c_p^2} \cdot \frac{V_1(P_2 - P_1)^2}{P_2}.$$

Отсюда видно, что в результате обоих адиабатических процессов температура, а с ней и объем газа всегда возрастает. Если давление меняется бесконечно мало, то из последнего соотношения следует, что температура и объем меняются на бесконечно малые величины *второго порядка*. В первом порядке они остаются неизменными. В пределе при бесконечно медленном изменении давления газ в обратном порядке пройдет ту же последовательность равновесных состояний.

3. Какую максимальную работу можно получить из системы двух тел с начальными температурами T_{1o} и T_{2o} ($T_{1o} > T_{2o}$), если эти тела используются в качестве нагревателя и холодильника в тепловой машине? Теплоемкости тел C_1 и C_2 считать постоянными. Какую окончательную температуру будут иметь тела когда установится тепловое равновесие между ними?

Решение. Максимальной работа будет тогда, когда тепловая машина работает последовательно повторяющимися бесконечно малыми циклами Карно. В результате одного цикла первое тело отдает теплоту $\delta Q_1 = -C_1 dT_1$ ($dT_1 < 0$), а второе тело получает $\delta Q_2 = C_2 dT_2$. Произведенная работа равна

$$\delta A = \delta Q_1 - \delta Q_2. \quad (1)$$

При этом из соотношения (13.1) следует

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} = \frac{\delta Q_2}{T_2}, \quad \text{или} \quad -C_1 \frac{dT_1}{T_1} = C_2 \frac{dT_2}{T_2}. \quad (2)$$

Интегрируя последнее соотношение с учетом начальных условий, получим

$$T_1^{C_1} T_2^{C_2} = T_{1\circ}^{C_1} T_{2\circ}^{C_2}.$$

Окончательная температура определится условием

$$T_1 = T_2 = T, \quad \rightarrow \quad T^{(C_1+C_2)} = T_{1\circ}^{C_1} T_{2\circ}^{C_2}.$$

Максимальная работа, которую может совершить система,

$$A = \int \delta A = -C_1 \int_{T_{1\circ}}^T dT - C_2 \int_{T_{2\circ}}^T dT = (C_1 T_1 + C_2 T_2) - (C_1 + C_2) T \quad (3)$$

Она равна убыли внутренней энергии системы.

4. Рассмотрим предельный случай предыдущей задачи, когда теплоемкость "холодильника" C_2 бесконечно велика. (Нагретое тело помещено в бесконечную среду, температура которой поддерживается постоянной.)

Очевидно, что конечная температура $T = T_{2\circ}$. Предельный переход $C_2 \rightarrow \infty$ для определения работы непосредственно из выражения (3) приводит к неопределенности вида $\infty - \infty$. Решение получим, подставив в выражение (2) значение δQ_2 , определенное из формулы (3):

$$\begin{aligned} \delta Q_2 = T_{2\circ} \frac{\delta Q_1}{T_1}, \quad \rightarrow \quad \delta A = -C_1 dT_1 + C_1 T_{2\circ} \frac{dT_1}{T_1}, \quad \rightarrow \\ \rightarrow \quad A = C_1 \left[T_{1\circ} - T_{2\circ} \left(1 + \ln \frac{T_{1\circ}}{T_{2\circ}} \right) \right]. \end{aligned}$$

Максимальная работа A меньше убыли внутренней энергии нагретого тела ($\Delta U_1 = C_1(T_{1\circ} - T_{2\circ})$); часть внутренней энергии передается в виде тепла окружающей среде ("холодильнику").

5. Показать, что внутренняя энергия воздуха в помещении при постоянном внешнем давлении не зависит от температуры, оставаясь неизменной. Воздух считать идеальным газом.

ЛЕКЦИЯ 5

1.16 . Холодильники и тепловые насосы

ХОЛОДИЛЬНИКИ

Поскольку все процессы в цикле Карно обратимы, машину Карно можно заставить работать в обратном направлении. Остается в силе и соотношение

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{A}{A + Q_2} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (1)$$

Однако величины Q и A теперь отрицательны. Введем следующие обозначения: A' – работа, совершенная над машиной, Q'_1 – тепло, переданное горячему резервуару и Q'_2 – тепло, полученное от холодного резервуара. Тогда $A' = -A$, $Q'_1 = -Q_1$ и $Q'_2 = -Q_2$. Подставим эти соотношения в равенство (1):

$$\frac{-A'}{-A' + (-Q'_2)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \rightarrow \frac{Q'_2}{A'} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \quad (2)$$

Отношение Q'_2/A' , равное отношению тепла, отобранного от холодного образца, к затраченной на это механической работе представляет собой важный параметр в холодильной техни-

ке (коэффициент преобразования холодильника). Очень хорошо, что этот коэффициент обычно больше единицы.

При этом в помещение, где установлен холодильник, отводится тепло

$$Q = Q'_2 + A' = O'_2 \frac{T_1}{T_2} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} A'. \quad (3)$$

В домашнем холодильнике температура морозильной камеры порядка 250 K (-23°C). Горячим резервуаром служит комнатный воздух, температура которого в окрестности теплообменника $T_1 \simeq 310 \text{ K}$. При этом коэффициент преобразования

$$\frac{Q'_2}{A'} = \frac{250}{310 - 250} = 4,17.$$

Таким образом на каждый джоуль электроэнергии, затраченной на работу компрессора, приходится 4,17 Дж тепла, отнятого от холодильной камеры при условии, что используется цикл Карно. В помещение при этом выделится 5,17 Дж тепла

КОНДИЦИОНЕРЫ ВОЗДУХА

В случае кондиционеров теплообменник с окружающей средой выносится наружу. Все помещение, превращающееся как бы во внутренность холодильника, охлаждается. Предполагая, что нужно получить охлаждение на температуру $T_1 - T_2 \simeq 20 \text{ K}$ и $T_2 \simeq 295 \text{ K}$ ($\simeq 22^\circ \text{C}$), находим

$$\frac{Q'_2}{A'} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \simeq \frac{295 \text{ K}}{20 \text{ K}} \simeq 14,75.$$

Значение этого отношения у реально существующих кондиционеров воздуха не превышает 3,5. Это частично объясняется тем, что внутри кондиционера температура T_2 значительно ниже той, которая требуется для создания комфортной температуры в помещении.

ТЕПЛОВЫЕ НАСОСЫ

Тепловой насос – это просто другое название холодильника. Холодильник перекачивает тепло из охлаждаемого объема в окружающую среду. Поместив холодильник на улице и извлекая тепло Q'_2 из окружающей среды (наружного воздуха, грунта, водоемов) и передавая тепло Q'_1 внутрь помещения, можно обогреть помещение. Тепловой насос представляет собой кондиционер воздуха, установленный "задом наперед", где "задом наперед" означает, что холодильник вынесен из помещения наружу. Коэффициент передачи тепла в соответствии с формулой (3) записывается в виде

$$\frac{Q'_1}{A'} = \frac{1}{\eta} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}. \quad (4)$$

Предположим, например, что температура воздуха снаружи 250 K ($\simeq -23^\circ\text{C}$), а внутри помещения 300 K ($\simeq 27^\circ\text{C}$). Тогда

$$\frac{Q'_1}{A'} = \frac{300}{300 - 250} = 6.$$

Это означает, что при подаче в дом 6 Дж тепла 5 Дж отбирается от холодного наружного воздуха и 1 Дж механической энергии расходуется для приведения в действие компрессора. В действительности из-за различного рода потерь эффективность бытовых тепловых насосов около половины этого значения.

Если для обогрева зданий использовать нефть или уголь, сжигаемые в домашней котельной, то около 70 % химической энергии преобразуется в полезное тепло. При сжигании же нефти или угля на электростанции лишь около 30 % химической энергии преобразуется в тепло, идущее на обогрев зданий. В этом отношении КПД домашней котельной более чем

в двое превышает КПД электрической системы обогрева. С помощью же идеального теплового насоса можно значительно более эффективно обогревать здания, используя химическую энергию. Действительно, поскольку температуры сгорания угля и нефти довольно высоки, около 85 % химической энергии топлива могут быть преобразованы в механическую энергию (работу). Эту механическую энергию можно затем использовать в идеальном тепловом насосе, подающем тепло в обогреваемое здание.

Если комнатная температура $T_1 = 300 \text{ K}$, а наружная $T_2 = 273 \text{ K}$, то по формуле (4)

$$\frac{Q'_1}{A'} = \frac{300 \text{ K}}{300 \text{ K} - 273 \text{ K}} = 11.$$

Таким образом, 1 Дж химической энергии исходного горючего позволяет получить $11 \cdot 0,85 \text{ Дж} = 9,4 \text{ Дж}$ тепла, в то время как при сжигании горючего из 1 Дж химической энергии получается лишь 0,7 Дж тепла. Отношение $0,7/9,4 = 0,075$. В этом смысле можно сказать, что КПД непосредственного сжигания топлива составляет около 7,5 %, а КПД электрообогрева ~ 3 %. Американское физическое общество предложило определять КПД энергетических систем именно таким способом, т. е. путем сравнения получаемой энергии или тепла с верхним теоретическим пределом, который можно получить с помощью идеальной машины Карно или теплового насоса. Такой способ оценки назван КПД по второму закону термодинамики.

В последнее время активно ведется разработка и анализ различных схем отопления, использующих тепловые насосы. Сейчас уже сотни фирм заняты внедрением в практику схем отопления, использующих тепловые насосы. Наиболее широко тепловые насосы применяют-

ся в странах Европы (Германия, Швеция, Великобритания) и Америки (США, Канада). Более быстрое внедрение отопительных систем на базе тепловых насосов сдерживается пока их относительно высокой стоимостью и, связанным с этим, относительно большим сроком окупаемости.

1.17 . Неравенство Клаузиуса

Соотношение (13.2)

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

можно представить в виде

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0, \quad (1)$$

если условиться считать тепло, отданное тепловой машиной, отрицательным. Этот частный случай обобщается на круговой процесс, в котором могут участвовать несколько конечных тепловых резервуаров со своими температурами, произвольно меняющимися во времени. Другими словами, если система, совершающая круговой процесс, получает (отдает) теплоту Q_i от теплового резервуара с температурой T_i , то справедливо неравенство

$$\sum_{\circ} \frac{Q_i}{T_i} \leq 0. \quad (2)$$

Индекс \circ внизу знака суммирования означает, что суммирование должно распространяться на весь круговой процесс. Фундаментальное неравенство (2) называют неравенством Клаузиуса. В общем же случае можно пользоваться представлением о теплообмене между системой и окружающей средой. Тогда величина T будет означать *температуру среды*, которая может меняться как в пространстве, так и во времени.

Можно мысленно представить, что окружающая среда разбита на малые области, каждая из которых характеризуется определенной, вообще говоря, переменной температурой. Тогда неравенство Клаузиуса следует писать в виде

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0, \quad (3)$$

где T – температура окружающей среды. В случае обратимого процесса температуры среды и системы при тепловом контакте равны; при этом в соотношении (3) имеет место знак равенства.

Применим неравенство (3) к уточнению вопроса о верхнем пределе коэффициента полезного действия тепловых машин. Здесь удобно вернуться к прежнему правилу знаков. Элементарное количество тепла будем обозначать символом δQ_1 , если тепловая машина его получает; элементарное количество тепла, отдаваемое машиной, будем обозначать δQ_2 . Т. е. по определению величины δQ_1 и δQ_2 положительны. Тогда неравенство Клаузиуса запишется в виде

$$\int \frac{\delta Q_1}{T_1} - \int \frac{\delta Q_2}{T_2} \leq 0.$$

Здесь T_1 – температура той части окружающей среды, от которой машина получает тепло (температура "нагревателя"), а T_2 – температура "холодильника" т. е. той части окружающей среды, которой машина отдает тепло. Предыдущее неравенство будет только усилено, если величины T_1 и T_2 заменить на $T_{1\text{макс}}$ и $T_{2\text{мин}}$. Следовательно

$$\int \frac{\delta Q_1}{T_{1\text{макс}}} - \int \frac{\delta Q_2}{T_{2\text{мин}}} \leq 0, \quad \rightarrow \quad \frac{Q_1}{T_{1\text{макс}}} \leq \frac{Q_2}{T_{2\text{мин}}},$$

где Q_1 и Q_2 полные значения теплоты полученной и отданной

машиной соответственно. Из последнего неравенства следует

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_{1\text{макс}} - T_{2\text{мин}}}{T_{1\text{макс}}}.$$

Этим неравенством и определяется верхний предел для коэффициента полезного действия тепловой машины.

Динамическое отопление. В качестве примера применения неравенства Клаузиуса рассмотрим способ динамического отопления, предложенный В. Томсоном.

При обычных способах отопления тепло из топки непосредственно поступает в помещение. При динамическом отоплении только часть этого тепла поступает в обогреваемое помещение. Остальная часть затрачивается на работу, производимую тепловой машиной (двигателем). Нагревателем в этой тепловой машине служит топка, а холодильником – отапливаемое помещение. Эта работа используется для приведение в действие холодильной машины, включенной между окружающей средой и отапливаемым помещением. Холодильная машина отбирает у среды тепло и передает его в отапливаемое помещение.

Таким образом, в помещение поступает тепло от топки и от окружающей среды; общее количество получаемого помещением тепла может превзойти тепло, получаемое из топки при обычном способе отопления. Эта идея и заложена в способе динамического отопления.

Пусть T_1, T_2, T_3 – температуры топки, отапливаемого помещения и окружающей среды соответственно ($T_1 > T_2 > T_3$). Пусть топка, являясь нагревателем для тепловой машины (двигателя), отдала двигателю тепло Q_1 . Холодильником для этой машины служит отапливаемое помещение, в которое двигатель отводит тепло Q_2 . Тепловая машина производит работу $A = Q_1 - Q_2$.

Холодильная машина отобрала тепло Q_3 у окружающей среды и передала в помещение тепло Q'_2 . На это тратится работа $A' = Q'_2 - Q_3$. В идеале можно всю работу двигателя затратить на приведение в действие холодильной машины, т. е. в этом случае $A = A'$. Таким образом в идеальном случае

$$Q_1 - Q_2 = Q'_2 - Q_3. \quad (4)$$

Двигатель и холодильную машину можно рассматривать как одну термодинамическую систему, совершающую круговой процесс. В этом процессе система получает тепло Q_1 из топки при температуре T_1 , тепло Q_3 из окружающей среды при температуре T_3 и тепло $-(Q_2 + Q'_2)$ при температуре помещения T_2 . На основании неравенства Клаузиуса

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_3}{T_3} - \frac{Q_2 + Q'_2}{T_2} \leq 0. \quad (5)$$

Исключив в этом соотношении Q_3 с помощью выражения (4), получим

$$Q_2 + Q'_2 \leq \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{T_1 - T_3}{T_2 - T_3} \cdot Q_1. \quad (6)$$

Величина $Q = Q_2 + Q'_2$ есть тепло, поступающее в отапливаемое помещение. В идеальном случае, когда все процессы квазистатические

$$Q = \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{T_1 - T_3}{T_2 - T_3} \cdot Q_1. \quad (7)$$

При условии что $T_1 > T_2$ из выражения (6) следует что $Q > Q_1$, т. е. в помещение поступает количество тепла большее, чем передается из топки тепловой машине.

Если процессы не квазистатические, то тепло, поступающее на нагревание помещения, будет меньше, чем определяе-

мое формулой (6). Однако и в этом случае возможно осуществить такие условия, что Q будет больше Q_1 .

При динамическом отоплении основной эффект определяется работой теплового насоса (холодильной машины). То, что в качестве холодильника при работе тепловой машины используется отапливаемое помещение, дает относительно небольшую прибавку. Если, например, при работе тепловой машины в качестве холодильника использовать окружающую среду, то часть тепла будет отводиться вместо помещения в окружающую среду, но при этом увеличится выход механической работы тепловой машины, идущей на работу теплового насоса. Это полностью компенсирует отвод тепла от тепловой машины в окружающую среду. Технически эта схема может оказаться предпочтительнее. Для поступающего же на отопление помещения тепла мы получим то же выражение, что дает формула (7).

В этом случае неравенство Клаузиуса запишется в виде

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_3}{T_3} - \frac{Q_2}{T_3} - \frac{Q'_2}{T_2} \leq 0. \quad (8)$$

Теплом, поступающим в помещение, будет $Q = Q'_2$. Прделав преобразования формулы (8), аналогичные предыдущим, для Q получим выражение (7).

Вопросы: 1) Как определяется и чему равен коэффициент преобразования холодильной машины? 2) Что за тепло отводится в помещение где установлен холодильник? 3) Как работают кондиционеры воздуха и тепловые насосы? 4) Каков принцип динамического отопления?

ЗАДАЧИ

1. Определить КПД цикла, состоящего из двух адиабат и двух изохор $V_1 < V_2$ (цикл Отто – четырехтактного бензино-

вого двигателя). Рабочим телом является идеальный газ.

Решение. Используя уравнение адиабаты (10.2), получим, что работа при адиабатическом расширении

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right],$$

где P_1, V_1 – начальные давление и объем; V_2 – конечный объем. Соответственно работа адиабатического сжатия

$$A' = \frac{P_2 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right],$$

где P_2, V_1 – конечные давление и объем. (В рассматриваемом случае начальный и конечный объемы при адиабатическом расширении равны соответственно конечному и начальному объемам при адиабатическом сжатии). Работа цикла

$$\Delta A = A - A' = \frac{(P_1 - P_2)V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right].$$

Используя уравнение Клайперона и формулу Майера, представим множитель $(P_1 - P_2)V_1/(\gamma - 1)$ в виде

$$\frac{(P_1 - P_2)V_1}{\gamma - 1} = \frac{\nu R(T_1 - T_2)}{(c_p - c_v)/c_v} = \nu \cdot c_v(T_1 - T_2) = \Delta Q,$$

где $\Delta Q = \nu \cdot c_v(T_1 - T_2)$ – подведенное тепло. Отсюда

$$\eta = \frac{\Delta A}{\Delta Q} = 1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}.$$

2. Цикл состоит из двух изобар и двух изохор. Показать, что для любого вещества с постоянными теплоемкостями C_p

и C_v температуры в узлах PV -диаграммы T_1, T_2, T_3, T_4 (нумерация по кругу) связаны соотношением $T_1 T_3 = T_2 T_4$.

Решение. Применяя к рассматриваемому циклу равенство Клаузиуса, получим

$$(C_p - C_v) \ln \frac{T_2 T_4}{T_1 T_3} = 0.$$

Так как $C_p - C_v \neq 0$, то получаем требуемое соотношение.

3. Что будет происходить с температурой в комнате, если оставить открытой дверцу работающего бытового холодильника?

4. Исследуйте обратимый цикл идеального газа состоящего из следующих этапов: 1). Изотермическое расширение ($b \rightarrow c$) из состояния P_0, V_0, T_0 до $V = 2V_0$; 2). Изохорическое охлаждение ($c \rightarrow d$) до $T = T_2$; 3.) Изотермическое сжатие ($d \rightarrow a$) до $P = P_0$; 4.) Изобарическое расширение ($a \rightarrow b$).

Найдите работу, совершаемую рабочим телом, и получаемую теплоту на каждом из участков цикла. Определите КПД цикла.

5. Холодильник Карно предназначен для охлаждения газообразного гелия до температуры 4 K . Сколько джоулей механической энергии потребуется для того, чтобы изъять 1 Дж тепла из гелия, находящегося при этой температуре? (Температура горячего резервуара комнатная). То же при температуре гелия $0, 1 \text{ K}$.

Ответ: 74 Дж ; 2960 Дж .

6. Для приготовления льда из морозильной камеры холодильника с температурой 260 K должно извлекаться 50 ккал тепла. В комнате температура 300 K . Чему равна минимальная механическая энергия, необходимая для получения льда? (Идеальный холодильник Карно). Чему равна в ваттах по-

требуемая холодильником мощность, если он извлекает тепло со скоростью 3; ккал/мин? Напоминаем: 1 кал \simeq 4,2 Дж.

Ответ: 32,3 кДж; 32,3 Вт.

ЛЕКЦИЯ 6

1.18 . Энтропия. Закон возрастания энтропии

Квазистатический процесс обратим. Он может идти и в противоположном направлении. Как для прямого, так и для обратного процесса должны выполняться неравенства Клаузиуса.

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0, \quad \text{и} \quad \oint \frac{\delta Q'}{T} \leq 0. \quad (1)$$

Так как при обратном процессе система проходит через те же равновесные состояния, что и при прямом процессе, то $\delta Q' = -\delta Q$, и соотношения (1) совместимы только в том случае, если взят знак равенства. *Для квазистатического процесса неравенство Клаузиуса переходит в равенство*

$$\oint_{\text{квст}} \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (2)$$

На равенстве (2) основано введение фундаментального в термодинамике понятия *энтропии*.

Количество тепла, деленное на температуру, при которой оно получено, иногда называют *приведенным количеством тепла*. Величина $\delta Q/T$ есть элементарное приведенное количество тепла, полученное в бесконечно малом процессе, а

интеграл $\int \delta Q/T$ – приведенное количество тепла, полученное в конечном процессе.

Из равенства (2) следует, что *приведенное количество тепла, квазистатически полученное системой, не зависит от пути перехода, а определяется лишь начальным и конечным состояниями системы.* Этот важный результат позволяет ввести *новую функцию состояния системы, называемую энтропией и обозначаемую нами буквой S .*

Энтропия системы есть функция ее состояния, определенная с точностью до произвольной постоянной (так же, как в механике потенциальная энергия системы). Разность энтропий в двух равновесных состояниях 2 и 1 по определению равна приведенному количеству тепла, которое надо сообщить системе, чтобы перевести ее из состояния 1 в состояние 2 по *любому, но обязательно квазистатическому, пути.* По определению

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{1 \rightarrow 2}^{\text{квст}} \frac{\delta Q}{T}. \quad (3)$$

Таким образом, чтобы определить изменение энтропии при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 можно лишь представив некоторый обратимый процесс (процессы), переводящий систему из состояния 1 в состояние 2 (или из состояния 2 в состояние 1). Тогда изменение энтропии определится формулой (3), где δQ и T соответствуют подводу тепла и температуре при выбранном обратимом процессе. Подчеркнем, что реальное изменение энтропии при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 не зависит от процесса (обратимого или необратимого), связанного с этим переходом. Правильным или неправильным будет лишь определение величины изменения энтропии.

Для дифференциала функции S имеем

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{квст}} . \quad (4)$$

И хотя величина δQ не является дифференциалом какой-либо функции, но *если δQ есть элементарное количество тепла, квазистатически полученное системой, то после деления на T оно переходит в полный дифференциал функции состояния системы – энтропии.*

Теперь допустим, что система переходит из состояния 1 в состояние 2 необратимым образом. Вернем теперь систему назад в состояние 1 квазистатически по какому-либо пути. На основании неравенства Клаузиуса

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \equiv \int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T_i} + \int_{2 \rightarrow 1} \frac{\delta Q}{T} \leq 0.$$

Так как процесс $2 \rightarrow 1$ квазистатический, то под соответствующим интегралом стоит температура системы. В первом же интеграле T_i – температура окружающей среды, при которой она отдает тепло δQ . Для квазистационарного процесса $2 \rightarrow 1$

$$S_1 - S_2 = \int_{2 \rightarrow 1} \frac{\delta Q}{T},$$

и неравенство Клаузиуса принимает вид

$$S_2 - S_1 \geq \int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T_i}, \rightarrow dS \geq \delta Q/T_i. \quad (5)$$

Неравенства (5) являются математическим выражением второго начала термодинамики для любых процессов (равновесных и неравновесных).

Если система адиабатически изолирована ($\delta Q = 0$), тогда

$$S_2 \geq S_1, \quad \rightarrow \quad dS \geq 0. \quad (6)$$

Таким образом мы приходим к *закону возрастания энтропии: энтропия адиабатически изолированной системы либо возрастает, либо остается постоянной; в адиабатически изолированной системе энтропия уменьшаться не может.*

Если энтропия системы равна S , и система адиабатически изолирована, то никаким способом систему нельзя перевести в состояние с энтропией меньшей начальной, такие состояния для системы недоступны. Состояния же с большим значением энтропии могут быть достигнуты. Такие переходы не противоречат постулату второго начала термодинамики, которое таким образом позволяет судить о направлении процессов, которые могут происходить в природе.

Обратим внимание, что выше мы не требовали жесткости адиабатической оболочки. Действительно, пусть адиабатическая оболочка эластична, при растяжениях и сжатиях которой над системой будет производиться механическая работа. В системе возникнут макроскопические движения, кинетическая энергия которых будет превращаться в тепло, что ведет лишь к увеличению энтропии.

В общем случае незамкнутых систем, произвольным образом обменивающихся энергией с окружающими телами, можно написать неравенство

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}.$$

Комбинируя это с выражением (7.3), можно написать для общего случая произвольных процессов в незамкнутых системах *основное термодинамическое неравенство*

$$TdS \geq dU + \delta A, \quad (7)$$

где знак равенства относится к обратимым процессам, а знак неравенства – к процессам необратимым.

Так как внутренняя энергия и энтропия являются функциями состояния системы, то при определенном изменении состояния последней приращения ΔS и ΔU будут иметь определенные значения независимо от того, каким путем это изменение происходило. Следовательно знак \geq в выражении (7) появляется из-за разных возможных значений δA .

Изменение энергии в общем случае

$$dU = \delta Q - \delta A.$$

Изменение энергии при обратимом процессе

$$dU = TdS - \delta A'.$$

Вычитая из первого равенства второе, получим

$$\delta A' - \delta A = TdS - \delta Q \geq 0.$$

Отсюда следует, что максимальная работа может быть получена при обратимом (квазистатическом) процессе.

Основное термодинамическое неравенство объединяет запись закона сохранения энергии и закона возрастания энтропии и может быть названо объединенной формой записи первого и второго начал термодинамики.

Для примера вычислим энтропию для идеального газа. Для всякого бесконечно малого квазистатического процесса с идеальным газом

$$\delta Q = C_V dT + PdV = \nu \left(c_v dT + RT \frac{dV}{V} \right).$$

Для квазистатического процесса $\delta Q = TdS$ и, если теплоемкость c_v не зависит от температуры, имеем

$$S = \int \nu \left(c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \right) = \nu \left(c_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0} + S_0 \right), \quad (8)$$

где S_0 – значение энтропии одного моля при $T = T_0$ и $V = V_0$.

1.19 . Энтропия и вероятность

Согласно феноменологической термодинамике все процессы в замкнутой системе происходят в направлении роста энтропии. Буквальное понимание этого, как станет ясно далее, противоречит основным положениям молекулярно кинетической теории.

Рассмотрим замкнутый сосуд, разделенный перегородкой на две равные части. Пусть в одной из них находится N молекул газа, а в другой – ни одной. Уберем перегородку. В конце концов наступит равновесие, но не статистическое, а динамическое. В динамическом равновесии равенство $N_1 = N_2 = N/2$, где N_1, N_2 – число частиц в первой и второй половине сосуда соответственно, почти никогда не наблюдается. Равенство относится не к мгновенным, а к средним значениям N_1 и N_2 за длительный промежуток времени:

$$\overline{N_1} = \overline{N_2} = N/2.$$

Самопроизвольные случайные отклонения чисел N_1 и N_2 , а также любых наблюдаемых значений физических величин, от их средних значений называются флуктуациями.

Исследование вопроса о флуктуациях имеет принципиальное значение, так как позволяет установить границы применимости термодинамических понятий и закономерностей. Однако изучение флуктуаций представляет и непосредственный

интерес, поскольку флуктуации являются существенной чертой многих физических явлений.

В нашем примере принципиально возможна и такая флуктуация, когда все молекулы соберутся в одной половине сосуда. Почему такие процессы не наблюдаются? Ответ молекулярно-кинетической теории состоит в том, что при очень большом значении N такие процессы маловероятны (хотя и принципиально возможны).

Посмотрим на вероятность таких процессов. Пусть в сосуде 1 молекула. Тогда (при отсутствии силовых полей)

$$P_1 = P_2 = \frac{1}{2},$$

где P_1, P_2 – вероятность нахождения молекулы в первой и во второй половине сосуда соответственно.

Введем в сосуд вторую молекулу. В предположении, что молекулы не взаимодействуют между собой (например, молекулы идеального газа), их попадания в ту или иную половину сосуда будут независимыми событиями. По теореме умножения вероятностей вероятность того, что обе молекулы окажутся в первой половине сосуда будет равна $P_1 = 1/2 \cdot 1/2 = 1/4$. Если в сосуде будет N молекул, то, рассуждая аналогично, найдем, что вероятность их попадания в первую половину $P_1 = (1/2)^N$. При $N = 100$ имеем $P_1 = (1/2)^{100} \simeq 10^{-30}$, и практически нет шансов наблюдать соответствующую флуктуацию. Обобщим наше рассмотрение. Пусть V_0 – объем всего сосуда, а V – объем какой либо его части. Вероятность того, что какая-либо молекула попадет в объем V равна V/V_0 , а вероятность, что в объеме V окажутся все N молекул представится выражением

$$P = \left(\frac{V}{V_0} \right)^N. \quad (1)$$

В системах с очень большим числом частиц относительно большие флуктуации фактически не встречаются. Все флуктуации малы, все величины крайне мало отличаются от их средних значений⁷.

Вблизи состояний равновесия флуктуации в любую сторону равновероятны. Если же искусственно создать неравновесное состояние, то система самопроизвольно будет переходить в состояние с большей вероятностью.

С другой стороны, самопроизвольные процессы в замкнутых системах сопровождаются ростом энтропии. И Больцман выдвинул весьма плодотворную идею предположив, что *между энтропией системы в каждом состоянии и вероятностью того же состояния существует однозначная связь*. Но как определить в общем виде вероятность произвольного состояния любой термодинамической системы?

В действительности для решения этой задачи надо знать самые общие свойства, которыми должна обладать вероятность P при любом способе ее определения. *Надо потребовать, чтобы связь между энтропией и вероятностью состояния системы была универсальной*, т. е. выражалась в виде $S = f(P)$, где $f(P)$ – одна и та же функция для всех тел, в каких бы состояниях они не находились.

Рассмотрим две подсистемы в состояниях с вероятностями P_1 и P_2 ; энтропии в этих состояниях $S_1 = f(P_1)$ и $S_2 = f(P_2)$. Объединим подсистемы в одну систему и обозначим P_{12} – вероятность ее состояния, а S_{12} – энтропию системы. Так как

⁷ Отношение среднего квадрата флуктуации какой-либо величины к ее среднему значению обратно пропорционально \sqrt{N} , т. е. $\sqrt{(\Delta f^2)/\bar{f}} \sim 1/\sqrt{N}$.

подсистемы независимы, то

$$P_{12} = P_1 \cdot P_2 \text{ и } S_{12} = f(P_1 \cdot P_2) = f(P_{12}).$$

С другой стороны, термодинамика требует, чтобы энтропия сложной системы была равна сумме энтропий составляющих ее независимых подсистем. Следовательно

$$f(P_{12}) = f(P_1) + f(P_2). \quad (2)$$

Для решения функционального уравнения (2) поступаем следующим образом. Предположим, что переменные P_1 и P_2 изменяются так, что их произведение остается постоянным. Из уравнения (2) следует

$$f(P_1) + f(P_2) = \text{const}, \text{ если } P_1 \cdot P_2 = \text{const}.$$

Отсюда дифференцированием находим

$$df(P_1) = -df(P_2) \text{ при условии, что } \frac{dP_1}{P_1} = -\frac{dP_2}{P_2}.$$

Почленное деление первого соотношения на второе приводит к равенству

$$P_1 \frac{df(P_1)}{dP_1} = P_2 \frac{df(P_2)}{dP_2}.$$

Слева стоит функция только от аргумента P_1 , а справа – та же функция, но от аргумента P_2 . Значения самих аргументов в допустимых областях их изменения могут быть какими угодно. Это значит, что функция $P \cdot (df(P)/dP)$ не меняется при изменении аргумента P , т. е. является постоянной. Обозначая эту постоянную посредством k , приходим к соотношению

$$P \cdot \frac{df(P)}{dP} = k, \rightarrow df(P) = k \frac{dP}{P} \rightarrow f(P) = k \ln P + C.$$

Подстановка найденного решения в исходное уравнение (2) приводит к соотношению

$$k \ln (P_1 P_2) + C = (k \ln P_1 + C) + (k \ln P_2 + C), \rightarrow C = 0.$$

Итак,

$$S = k \ln P. \quad (3)$$

Для определения постоянной k достаточно найти независимыми способами, а затем сравнить две величины: разность энтропий какой-либо системы в двух произвольных состояниях и логарифм отношения вероятностей этих же состояний. Проще всего воспользоваться идеальным газом. Пусть V_1 и V_2 – объемы газа в начальном и конечном состояниях, температуры которых одни и те же. Отношение вероятностей состояний найдется из формулы (1), если в ней положить $V = V_1$, а затем $V = V_2$. Таким путем находим

$$S_2 - S_1 = k \ln \frac{P_2}{P_1} = kN \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Для той же величины из термодинамической формулы (17.6) имеем

$$S_2 - S_1 = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Сравнение обоих выражений дает

$$k = \frac{1}{N} (\nu R) = \frac{1}{N} \left(\frac{N}{N_A} R \right) = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}, \quad (4)$$

где $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ – число Авогадро. Постоянная k носит название *постоянной Больцмана*.

При таком понимании энтропии закон ее возрастания коренным образом меняет свой характер, превращаясь из абсолютного закона в статистический. Согласно последнему энтропия системы в результате флуктуаций может не только возрасть, но и падать. В системах с большим числом частиц в состояниях близких у равновесию переходы в менее вероятные состояния настолько маловероятны, что практически не имеют значения. Тогда закон возрастания энтропии практически достоверен, и второе начало термодинамики может быть сформулировано так: самопроизвольное изменение системы всегда происходит в направлении увеличения вероятности ее состояния. Или изолированная система всегда переходит из состояния менее вероятного к состоянию более вероятному.

Открытие статистического смысла второго начала термодинамики стало очень важным этапом в развитии физики. Если второе начало термодинамики имеет чисто вероятностный смысл, то, значит, оно существенным образом отличается от первого начала. И если первое начало верно всегда, то второе начало имеет границы применимости.

Прежде всего второе начало не применимо к микропроцессам, движению отдельной молекулы. Броуновское движение также нужно рассматривать как нарушающее второе начало термодинамики. Ведь здесь внутренняя энергия жидкости непосредственно превращается в энергию механического движения броуновских частиц. При этом не надо каких-либо холодильников, поскольку это превращение не сопровождается переходом тепла от нагретого тела к холодному.

Пример. Пусть два тела большой массы имеют температуры $T_1 = 300\text{ K}$ и $T_2 = 301\text{ K}$. Как изменится вероятность состояния этой системы тел при переходе энергии в 1 эрг

(10^{-7} Дж.) от тела с большей температурой к телу с меньшей температурой.

Можно полагать, что при обмене столь малым количеством энергии температуры массивных тел практически не изменятся. И изменение энтропии при таком переходе будет равно

$$\Delta S = \frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2}.$$

С другой стороны по формуле Больцмана

$$\Delta S = k \ln (P_2/P_1).$$

Приравнивая последние два выражения, найдем

$$\frac{P_2}{P_1} = \exp (Q(T_1^{-1} - T_2^{-1})/k) \simeq 10^{300}.$$

Этот результат говорит о том, что вероятность именно такого перехода в колоссальное количество раз больше, чем обратный переход такого же количества энергии.

Однако, если $Q = 1,2 \cdot 10^{-12}$ эрг, то $P_1/P_2 \simeq \exp(0,1) \simeq 1$, т. е. переходы такого количества энергии от одного тела к другому примерно равновероятны.

1.20 . Энтропия и Вселенная

Клаузиус, рассматривая всю Вселенную как замкнутую систему, выдвинул утверждение: "Энтропия Вселенной стремится к максимуму". Когда этот максимум будет достигнут, во Вселенной прекратятся какие-либо макропроцессы, так как они приводили бы к росту энтропии, что невозможно по достижению максимума энтропии. Согласно Клаузиусу во Вселенной в конце концов должно наступить абсолютно равновесное состояние, в котором никакие процессы уже невоз-

можно. Такое состояние было названо *тепловой смертью Вселенной*. Для такого вывода совсем не требуется привлекать понятие энтропии и закон ее возрастания. Этот вывод есть не что иное, как общее начало термодинамики, распространенное на всю Вселенную, рассматривая ее хотя и очень большой, но все же замкнутой системой. Этот вывод был использован религиозно настроенными учеными и философами как "научное" оправдание религиозного учения о начале и конце Мира.

Однако и общее начало термодинамики и закон возрастания энтропии получены обобщением опытных фактов относящихся к *ограниченным системам*. Для их экстраполяции на всю Вселенную весомых оснований нет. Вселенная в целом может эволюционировать непрерывно, никогда не приходя в состояние термодинамического равновесия. Такая возможность допускается, например, общей теорией относительности: благодаря наличию гравитационных полей гигантские космологические системы могут непрерывно эволюционировать в сторону возрастания энтропии, никогда не приходя в состояние с максимумом энтропии, так как такого состояния вообще не существует.

Другая концепция тепловой смерти Вселенной принадлежит Больцману, высказавшему так называемую *флуктуационную гипотезу*. Полагая второе начало термодинамики статистическим законом, Больцман утверждал, что Вселенная в настоящее время находится в неравновесном состоянии, которое является гигантской флуктуацией, отступлением от равновесного состояния. Эта флуктуация должна в конце концов исчезнуть, и тогда наступит состояние тепловой смерти Вселенной.

Если в соответствии с концепцией Клаузиуса тепловая

смерть есть окончательное состояние Вселенной, то по гипотезе Больцмана Вселенная периодически приходит в состояние тепловой смерти и самопроизвольно выходит из него. Кардинально отличаясь от концепции Клаузиуса, гипотеза Больцмана, как и гипотеза Клаузиуса, предрекает нынешней Вселенной тепловую смерть. Однако повторим, что нет веских оснований для экстраполяции на Вселенную второго начала термодинамики.

Энтропия является мерой неупорядоченности системы многих частиц. Чем выше степень беспорядка (хаоса) в координатах и скоростях частиц системы, тем больше вероятность того, что система будет находиться в состоянии беспорядка.

Деятельность человека приводит к локальному уменьшению энтропии. Холодильники и тепловые насосы способны перекачивать тепло от холодного тела к горячему. Человек может вручную или с помощью машины "отделить зерна от плевел". Жизнь как биологическое явление характеризуется процессами, уменьшающими локальную энтропию. Всюду, где наблюдается локальное возрастание упорядоченности, противостоящее беспорядку, происходит локальное уменьшение энтропии. Однако солнечная система в целом, включающая в себя первоисточник энергии – Солнце, характеризуется возрастанием суммарной энтропии. Но пока нет достаточных оснований считать, что это возрастание имеет предел.

1.21 . Энтропия и теория информации

Нужно четко разделять понятия *количества и ценности* информации. Последнее – чисто психологическое понятие. Количество же информации не зависит от того, воспринимаем ли мы ее как истинную или как ложную, правильную или неправильную, полезную или вредную.

Выбор любого из приведенных полярных суждений зависит от конкретной ситуации и от конкретного человека, воспринимающего сообщение. Следовательно, речь идет о действии информации на конкретную систему. Это позволяет понять чрезвычайную неравноценность информации: решающее действие одного бита (да или нет!) и неэффективность большого потока пустой болтовни.

Все это нисколько не подрывает ценность теории информации. Установив количественную меру любой информации, независимо от ее значения, получаем возможность количественного изучения действия информации на конкретные системы, а следовательно, и измерения ее ценности и значения. Здесь можно провести аналогию с энергией, количество которой также не зависит от ее действия: аналогично информации, одно и то же количество энергии может быть "плохим" или "хорошим", быть незамеченным, или вызвать сильную реакцию.

В качестве простейшего физического примера использования информации рассмотрим проблему (сформулирована Максвеллом в 1871 г.) так называемого "демона Максвелла". Она заключается в следующем. Представим разумное существо ("демона"), способное следить за движением молекул газа и сортировать их по скорости, направляя быстрые молекулы в один сосуд, а медленные – в другой. Тем самым энтропия газа будет уменьшаться и можно обойти второе начало термодинамики, получая работу без разности температур.

В течение долгого времени этот парадокс воспринимался как свидетельство качественного отличия разумных существ (по крайней мере демонов) от объектов неживой природы.

Сцилард (1929 г) обратил внимание на то, что работа де-

мона основана на использовании информации о движении молекул. Появилась мысль, что получение и использование информации о системе как то связаны с изменением ее энтропии. Сцилард высказал предположение, что процесс получения любой информации связан с увеличением энтропии, которая в соответствии со вторым началом термодинамики как раз и компенсирует уменьшение энтропии газа в результате деятельности демона. Соображения Сциларда получили развитие; в частности, Бриллюэн и Димерс указали, что в условиях полного термодинамического равновесия, включая и излучение, даже демон не может видеть молекулы. Для наблюдения последних необходимо рассеять избыточное излучение, что как раз и приводит к увеличению энтропии в соответствии с гипотезой Сциларда.

Бриллюэн на основании рассмотрения различных конкретных примеров высказал принцип (1953 г.): *разность энтропии и информации в замкнутой системе не убывает, или*

$$\Delta(S - I) \geq 0.$$

Это утверждение обобщает закон возрастания энтропии для замкнутых систем и может быть названо принципом Сциларда–Бриллюэна. Теория информации позволяет если не доказать этот принцип, то, во всяком случае, понять механизм его действия.

Принцип Сциларда–Бриллюэна утверждает, что, используя информацию о системе, можно уменьшить ее физическую энтропию.

Пусть, например, стало известно, что газ, заключенный в объеме V_0 на самом деле занимает сейчас объем $V_1 \leq V_0$. В принципе мы можем использовать эту информацию для уменьшения физической энтропии газа путем быстрого пе-

ремещения стенок сосуда. Изменение энтропии в идеальном случае будет равно

$$\Delta S = \ln(V_1/V_0) = \Delta I < 0,$$

т. е. мы израсходовали имевшуюся у нас информацию о системе ($I = \ln(V_0/V_1)$), израсходовали в том смысле, что после уменьшения объема сосуда она стала бесполезной ($I \rightarrow I' = \ln(V_1/V_1) = 0$).

Уменьшив энтропию газа, мы можем использовать часть тепловой энергии, например, с помощью изотермического расширения сосуда до прежнего объема:

$$\Delta A = \Delta Q = T\Delta S = T\Delta I.$$

В рассматриваемом примере ценность информации можно измерить работой, которую в идеальном случае можно получить с помощью этой информации.

С другой стороны принцип Сциларда–Бриллюэна утверждает, что получение любой информации сопровождается увеличением энтропии замкнутой системы. Действительно, для получения и обработки информации необходимо затратить (рассеять в тепло) определенное количество энергии, что приводит к увеличению энтропии.

В теории информации вводится и другое понятие, называемое энтропией. Это мера неопределенности какого-либо опыта (испытания), который в зависимости от случая может заканчиваться разными исходами. При этом предполагают, что имеются определенные вероятности появления того или иного исхода. Пусть x_1, x_2, \dots, x_n – различные исходы опыта, а p_1, p_2, \dots, p_n – соответствующие вероятности, $p_i \geq 0$, $\sum p_i = 1$. Тогда формально энтропия определяется выражением

$$H = H(p_1, p_2, \dots, p_n) = \sum_1^n p_i \log_2 (1/p_i).$$

Эта энтропия играет важную роль во многих задачах кодирования и связи. Однако она не связана с физической энтропией; их объединяет лишь общее название.

Вопросы: 1) Что такое энтропия системы? 2) Как формулируется закон возрастания энтропии? 3) Как записывается основное термодинамическое неравенство? 4) В чем суть идеи Больцмана касательно энтропии?

ЗАДАЧИ

1. Один моль идеального газа находится в адиабатически изолированном жестком цилиндре, где он занимает отгороженный объем V_1 . В другой части цилиндра вакуум. Перегородка убирается. Газ заполняет весь объем и в конце концов температура и давление в цилиндре выравниваются. Является ли процесс обратимым.

Решение. В адиабатически изолированной системе энтропия остается неизменной лишь для обратимых процессов; при необратимых процессах энтропия возрастает. В рассматриваемом случае внутренняя энергия газа остается неизменной (нет подвода или отвода тепла, не совершается работа над внешней средой). Следовательно, остается неизменной температура (T), – энергия идеального газа однозначно определяется температурой. Чтобы вычислить изменение энтропии газа надо перевести его квазистатическим изотермическим процессом из начального состояния (T, V_1) в конечное (T, V_2) . Это можно сделать, приведя газ в тепловой контакт с нагревателем температуры T и бесконечно медленно уменьшая его

давление. Получаем

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0.$$

Энтропия возросла. Расширение газа в пустоту – необратимый процесс.

Другое решение. $S = k \ln p$, $\rightarrow \Delta S = k \ln(p_2/p_1)$. Относительная вероятность того, что все N_A частиц находится в объеме V_1 , а не V_2 , $(p_1/p_2) = (V_1/V_2)^{N_A}$. Подставляя в выражение для ΔS , получаем

$$\Delta S = N_A \cdot k \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Вопрос. Почему будет неверным решение?:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \delta Q = 0, \rightarrow dS = 0, \rightarrow S = const.$$

Из чего следовало бы, что рассматриваемый процесс обратимый.

2. Сосуд с водой при температуре T помещают в термостат с постоянной температурой T_i . В общем случае $T_i \neq T$. Процесс теплообмена будет продолжаться до тех пор, пока температура воды не сравняется с температурой термостата. Показать, что этот процесс теплообмена неравновесный.

Решение. Изменение энтропии воды удовлетворяет неравенству :

$$S_2 - S_1 \geq \int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T_i}.$$

Знак равенства имеет место для равновесного процесса; строгое неравенство выполняется для неравновесного процесса. Элементарное количество тепла, сообщаемое воде $\delta Q = cm \cdot dT$. Интегрируя исходное уравнение ($T_i = const$), получаем

$$S_2 - S_1 \geq cm(1 - T/T_i),$$

где m – масса воды, c – ее удельная теплоемкость.

Вода имеет очень малую сжимаемость и изменением ее объема можно пренебречь. Для нахождения изменения энтропии воды реальный процесс выравнивая температур заменим изохорным процессом. Тогда

$$S_2 - S_1 = \int_T^{T_i} \frac{\delta Q}{T} = \int_T^{T_i} cm \frac{dT}{T} = cm \ln(T_i/T),$$

В результате исходное неравенство сводится к

$$\ln(T_i/T) \geq 1 - T/T_i, \quad \rightarrow \quad \ln x \leq x - 1,$$

где введено $x = T/T_i$. Данное неравенство строго выполняется для всех значений x , за исключением точки $x = 1$, где имеем равенство (покажите это).

Итак, равенство имеет место лишь при $T = T_i$. В остальных случаях, независимо от того выше или ниже температуры термостата была начальная температура воды, выполняется строгое неравенство. Процесс теплообмена является неравновесным.

3. Кусок железа массы m при температуре T_1 привели в контакт с таким же куском железа при температуре T_2 , ($T_1 > T_2$). Чему будет равно изменение энтропии при достижении равновесной температуры?

Решение. Изменение энтропии первого куска железа (см. задачу 2.):

$$\Delta S_1 = mc \cdot \int_{T_1}^{T_f} \frac{dT}{T} = mc \cdot \ln \left(\frac{T_f}{T_1} \right);$$

здесь T_f – конечная температура, c – удельная теплоемкость

железа. Аналогично

$$\Delta S_2 = mc \cdot \ln \left(\frac{T_f}{T_2} \right).$$

Суммарное изменение энтропии

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = mc \cdot \ln \left(\frac{T_f^2}{T_1 \cdot T_2} \right).$$

Найдите это изменение при $T_1 = 100^\circ C$, $T_2 = 0^\circ C$, $m = 1$ кг, $c = 465$ Дж/(кг·К). (Ответ: $\Delta S = 11,16$ Дж/К).

4. Для измерения теплоемкости образца металлического сплава производится следующий эксперимент.

Образец массой 200 г погружается на длительное время в кипящую воду. Затем он быстро переносится в теплоизолированный калориметр, содержащий 300 г холодной воды при температуре $20^\circ C$. Температура калориметра возросла до $30^\circ C$, после чего ее рост прекратился. Найти, пренебрегая теплоемкостью калориметра,: а) теплоемкость образца (удельная теплоемкость воды 1 кал/(г·К); б) считая теплоемкости сплава и воды постоянными в рассматриваемом интервале температур, определите изменение энтропии сплава S_A и воды S_W .

Ответ: а) теплоемкость сплава равна 0,214 кал/г·К; б) $S_A = -8,9$ кал/К; $S_W = 10,1$ кал/К.

ЛЕКЦИЯ 7

1.22 . Работа при некруговых процессах

Рассмотрим вопрос о работе, которая может быть выполнена системой, совершающей некруговой процесс (тепловой машиной второго рода). Пусть система находится в термостате

– среде, в которой поддерживаются постоянная температура T_0 и давление P_0 . Между системой и средой имеет место взаимодействие – обмен теплом и работой. Кроме того имеется некоторое теплоизолированное тело, над которым система может производить механическую работу. Эту работу будем называть полезной ($A_{\text{пол}}$). Первое начало термодинамики тогда запишется в виде

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + P_0 dV + \delta A_{\text{пол}}. \quad (1)$$

Здесь $P_0 dV$ – работа системы над средой. Учитывая, что в общем случае $\delta Q \leq T_0 dS$ (знак равенства при обратимых процессах), получаем

$$\delta A_{\text{пол}} \leq -(dU + P_0 dV - T_0 dS) = -dR \rightarrow \delta A_{\text{пол}}^{\text{макс}} = -dR. \quad (2)$$

Таким образом максимальная полезная работа по абсолютной величине равна убыли величины R . В выражение R входят как величины, относящиеся к системе (U, V, S), так и величины, относящиеся к среде (T_0, P_0).

Конкретное выражение для $\delta A_{\text{пол}}^{\text{макс}}$, содержащее только характерные параметры системы, может быть получено лишь для некоторых специального вида процессов, происходящих в системе.

Предположим, что система совершает изотермический процесс ($T = T_0 = \text{const}$) и объем системы не изменяется. В случае системы, находящейся в постоянном поле внешних сил при заданных T и V , состояние системы полностью определено. Если, однако, система находится в переменном внешнем поле сил, или, например, представляет собой смесь реагирующих веществ, то при заданных T и V состояние системы может измениться. Получаемая при этом полезная работа

$$\delta A_{\text{пол}} \leq -d(U - TS) = -d\Psi,$$

где обозначено $\Psi = U - TS$. Величина Ψ , являющаяся мерой полезной работы, которая может быть получена при изотермо-изохорическом процессе, происходящем в системе, взаимодействующей со средой, именуется *свободной энергией системы*. Видим, что на получение полезной работы может быть затрачена лишь часть внутренней энергии системы. Часть же, равная TS и именуемая *связанной энергией*, остается в системе.

Другим важным случаем является процесс при постоянной температуре ($T = T_0 = \text{const}$) и постоянном давлении ($P = P_0 = \text{const}$). При этом

$$\delta A_{\text{пол}} \leq -d(U - TS + PV) = -d\Phi,$$

где $\Phi = U - TS + PV$ — носит название термодинамического потенциала Гиббса.

Термодинамический потенциал Гиббса служит мерой полезной работы при изотермо-изобарическом процессе, подобно тому, как свободная энергия служит мерой полезной работы при изотермо-изохорическом процессе.

Рассмотрим еще термодинамическую функцию

$$I = U + PV,$$

называемую *энтальпией* (тепловой функцией, теплосодержанием). В квазистатическом процессе $dU = TdS - PdV$ и, исключая U , получим

$$dI = TdS + VdP.$$

Так как $TdS = \delta Q$, то при постоянном давлении $dI = \delta Q$.

Отсюда следует, что *энタルпия* есть такая функция состояния, приращение которой в квазистационарном процессе при постоянном давлении дает количество тепла Q , полученное системой.

1.23 . Свойства термодинамических функций

Рассмотрим случай, когда полезная работа, производимая системой, равна нулю. Тогда формула (22.2) приобретает вид

$$dR = dU + P_0 dV - T_0 dS \leq 0. \quad (1)$$

Знак равенства относится к обратимым процессам, неравенство – при необратимых процессах. Величина R при всех процессах, происходящих в системе, взаимодействующей со средой, не увеличивается.

Для частных случаев выражение (1) упрощается.

В случае замкнутой системы ($dU = 0$, $dV = 0$) выражение (1) превращается в прежнее соотношение :

$$dS \geq 0.$$

Другими важными случаями являются изотермо-изохорический и изотермо-изобарический процессы, происходящие в системе, при которых ее температура или давление равны соответствующим величинам для среды. В первом случае $T = T_0$ и $dV = 0$, так что имеет место неравенство

$$d(U - T_0 S) = d(U - TS) = d\Psi \leq 0. \quad (2)$$

Во втором случае $T = T_0$ и $P = P_0$; тогда

$$d(U - T_0 S + P_0 V) = d(U - TS + PV) = d\Phi \leq 0. \quad (3)$$

Таким образом, при необратимом изотермо-изохорическом процессе, происходящем в системе, взаимодействующей со средой, ее свободная энергия уменьшается, при обратимом изотермо-изохорическом процессе свободная энергия остается постоянной. Свободная энергия является аналогом энтропии и подобно последней служит критерием обратимости и необратимости процесса.

Если, например, некое вещество изотермически растворяется в большом объеме растворителя, то температура и объем системы остаются неизменными. Свободная энергия образовавшегося раствора будет меньше чем свободная энергия растворителя и растворенного вещества ввиду необратимости процесса.

Аналогичными свойствами обладает термодинамический потенциал Φ , но при изотермо-изобарическом процессе. На практике изотермо-изобарические процессы встречаются особенно часто, так как с экспериментальной точки зрения всегда легче организовать условия для поддержания постоянного давления, чем постоянного объема. Например, в случае химических реакций гораздо проще сохранять постоянное давление в реакционном сосуде, чем поддерживать постоянный объем реагирующей смеси.

Напишем выражения для дифференциалов U, Ψ, Φ, I , исключая U из трех последних:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV, \\ d\Psi &= -SdT - PdV, \\ d\Phi &= -SdT + VdP, \\ dI &= TdS + VdP. \end{aligned} \tag{4}$$

Соотношения (4) наводят на мысль рассматривать внутреннюю энергию U как функцию аргументов S и V , свободную

энергию Ψ – как функцию T и V , термодинамический потенциал Φ – как функцию T и P , энтальпию I – как функцию S и P :

$$\begin{aligned} U &= U(S, V), \\ \Psi &= \Psi(T, V), \\ \Phi &= \Phi(T, P), \\ I &= I(S, P). \end{aligned} \quad (5)$$

Эти соотношения называются *каноническими уравнениями состояния вещества*. Каноническое уравнение состояния, в какой бы из четырех форм (5) оно ни было взято, содержит полные сведения о термических и калорических свойствах вещества. Действительно, из уравнений (5) получаем

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV, \\ d\Psi &= \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial V} \right)_T dV, \\ d\Phi &= \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T dP, \\ dI &= \left(\frac{\partial I}{\partial S} \right)_P dS + \left(\frac{\partial I}{\partial P} \right)_S dP. \end{aligned} \quad (6)$$

Сравнение соотношений (6) с соотношениями (4) дает

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S, \quad (7)$$

$$T = \left(\frac{\partial I}{\partial S} \right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial I}{\partial P} \right)_S, \quad (8)$$

$$S = - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_V, \quad P = - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial V} \right)_T, \quad (9)$$

$$S = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T. \quad (10)$$

Если известна функция $U = U(S, V)$, то из соотношений (7) можно найти температуру и давление в системе, т. е. получить полные сведения о ее термических свойствах. Затем по формуле первого начала $\delta Q = dU + PdV$ определить δQ и соответствующие теплоемкости, т. е. получить полные сведения также и о калорических свойствах системы. То же самое можно сделать с помощью любого из оставшихся трех канонических уравнений состояния.

Обратим еще внимание на вторую формулу соотношения (9):

$$P = - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial V} \right)_T. \quad (11)$$

Поскольку свободная энергия является функцией независимых переменных T и V , то формула (11) может быть представлена в виде

$$P = - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial V} \right)_T = f(T, V).$$

Это соотношение определяет зависимость давления в системе от ее объема и температуры, т. е. представляет уравнение состояния.

Из определения функций Ψ и Φ следует $U = \Psi + TS$, $I = \Phi + TS$. Подставив сюда выражения для энтропии из формул (9) и (10), получим

$$U = \Psi - T \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_V, \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial \left(\frac{\Psi}{T} \right)}{\partial T} \right)_V = - \frac{U}{T^2}, \quad (12)$$

$$I = \Phi - T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P, \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial \left(\frac{\Phi}{T} \right)}{\partial T} \right)_P = -\frac{I}{T^2}. \quad (13)$$

Эти уравнения называются *уравнениями Гиббса–Гельмгольца*.

Часто бывает легко найти свободную энергию Ψ с точностью до слагаемого, зависящего только от температуры. Это можно сделать, вычислив изотермическую работу, совершаемую системой. Тогда формула (12) позволяет с той же неопределенностью найти и внутреннюю энергию системы.

Если известны зависимости внутренней энергии и энтальпии от температуры, интегрирование уравнений Гиббса–Гельмгольца позволяет найти зависимость от температуры свободной энергии и термодинамического потенциала:

$$\Psi = -T \int \frac{U}{T^2} dT + const \cdot T, \quad (14)$$

$$\Phi = -T \int \frac{I}{T^2} dT + const \cdot T. \quad (15)$$

Вторичным дифференцированием из соотношений (7) находим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V = -\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}.$$

Отсюда на основании теоремы о перемене порядка дифференцирования

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V. \quad (16)$$

Аналогично,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, \quad (17)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \quad (18)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (19)$$

Эти и подобные им соотношения называются *соотношениями взаимности* или *соотношениями Максвелла*. Они постоянно используются для вывода различных соотношений между величинами, характеризующими термодинамически равновесные состояния системы. Такой метод вывода называется *методом термодинамических функций* или *термодинамических потенциалов*, в отличие от метода циклов, о котором говорилось в разделе 15. Поясним это примером нахождения в общем виде зависимости внутренней энергии от объема, рассмотренным в разделе 15.

Рассмотрим бесконечно малый квазистатический процесс. Поделив соотношение

$$dU = TdS - PdV$$

на dV , найдем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P,$$

или на основании соотношения (18)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \quad (20)$$

Соотношение (20) совпадает с соотношением (15.1), полученным методом циклов. Формально метод термодинамических функций проще метода циклов.

1.24 . Приемы преобразования термодинамических величин

Часто приходится производить преобразования термодинамических величин, например, преобразование переменных или замену одних величин, поддерживаемых постоянными в ходе процесса, другими. Такие преобразования надо совершать по общим правилам замены переменных при дифференцировании по нескольким переменным.

Приведем один из приемов таких преобразований. Пусть задана тройка переменных величин (x, y, z) такая, что каждую из них можно считать однозначной функцией двух других, т. е. $z = z(x, y)$; $y = y(x, z)$; $x = x(y, z)$. Найдем связь между частными производными одной из величин, например, между $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$ и $\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$.

Подставляя в очевидных равенствах

$$\begin{aligned} dz(x, y) &= \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy, \\ dx &= \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \end{aligned} \quad (1)$$

dx из нижнего равенства в верхнее, имеем:

$$dz = \left[\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \right] dy + dz.$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = 0.$$

И получаем искомое соотношение:

$$\frac{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x} = - \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z. \quad (2)$$

Пример. Найти связь между производными $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$; производными $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$.

По формуле (2) имеем

$$\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S;$$

$$\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P} = - \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S.$$

Рассмотрим еще случай, когда имеются четыре величины (x, y, z, t) , причем каждая из них полностью определена заданием двух, т. е. $t = t(x, y) = t(x, z) = t(y, z)$ и т. д.

Представляя t как функцию x и y , имеем

$$dt = \left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_x dy.$$

Подставляя в последнее выражение dx из формулы (1), находим:

$$dt = \left[\left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_x \right] dy + \left(\frac{\partial t}{\partial z}\right)_y dz.$$

То же изменение величины dt как функции y и z можно написать в виде

$$dt = \left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial t}{\partial z}\right)_y dz.$$

Из сравнения двух последних формул получаем

$$\left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_x + \left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z. \quad (3)$$

Пример. Найти связь между теплоемкостями $C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ и $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$.

Поскольку устанавливается связь между четырьмя величинами S, T, P, V , следует воспользоваться формулой (3). Это дает

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Из определения теплоемкостей и уравнения (23.18) получаем

$$C_P = C_V + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Сравните с решением этой задачи, данным в конце предыдущего раздела.

Вопросы: 1) Какова максимальная полезная работа при изотермо-изохорическом и изотермо-изобарическом процессах?

2) Чему равно количество тепла, полученное системой при квазистационарном изобарическом процессе? 3) Как записываются канонические уравнения состояния вещества? 4) Приведите пример соотношения взаимности.

ЗАДАЧИ

1. Сосуд с твердыми адиабатическими стенками разделен на две части твердой адиабатической перегородкой. В одной части газ, в другой – вакуум. Вывести общую термодинамическую формулу для температуры газа, которая установится после удаления перегородки. Применить полученную формулу к идеальному газу.

Решение. Так как над системой не совершается работа и не подводится тепло, то в равновесных состояниях внутренняя энергия системы будет одна и та же. Температура газа в равновесных состояниях будет определяться двумя параметрами, за которые удобно принять внутреннюю энергию и объем газа. Реальный процесс, совершаемый газом, является неравновесным и очень сложным. Однако, начальное и конечное состояния равновесны. При вычислении изменения температуры реальный процесс можно заменить квазистатическим процессом при постоянной внутренней энергии. Для такого процесса

$$T_2 - T_1 = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U dV.$$

Для вычисления подынтегрального выражения надо дифференциал dU положить равным нулю:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = 0.$$

Так как $(\partial U / \partial T)_V = C_V$ и из формулы (20)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P,$$

то получаем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = \frac{1}{C_V} \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right].$$

Окончательно

$$T_2 - T_1 = \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{C_V} \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] dV.$$

Для идеального газа формула дает $T_2 = T_1$.

2. Пользуясь методом термодинамических функций, вывести общую формулу для разности $C_P - C_V$.

Решение. По определению энтропии и теплоемкости

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P, \quad C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

Рассматривая S как функцию T и V можем написать

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV, \rightarrow$$
$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

Окончательно, используя формулу (18), имеем

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

Глава 2

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

ВВЕДЕНИЕ

Классическая физика конца XIX в. различала две принципиально различные категории объектов: *вещество и излучение*. Вещество понималось как система частиц, поведение которых подчинялось законам механики Ньютона. Частицы вещества характеризовались локализацией в пространстве и определенной траекторией своего движения. Под излучением понималось электромагнитное излучение, подчиняющееся законам электромагнитной теории Д. Максвелла. Считалось, что, в отличие от вещества, излучение не допускает описания в терминах частиц (корпускул), а должно описываться как волновой процесс, при котором в определенных условиях возникают такие явления как интерференция и дифракция. Прямых наблюдений атомных и субатомных частиц не было, но основанные на молекулярной гипотезе строения вещества кинетическая теория газов и статистическая термодинамика давали очень хорошо подтверждающиеся результаты.

Здание классической физики казалось основательно выстроенным, и основные усилия физиков к концу XIX в. были направлены на уточнение законов взаимодействия частиц между собой и электромагнитным излучением. Оставалось, правда, несколько хорошо экспериментально исследованных

явлений (спектральное распределение равновесного излучения, спектры излучения и поглощения атомов и молекул, фотоэффект), которые никак не хотели поддаваться описанию в рамках существующих теорий. Однако, казалось, что это лишь вопрос времени.

Новая глава в физике была начата после обнаружения А. Беккерелем естественной радиоактивности вещества (1896) и открытия Дж. Томсоном электрона (1897), что привело к пересмотру представлений о строении атома, считавшегося неделимым. Итогом физических исследований конца XIX и начала XX в. явилось понимание исключительных особенностей в поведении микрообъектов (электронов, атомов, молекул и т. д.), что привело к пересмотру сложившихся представлений о пространстве и времени, об истинном строении вещества и, как следствие, к формулированию новых понятий и принципов, чуждых классической физике.

Начало XX в. связано с рождением высочайших вершин физической мысли: *специальной и общей теорий относительности* (Эйнштейн, 1905, 1915) и *квантовой механики* (1926).

Процесс создания квантовой механики оказался довольно длительным. Рождение же её первого основополагающего принципа – *принципа квантования физических величин* – принадлежит М. Планку, изложившему 14 декабря 1900 г. на заседании Немецкого физического общества теоретический вывод своей знаменитой формулы (формулы Планка). Этот день можно считать датой рождения квантовой механики.

Становление и развитие квантовой механики связано с именами выдающихся физиков Нобелевских лауреатов, таких как А. Эйнштейн, Н. Бор, В. Паули, Л. де Бройль, Э. Шредингер, В. Гейзенберг, П. Дирак, М. Борн и ряда других.

Открытие и развитие новых квантовых принципов прошло ряд сложных этапов. Была окончательно установлена неприемлемость законов классической механики и электродинамики для описания поведения микрочастиц в явлениях внутриатомного масштаба. Были установлены основополагающие принципы квантовой механики:

- принцип квантования физических величин;
- принцип корпускулярно-волнового дуализма, снимающий представление классической физики о принципиальном различии между веществом и излучением.

К 1926 г. была построена последовательная и непротиворечивая теория микромира. Последующие годы можно считать триумфом квантовой механики, достигшей выдающихся успехов в физике атомов, их ядер и физике элементарных частиц.

КВАНТОВАЯ ПРИРОДА ИЗЛУЧЕНИЯ

ЛЕКЦИЯ 1

2.1 . Характеристики теплового излучения

1. Под тепловым излучением мы понимаем всю совокупность излучения, испускаемого нагретым телом. Тепловое излучение совершается за счет теплового движения атомов и молекул вещества (т. е. за счет его внутренней энергии).

Тепловое излучение характеризуется сплошным спектром, положение максимума которого зависит от температуры тела. При повышении температуры максимум сдвигается в сторону ббльших частот (коротких волн).

Зависимость интенсивности излучения от частоты (спектральный состав излучения) определяются температурой и природой излучающего тела. Имеется, однако, случай, когда спектральный состав излучения не зависит от природы излучателя и определяется исключительно его температурой. Речь идет о так называемом *равновесном излучении*, имеющем особо важное значение в проблемах теплового излучения.

Рассмотрим полость, ограниченную непрозрачной оболочкой, температура которой поддерживается постоянной. Атомы и молекулы оболочки переходят в возбужденное состояние за счет энергии теплового движения и при обратных переходах в невозбужденное состояние дают излучение, заполняющее полость. В результате непрерывного обмена энергией между оболочкой и излучением в полости через какое-то время устанавливается макроскопически вполне определенное состояние излучения, при котором за каждый про-

межуток времени количество излученной лучистой энергии определенной частоты, поляризации и направления распространения в среднем равно количеству поглощенной энергии той же частоты, поляризации и направления распространения. Как и всякое равновесное состояние, оно характеризуется тем, что каждому микропроцессу, происходящему в системе, соответствует процесс, идущий в обратном направлении (принцип детального равновесия). Благодаря этому состояние излучения в полости остается неизменным. Переход в равновесное состояние, как и всякий статистический процесс, управляется *вероятностными законами*. В полости устанавливается хаотическое состояние излучения, которому соответствует *наибольшая вероятность*. Оно и называется равновесным излучением.

Свойства равновесного излучения (его поляризация, плотность лучистой энергии и её распределение по спектру частот) *совершенно не зависят от формы и материала стенок полости, а, подобно газу в сосуде, определяются только их температурой*. Равновесное излучение *однородно*, т. е. его плотность одна и та же во всех точках внутри полости. Поскольку излучение находится в тепловом равновесии со стенками, можно говорить о температуре самого излучения. Заметим, что температура равновесного излучения есть свойство самого излучения, а не стенки полости. О ней имеет смысл говорить и тогда, когда вообще нет никакой стенки. В частности, плотность энергии равновесного излучения однозначно определяет его температуру.

2. Введем некоторые величины, характеризующие излучение в пространстве. Эти величины имеют смысл для произвольного, необязательно равновесного, излучения.

Обозначим через u плотность энергии излучения, т. е. коли-

чество такой энергии в единице объёма. Ее можно разложить по частотам или длинам волн:

$$u = \int_0^{\infty} u_{\omega} d\omega = \int_0^{\infty} u_{\lambda} d\lambda. \quad (1)$$

Величины $u_{\omega} d\omega$ и $u_{\lambda} d\lambda$ имеют смысл объемной плотности лучистой энергии, приходящейся на интервал частот от ω до $\omega + d\omega$, или интервал длин волн от λ до $\lambda + d\lambda$. Коэффициенты u_{ω} и u_{λ} называются спектральными плотностями лучистой энергии. Если речь идет об одном и том же спектральном интервале, но представленном в различных формах, то $u_{\omega} d\omega = u_{\lambda} d\lambda$. Так как $\lambda\omega = 2\pi c$, то $d\lambda/\lambda = -d\omega/\omega$. Знак минус означает, что с ростом частоты длина волны уменьшается. Считая величины $d\omega$ и $d\lambda$ существенно положительными, можно написать

$$u_{\omega} = \frac{\lambda}{\omega} u_{\lambda}, \quad u_{\lambda} = \frac{\omega}{\lambda} u_{\omega}. \quad (2)$$

Имея в виду связь между функциями u_{ω} и u_{λ} , определяемую формулами (2), в дальнейшем мы будем оперировать, в основном, с функцией u_{ω} .

В случае равновесного излучения функция u_{ω} зависит только от частоты ω и от температуры излучения T , но не зависит от формы и материала стенок полости. Если в полости вакуум, то u_{ω} будет *универсальной функцией только ω и T* , а u – универсальной функцией только T . Нахождение функции $u_{\omega}(\omega, T)$ является основной задачей теории теплового излучения.

Количественной характеристикой теплового излучения является также его *спектральная плотность энергетической светимости* $R(\omega, T)$. Величина $R(\omega, T)d\omega$ – энергия электромагнитного излучения, испускаемого за единицу времени

(мощность излучения) с единицы площади поверхности тела в интервале частот от ω до $\omega + d\omega$. Зная спектральную энергетическую светимость, можно вычислить *энергетическую светимость*, просуммировав по всем частотам:

$$R(T) = \int_0^{\infty} R(\omega, T) d\omega.$$

Спектральной поглотительной способностью $A(\omega, T)$ поверхности называется безразмерная величина, указывающая, какая доля энергии, приносимой падающим на тело излучением в интервале частот от ω до $\omega + d\omega$, поглощается телом.

Величины $R(\omega, T)$ и $A(\omega, T)$ зависят от природы тела, его температуры и различаются для излучений с различными частотами.

Подчеркнем, что речь идет только о чисто температурном излучении, когда все свойства излучающего и поглощающего тела определяются только температурой тела.

Тело, которое способно при любой температуре полностью поглощать падающее на него излучение любой частоты, называют *абсолютно черным*; его поглотительная способность $A_e(\omega, T) \equiv 1$. В дальнейшем все величины, относящиеся к абсолютно черному телу, снабжаются нижним индексом e .

Абсолютно черных тел в природе нет, однако некоторые тела в определенном интервале частот по своим свойствам близки к ним. Идеальной моделью абсолютно черного тела является замкнутая полость с небольшим отверстием, через которое излучение может выходить наружу. Если стенки полости непрозрачны, то при достаточно малых размерах отверстия в полости установится излучение, мало отличающееся от равновесного. Луч света, поступивший в полость через отверстие, будет претерпевать многократные отражения от

стенок, при этом часть лучистой энергии поглощается. После многократных отражений луч либо совсем не выйдет наружу, либо выйдет лишь малая часть лучистой энергии, поступившей в полость. Почти вся энергия поглотится стенками полости. Это значит, что в отношении поглощения полость с малым отверстием ведет себя практически как абсолютно черное тело. Так же (по закону Кирхгофа, см. ниже) она ведет себя и в отношении испускания. Если стенки полости с малым отверстием ярко осветить снаружи, то отверстие будет выделяться своей чернотой на фоне освещенных стенок. Так, например, выделяются открытые окна освещенных снаружи зданий, хотя внутри комнат достаточно светло из-за отражения света от стен.

2.2 . Закон Кирхгофа

Кирхгоф, анализируя условия равновесного излучения в изолированной системе тел, нашел связь между спектральной плотностью энергетической светимости и спектральной поглощательной способностью тел. *Закон излучения Кирхгофа* утверждает, что *отношение спектральной плотности энергетической светимости равновесного излучения $R(\omega, T)$ любого температурного источника при произвольных частоте и температуре к его поглощательной способности $A(\omega, T)$ (при тех же значениях ω и T) не зависит от свойств излучающего материала и является универсальной функцией $r(\omega, T)$ от частоты ω и температуры T* . Очевидно (так как $A_e(\omega, T) \equiv 1$), что это отношение равно спектральной плотности энергетической светимости равновесного излучения абсолютно черного тела, т. е. $r(\omega, T) = R_e(\omega, T)$. Математически

закон излучения Кирхгофа формулируется так:

$$\frac{R_1(\omega, T)}{A_1(\omega, T)} = \frac{R_2(\omega, T)}{A_2(\omega, T)} = \frac{R_3(\omega, T)}{A_3(\omega, T)} = \dots = r(\omega, T),$$

где $R_1(\omega, T), R_2(\omega, T), \dots$ — спектральные плотности энергетической светимости произвольных температурных излучателей, а $A_1(\omega, T), A_2(\omega, T), \dots$ — их спектральные поглощательные способности (коэффициенты поглощения).

Установить явный вид функции $r(\omega, T)$ Кирхгофу не удалось. Спектральная плотность энергетической светимости абсолютно черного тела и спектральная плотность лучистой энергии связаны соотношением

$$R_e(\omega, T) = cu(\omega, T)/4.$$

Соответственно имеем $R_e(T) \equiv r(\omega, T) = c \cdot u(T)/4$. (Эта формула вполне аналогична выражению для среднего числа молекул газа, ударяющихся в единицу времени об единицу площади стенки сосуда, в который газ заключен). Таким образом, нахождение функций $u(\omega, T)$ и $r(\omega, T)$ является одной и той же задачей.

Выяснением вида функции $r(\omega, T)$ или, что то же, $r(\lambda, T)$, используя термодинамические подходы, занимался ряд известных физиков. Им удалось получить некоторые важные результаты, но установить явный вид универсальной функции Кирхгофа никак не удавалось.

2.3 . Законы Стефана—Больцмана, Вина и Рэля—Джинса

1. Й. Стефан и Л. Больцман, опираясь на экспериментальные данные и используя термодинамические методы, установили (1884) зависимость энергетической светимости абсо-

лютно черного тела (R_e) от температуры. Согласно *закону Стефана—Больцмана*

$$R_e = \sigma T^4,$$

где $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м² · К⁴) – постоянная Стефана—Больцмана. Закон Стефана—Больцмана, определяя зависимость R_e от температуры, не дает ответа относительно спектрального состава излучения абсолютно черного тела.

Из экспериментальных данных следует, что распределение энергии в спектре абсолютно черного тела является неравномерным с явно выраженным максимумом, который смещается в сторону более коротких волн по мере повышения температуры.

2. В. Вин, опираясь на законы термо- и электродинамики, вывел (1893) закон распределения энергии в спектре излучения абсолютно черного тела (или, иначе говоря, спектральное распределение плотности энергии равновесного излучения) в зависимости от температуры.

Согласно закону излучения Вина энергия излучения, приходящаяся на интервал частот $d\omega$, зависит от частоты ω и температуры T следующим образом:

$$u(\omega, T)d\omega = \omega^3 f(\omega / T)d\omega, \quad (1)$$

где $f(\omega / T)$ – новая *универсальная функция* аргумента ω / T . Тем самым определение универсальной функции $u(\omega, T)$ двух аргументов сведено к задаче нахождения универсальной функции $f(\omega / T)$ только одного аргумента ω / T . Отсюда следует, что если известно спектральное распределение в равновесном излучении при какой-либо произвольной температуре, то с помощью формулы (1) можно найти это распределение при всякой другой температуре T .

Аналогичное выражение для интервала длин волн $d\lambda$ имеет вид

$$u(\lambda, T)d\lambda = \lambda^{-5}\varphi(\lambda T)d\lambda.$$

При фиксированной температуре T величина $u(\lambda, T)$ становится функцией только длины волны λ . Эта функция не может возрастать монотонно, а должна иметь максимум. Иначе интегральная плотность излучения ($u = \int_0^\infty u(\lambda)_{T=\text{const}} d\lambda$) не могла бы оставаться конечной. Длину волны в максимуме обозначим λ_m , и введем обозначение $x = \lambda T$. Тогда для определения максимума получим уравнение

$$\frac{d\varphi}{d\lambda} = T \frac{d\varphi}{dx} = 0, \quad \text{т. е.} \quad \frac{d\varphi}{dx} = 0.$$

Таким образом, при всех температурах максимум получается при одном и том же аргументе x , т. е.

$$\lambda_m T = b = \text{const.}$$

*При повышении температуры максимум функции $u(\lambda T)_{T=\text{const}}$ смещается в сторону более коротких волн, т. е. длина волны λ_m , соответствующая максимальному значению $u(\lambda, T)$, (и, тем самым, максимальному значению энергетической светимости $r(\lambda, T)$ абсолютно черного тела) обратно пропорциональна термодинамической температуре. Этот результат называют *законом смещения Вина*. Экспериментальное значение постоянной Вина $b = 2,9 \cdot 10^{-3}$ м·К.*

Закон Вина объясняет, почему при понижении температуры нагретых тел в их спектре все сильнее преобладает длинноволновое излучение (например, переход белого каления в красное при остывании металла).

3. Законы Вина и Стефана—Больцмана явились важным этапом в истории открытия законов равновесного излучения

и прекрасно подтверждались экспериментом. Однако они ничего не могли сказать о конкретном характере распределения спектральной плотности равновесного излучения.

Электромагнитное излучение в замкнутой полости представляет собой систему стоячих волн. Такое электромагнитное поле может быть заменено набором эквивалентных осцилляторов поля. Каждой стоячей волне в полости соответствует осциллятор с частотой ω и энергией $\varepsilon(\omega, T)$. Энергия поля будет равна сумме энергий осцилляторов.

Рэлей и Джинс применили к равновесному излучению в полости теорему классической статистической механики о равномерном распределении энергии по степеням свободы.

Формула Рэля—Джинса

$$r(\omega, T) = \frac{\omega^2}{2\pi c^2} \bar{\varepsilon} = \frac{\omega^2}{2\pi c^2} kT.$$

Соответственно

$$u(\omega, T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \bar{\varepsilon} = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} kT. \quad (2)$$

Здесь, согласно закону Больцмана о распределении энергии по степеням свободы, выводимому в классической статистической физике, $\bar{\varepsilon} = kT$ – средняя энергия осциллятора с собственной частотой ω .

Формулы Рэля—Джинса удовлетворительно согласуются с экспериментом только в области низких частот и достаточно больших температур. Кроме того, из этих формул следует, что спектральная плотность излучения в замкнутой полости монотонно растет с ростом частоты. Однако это невозможно, так как тогда интегральная плотность энергии была бы бесконечной при любой температуре. Закон равномерного распределения энергии при его применении к проблеме теплового

излучения приводит к полному расхождению теории с экспериментом в области больших частот. Вопиющее противоречие с опытом, к которому привела классическая статистика, получило название "ультрафиолетовой катастрофы".

Аналогичное положение было с попытками классической теории объяснить природу атомных спектров и явление фотоэффекта (эти вопросы мы рассмотрим далее). Ведущие физики подспудно стали осознавать, что в науку о природе должен быть введен какой-то совершенно новый взгляд на вещи. Честь этого революционного шага, сделанного в 1900 г., принадлежит М. Планку. Его открытие, по большому счету, определило развитие физики и смежных областей науки всего XX в.

2.4 . Закон излучения Планка

Гипотеза Планка состоит в том, что излучение света веществом происходит не непрерывно, а конечными порциями. Согласно гипотезе Планка, атомные осцилляторы излучают энергию не непрерывно, а определенными порциями – *квантами света* или *квантами энергии*, причем энергия кванта пропорциональна частоте колебаний.

Тем самым Планку пришлось отказаться от установившегося положения классической физики, согласно которому энергия любой системы может изменяться *непрерывно*, т. е. может принимать любые сколь угодно близкие значения.

По Планку энергия гармонического осциллятора может принимать не произвольные, а только избранные значения, образующие дискретный ряд: $0, \epsilon_0, 2\epsilon_0, \dots$, где ϵ_0 – определенная величина, зависящая только от собственной частоты ω осциллятора.

Если осцилляторы находятся в полости, стенки которой поддерживаются при постоянной температуре, то наряду с излучением энергии будут происходить и акты поглощения, в результате чего возбуждаются и высшие энергетические уровни. Установится состояние равновесия, при котором будут возбуждены все энергетические уровни, но с различными вероятностями.

В соответствии с теоремой Больцмана вероятности возбуждения энергетических уровней осциллятора пропорциональны величинам $1, e^{-\varepsilon_0/kT}, e^{-2\varepsilon_0/kT}, \dots$. Поэтому

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n\varepsilon_0 e^{-n\varepsilon_0/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\varepsilon_0/kT}} = \varepsilon_0 \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n e^{-nx}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx}},$$

где введено обозначение $x = \varepsilon_0/kT$. Значение знаменателя определяется формулой

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = \frac{1}{1 - e^{-x}}.$$

Числитель находится дифференцированием этой формулы по x :

$$\sum_{n=1}^{\infty} n e^{-nx} = \frac{e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2},$$

и следовательно,

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_0}{e^x - 1} = \frac{\varepsilon_0}{e^{\varepsilon_0/kT} - 1}.$$

Подставим это значение в формулу (2.3.2), к которой независимо от Рэля с Джинсом пришел Планк. Получим

$$u(\omega, T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \bar{\varepsilon} = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\varepsilon_0}{e^{\varepsilon_0/kT} - 1}. \quad (1)$$

Перейдем в этой формуле к пределу $\varepsilon_0 \rightarrow 0$. Тогда $e^{\varepsilon_0 / kT} \approx 1 + \varepsilon_0 / kT$, а потому $\bar{\varepsilon} = kT$. Получается классическое выражение для средней энергии осциллятора. Планк, и это привело к великому открытию, не стал производить предельный переход, а величину ε_0 он определил из требования, чтобы выражение (1) удовлетворяло общей термодинамической формуле Вина (2.3.1). Приравняв выражения (1) и (2.3.1), видим, что это требование сводится к выполнению соотношения

$$\frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{\varepsilon_0 / \omega}{e^{\varepsilon_0 / kT} - 1} = f\left(\frac{\omega}{T}\right). \quad (2)$$

Но ε_0 есть характеристика *только самого осциллятора* и не может зависеть от температуры – макроскопического параметра, определяющего состояние вещества и излучения, а может зависеть только от собственной частоты ω осциллятора. В таком случае необходимо и достаточно, чтобы

$$\varepsilon_0 = \hbar\omega, \quad (3)$$

где \hbar – постоянная. Она *универсальна*, поскольку в правой части соотношения (2) стоит универсальная функция $f\left(\frac{\omega}{T}\right)$ аргумента ω / T . Величина $h = 2\pi\hbar = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с называется *постоянной Планка*¹. Если теперь выражение (3) подставить в формулу (1), то получим *формулу Планка*

$$u(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega / kT} - 1}. \quad (4)$$

При низких частотах, когда $\hbar\omega / kT \ll 1$ формула (4) переходит в формулу Рэлея–Джинса (2.3.2). В другом предельном случае, когда $\hbar\omega / kT \gg 1$ получается формула

$$u(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\hbar\omega / kT}.$$

¹ Постоянную $\hbar = 1,055 \cdot 10^{-34}$ Дж·с называют перечеркнутой (дираковой) постоянной Планка.

К формуле такого вида пришел и Вин на основе некоторых произвольных допущений.

Из формулы (4) получаем формулу для спектральной плотности энергетической светимости абсолютно черного тела:

$$r(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{4\pi^2c^2} \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}.$$

Формулу Планка обычно пишут в переменных ν , T :

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1},$$

а также в переменных λ , T :

$$u(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}.$$

Надо сказать, что сначала Планк полуэмпирическим путем получил свою формулу для спектральной плотности равновесного излучения. Мучительные попытки обосновать свой результат и привели Планка к гениальной мысли (первой мысли в квантовой теории!), сформулированной им в знаменитом постулате: *вещество не может испускать энергию излучения иначе как конечными порциями, пропорциональными частоте этого излучения*. Современники не сразу осознали революционность открытия Планка. Его гипотеза казалась просто остроумным приемом, позволяющим улучшить теорию интересного, но частного явления, а отнюдь не гениальной мыслью, которая должна привести к кардинальному изменению основных концепций физики. Можно только восхищаться гениальностью Планка, который, изучая частное физическое явление, открыл один из основных и наиболее загадочных законов природы. Дальнейшее развитие квантовой теории связано с объяснением Эйнштейном явления фотоэффекта и успехами теории атома Бора.

Упражнение 1

1. Получить закон Стефана—Больцмана, используя формулу Планка (2.4.4) и выразив постоянную σ через постоянные h, k и c . (Используйте результат $\int_0^{\infty} (e^x - 1)^{-1} x^3 dx = \pi^4 / 15$).

2. Вывести из формулы Планка закон смещения Вина и выразить постоянную b через постоянные h, k и c . (Указание. Используйте результат $r(\nu, T) = \frac{\lambda^2}{c} r(\lambda, T)$ и то, что трансцендентное уравнение $xe^x - 5(e^x - 1) = 0$ имеет решение $x = 4,965$).

3. По одной из наиболее вероятных теорий Вселенная возникла и начала расширяться после Большого Взрыва. Возникшее при этом электромагнитное излучение (его называют реликтовым) со временем начало остывать. В настоящий момент это излучение имеет вид теплового излучения с максимумом испускательной способности на длине волны $\lambda_m = 1,07$ мм. Какова температура этого излучения?

4. Найти наиболее вероятную длину волны в спектре излучения с энергетической светимостью $R = 5,7$ Вт/см².

5. Медный шарик радиусом $r = 10$ мм с абсолютно черной поверхностью помещен в откачанный сосуд, температура стенок которого поддерживается близкой к абсолютному нулю. Начальная температура шарика $T_0 = 300$ К. Через какое время его температура уменьшится в $n = 1,5$ раза? Удельная теплоемкость меди $c = 380$ Дж/(кг · К).

6. Используя формулу Планка, найти число фотонов в единице объема в спектральных интервалах $(\omega, \omega + d\omega)$ и $(\lambda, \lambda + d\lambda)$, а также полное число фотонов в 1 см³ при $T = 300$ К.

ЛЕКЦИЯ 2

2.5 . Фотоны. Фотоэлектрический эффект

1. Планк долгое время полагал, что квантовые свойства света проявляются лишь в актах излучения его веществом. Из предположения, что поглощение излучения также происходит дискретными порциями сразу же следовало, что и сама структура излучения дискретна. К этому Планк не был готов, так как это противоречило волновой теории электромагнитного излучения, нашедшей подтверждение в многочисленных и весьма точных экспериментах. Более радикальная и законченная форма была придана квантовой теории света А. Эйнштейном в 1905 г. Руководствуясь некоторыми теоретическими представлениями и экспериментальными фактами, Эйнштейн пришел к выводу, что не только излучение, но и поглощение света происходит квантами. Это, в свою очередь, приводит к дискретной природе света. По представлениям Эйнштейна, *свет при распространении в пространстве ведет себя подобно совокупности (мозаике) каких-то частиц.* Такие частицы получили название *квантов света* или *фотонов*.

Это не было возвратом к ньютоновской корпускулярной теории света. Нельзя смотреть на фотоны как на частицы, аналогичные частицам в классической механике и движущиеся по определенным траекториям в пространстве. Это видно уже из того, что фотонам свойственны интерференция и дифракция. Они обладают не только корпускулярными, но и волновыми свойствами. Такая особенность фотонов называется *корпускулярно-волновым дуализмом*. Безнадежно пытаться истолковать корпускулярно-волновой дуализм в духе

представлений классической физики. Наше воображение не в силах создать образ, обладающий свойствами корпускулы и свойствами волны. Однако, при изучении законов природы надо руководствоваться не тем, что доступно воображению, а тем, что дают наблюдения и опыт.

Эйнштейн, следуя гипотезе Планка, принял энергию кванта света равной $\hbar\omega$:

$$\varepsilon = \hbar\omega.$$

Если фотон обладает энергией, то, как того требует теория относительности, он должен обладать и импульсом, который проявляется, например, в давлении света. Энергия и импульс в теории относительности выражаются формулами

$$\varepsilon = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}, \quad \mathbf{p} = \frac{m\mathbf{v}}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}. \quad (1)$$

Так как фотон движется в вакууме со скоростью света ($v = c$), то из формул (1) следует, что масса фотона $m_\phi = 0$, а величины энергии и импульса связаны соотношением

$$\varepsilon = pc \quad \rightarrow \quad p = \varepsilon/c = \hbar\omega/c = \hbar k,$$

где $k = 2\pi/\lambda$ – волновое число. В векторной записи импульс фотона представляется в виде

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k},$$

где \mathbf{k} – волновой вектор, направление которого совпадает с направлением световой волны, численно равный волновому числу.

При взаимодействии света с веществом фотоны могут испускаться, поглощаться и рассеиваться. Сохранение числа фотонов не имеет места, но *должны выполняться законы сохранения энергии и импульса.*

2. В конце XIX столетия был открыт электрон. Вскоре обнаружили, что с некоторых металлических поверхностей при облучении их светом вылетают электроны (явление фотоэффекта).

Экспериментально установлено, и это существенно, что максимальная энергия испускаемых электронов (максимальная начальная скорость) не растет непрерывно с ростом интенсивности поглощаемого излучения, и в достаточно широких интервалах изменения интенсивности падающего на тело излучения максимальная начальная скорость электронов определяется только его частотой и свойствами вещества. В этом случае от интенсивности зависит только число испускаемых электронов. Для конкретного вещества уменьшение частоты падающего излучения приводит к уменьшению энергии вылетающих электронов, и после некоторой частоты ("красная граница фотоэффекта") вылет электронов прекращается. Этим простым эмпирическим законам невозможно дать удовлетворительное теоретическое объяснение в рамках классической физики.

С волновой точки зрения в веществе под действием падающей световой волны возникают вынужденные колебания электронов, амплитуда которых может быть достаточной для того, чтобы электроны покинули вещество. Максимальная кинетическая энергия вырываемых из вещества электронов должна при этом зависеть от интенсивности (амплитуды) падающей световой волны, так как с увеличением интенсивности электрону передавалось бы больше энергии. Далее, по волновой теории, энергия, передаваемая электронам, пропорциональна интенсивности света. Следовательно, свет любой частоты, но достаточно большой интенсивности, должен вырывать электроны из вещества, т. е. красной границы

фотоэффекта не должно существовать. Эти выводы противоречат указанным выше экспериментально установленным фактам. Кроме того, волновая теория не может объяснить *безынерционность фотоэффекта*, установленную опытами.

В 1905 г. Эйнштейн, опираясь на свое предположение о дискретном характере поглощения веществом излучения, дал прекрасное объяснение законам фотоэффекта. По теории Эйнштейна электрон, находящийся внутри вещества, поглощая квант света, приобретает энергию $\varepsilon = \hbar\omega$. Далее все зависит от того, хватит ли этой энергии на работу (работу выхода), которую надо совершить электрону, чтобы покинуть вещество. Если хватит, то кинетическая энергия вылетевшего электрона $mv_{\max}^2 / 2$ будет равна полученной от фотона энергии $\hbar\omega$ за вычетом работы выхода A , т. е. будет линейной функцией частоты падающего излучения:

$$\hbar\omega = A + mv_{\max}^2 / 2. \quad (2)$$

Уравнение (2) называется *уравнением Эйнштейна для внешнего фотоэффекта*.

Представим минимальную работу выхода, соответствующую условиям конкретного эксперимента, в виде $\hbar\omega_0$, где ω_0 – положительная постоянная, и запишем формулу (2) так:

$$mv_{\max}^2 / 2 = \hbar(\omega - \omega_0).$$

Так как левая часть этого равенства существенно положительна, то при $\omega < \omega_0$ фотоэффект невозможен. Циклическая частота ω_0 и есть низкочастотная ("красная") граница фотоэффекта.

Пример. У цезия работа выхода $A = 1,8$ эВ. Какова максимальная длина волны света, способного выбить из цезия электрон с кинетической энергией 2 эВ?

Решение.

$$\varepsilon_{\max}^{\text{кин}} = \hbar\omega - A, \quad \rightarrow \quad \lambda = 2\pi c/\omega = \frac{hc}{\varepsilon_{\max}^{\text{кин}} + A} = 3,27 \cdot 10^{-7} \text{ м.}$$

С изобретением лазеров появилась возможность экспериментировать с мощными пучками света. Если интенсивность света достаточно велика, то электрон, прежде чем покинуть вещество, может претерпеть столкновение с несколькими фотонами. В этом случае вместо уравнения (2) следует записать

$$mv_{\max}^2 / 2 = N\hbar\omega - A,$$

где N – число поглощенных электроном фотонов. Низкочастотная граница фотоэффекта будет существовать по-прежнему, но граничная частота уменьшится, так как будет определяться соотношением $\omega_0 = A / (N\hbar)$.

3. Остановимся кратко на *внутреннем фотоэффекте* и на применениях фотоэффекта. Внутренний фотоэффект – это вызванные электромагнитным излучением переходы электронов в полупроводниках и диэлектриках из связанных состояний в свободные без вылета наружу. Концентрация носителей тока внутри тела увеличивается – возникает *фотопроводимость*, т. е. повышение электрической проводимости тела под действием света. Перераспределение электронов по разным энергетическим состояниям может приводить также к изменению внутреннего электрического поля в кристаллах. Это ведет к появлению электродвижущей силы (фото-эдс) на границах двух различных полупроводников или полупроводника и металла при их освещении. Около границы образуется переходный слой, пропускающий ток только в одном направлении, т. е. обладающий так называемыми вентильными свойствами.

Фотоэффект (как внешний, так и внутренний) используется в фотоэлектронных приборах с широким применением

в технике и научных исследованиях. При внешнем фотоэффекте падающая на поверхность катода лучистая энергия при приложенном напряжении между электродами превращается в энергию электрического тока. Электрическое сопротивление полупроводников падает при освещении; это используется для устройства фотосопротивлений. Возникновение фото-эдс при освещении приконтактной области различных полупроводников используется в фотодиодах для непосредственного превращения лучистой энергии в электрическую. Фотоэлектронные умножители позволяют усиливать начальный фототок во много раз и регистрировать очень слабое излучение, вплоть до отдельных квантов.

4. В настоящий момент у физиков нет никаких сомнений относительно дискретной природы электромагнитного излучения и, в частности, света. Для этого потребовалось найти ответы на ряд серьезных вопросов.

Прежде всего, как совместить дискретность структуры света с волновой теорией, неоспоримо подтвержденной рядом точнейших экспериментов? Как совместить существование неделимого кванта света и чисто волновые явления интерференции? Можно предположить, что явления интерференции связаны с взаимодействием очень большого числа фотонов, одновременно участвующих в процессе. Но эксперимент (Тейлор), когда в интерференционный прибор попадает одновременно не более одного фотона, дал, однако, ту же интерференционную картину. Это говорит о том, что каждый фотон, взятый в отдельности, участвует в явлении интерференции – факт чрезвычайно странный, если считать фотоны локализованными в пространстве.

Другая трудность заключается в том, что способ, которым Эйнштейн вводит понятие кванта, опирается на понятие ча-

стоты (или длины волны), что связывается с неким непрерывным периодическим процессом. Чисто же корпускулярные представления об излучении как о совокупности фотонов никак не позволяют определить какую-либо периодичность и частоту.

Любое излучение нельзя рассматривать как строго монохроматическое, оно всегда содержит компоненты, частоты которых отличаются. Энергия же фотона, согласно Эйнштейну равная произведению конкретной частоты на постоянную Планка, носит при этом несколько парадоксальный характер, поскольку приравнивается величина, имеющая вполне определенное значение, величине такового не имеющей.

Глубокий смысл квантовой теории света заключается не в том, чтобы представить свет как газ, состоящий из частиц (такое представление слишком односторонне), а в том, что обмен энергией и импульсом между микросистемами (электрон, атом, молекула и т. п.) и светом в общем случае *происходит путем порождения одних и гибели других квантов света*. Обозначим через E и \mathbf{P} энергию и импульс системы до столкновения с фотоном, а через $\hbar\omega$ и $\hbar\mathbf{k}$ – энергию и импульс фотона до столкновения. Те же величины после столкновения будем помечать штрихами. Точный смысл слова "столкновение" здесь означает, что в результате взаимодействия энергия и импульс световой волны с частотой ω и направлением \mathbf{k} уменьшились на $\hbar\omega$ и $\hbar\mathbf{k}$ соответственно, а энергия и импульс другого электромагнитного колебания увеличились на $\hbar\omega'$ и $\hbar\mathbf{k}'$ соответственно (появился новый квант света). Образно говорят, что при столкновении фотон изменил свою энергию и импульс, как если бы речь шла о столкновении классических частиц. На самом деле после столкновения мы имеем уже другой фотон. Выпишем законы со-

хранения энергии и импульса при взаимодействии фотона с микросистемой:

$$\hbar\omega + E = \hbar\omega' + E', \quad \hbar\mathbf{k} + \mathbf{P} = \hbar\mathbf{k}' + \mathbf{P}'. \quad (3)$$

Эти уравнения охватывают все три основных процесса: поглощение, испускание и рассеяние света. Если $\omega' = 0$ (тогда и $\mathbf{k}' = 0$), то эти уравнения описывают поглощение кванта с энергией $\hbar\omega$ и импульсом $\hbar\mathbf{k}$. Если $\omega = 0$ ($\mathbf{k} = 0$), то уравнения описывают испускание кванта с энергией $\hbar\omega'$ и импульсом $\hbar\mathbf{k}'$. Если же $\omega \neq 0$ и $\omega' \neq 0$, то говорят о рассеянии света. Из сказанного ясно, что "рассеянный" фотон – это фотон, возникший в результате взаимодействия; фотон, существовавший до взаимодействия, исчез, поглотившись рассеивающей системой.

В общем случае частоты "рассеянных" фотонов и фотонов, существовавших до взаимодействия, различны. Экспериментально это подтверждено опытами Комптона (1923), которые мы рассматривали при изучении механики. Напомним, что частота ω' и длина волны λ' фотона с энергией $\hbar\omega$, рассеянного на неподвижном электроны, определяются формулами:

$$\omega' = \frac{\omega}{1 + \varepsilon(1 - \cos \theta)}, \quad \lambda' - \lambda = \Delta\lambda = 2\pi\lambda_e(1 - \cos \theta),$$

где θ – угол рассеяния фотона; $\varepsilon = \hbar\omega/m_e c^2$ – энергия первичного фотона в единицах $m_e c^2 = 511$ КэВ; $\lambda_e = \hbar/m_e c \simeq 4 \cdot 10^{-11}$ см (так называемая комптоновская длина волны электрона).

Законы сохранения энергии и импульса в форме (3) противоречат как волновому, так и корпускулярному представлению о свете и не могут быть удовлетворительно истолкованы в рамках классической физики.

По волновой теории, энергия определяется не частотой ω , а амплитудой волн, образующих поле. Но какой-либо общей

связи между частотой и амплитудой не существует, и нельзя связать энергию отдельного кванта с какой-нибудь амплитудой.

Квантовая гипотеза света Эйнштейна требовала более глубокой теории, в которой излучение могло бы обладать как корпускулярными, так и волновыми аспектами.

Упражнение 2

1. Лазер излучает в импульсе длительностью $\tau = 0,13$ мс узкий пучок света с энергией $E = 10$ Дж. Найти среднее за время τ давление такого пучка света, если его сфокусировать в пятно диаметром $d = 10$ мкм на поверхности, перпендикулярной пучку, с коэффициентом отражения $\rho = 0,5$.

2. Фотон испущен с поверхности звезды, масса которой M и радиус R . Считая, что фотон обладает массой ($m = \hbar\omega / c^2$) с присущими ей гравитационными свойствами, найти относительное уменьшение его энергии на большом расстоянии от звезды. Вычислить гравитационное смещение длины волны $\Delta\lambda / \lambda$ излучения, испускаемого с поверхности Солнца (масса $M = 2,0 \cdot 10^{30}$ кг, радиус $R = 7,0 \cdot 10^8$ м) и нейтронной звезды, масса которой равна массе Солнца, а плотность превышает солнечную в 10^{14} раз.

3. Найти работу выхода с поверхности некоторого металла, если при поочередном освещении его электромагнитным излучением с длинами волн $\lambda_1 = 0,35$ мкм и $\lambda_2 = 0,54$ мкм максимальные скорости фотоэлектронов отличаются в $n = 2$ раза.

4. Медный шарик, отдаленный от других тел, облучают электромагнитным излучением с длиной волны $\lambda = 200$ нм. До какого максимального потенциала зарядится шарик? Работа выхода электрона для меди $A = 4,47$ эВ.

ЭЛЕМЕНТЫ КВАНТОВОЙ ФИЗИКИ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

ЛЕКЦИЯ 3

2.6 . Модели атома

Мысль о том, что любое вещество построено из мельчайших частичек, высказывалась еще древнегреческими учеными. Они-то и называли эти частички атомами. Прошло более двадцати столетий, прежде чем были получены экспериментальные подтверждения идеи атомистического строения вещества. Окончательно эта идея утвердилась во второй половине XIX в. благодаря успехам химии и кинетической теории. К началу XX в. физики уже знали, что атомы имеют размеры порядка 10^{-10} м и массу порядка 10^{-27} кг.

Непосредственно же изучать внутреннее строение атома невозможно. Этот невообразимо малый микромир и протекающие в нем процессы недоступны нашему прямому восприятию. "Устройство" атома проявляется косвенно в явлениях макроскопического масштаба, которые как-то связаны с его внутренним строением.

Первая попытка создания модели атома принадлежит открывателю электрона Дж. Дж. Томсону. Согласно его модели атом представляет положительно заряженный по объему шар, внутрь которого "вкраплены" электроны. Суммарный отрицательный заряд электронов компенсируется положительным зарядом шара. Когда электроны колеблются относительно центра шара, атом излучает свет. Масса атома равномерно распределена по объему.

Опыты Резерфорда (1908–1911 гг.) показали, что почти вся

масса атома сосредоточена в очень малом объеме – атомном ядре, диаметр которого примерно в 10 000 раз меньше диаметра атома. Резерфорд предложил *ядерную модель* атома, определяющую наши сегодняшние представления об устройстве атома. В центре атома находится атомное ядро (размеры порядка 10^{-14} м); весь остальной объем атома "представлен" электронами. Внутри ядра электронов нет (это стало ясно в начале 30-х гг.). Ядро состоит из положительно заряженных протонов и не имеющих заряда нейтронов. (Существование нейтронов предсказал в 1921 гг. Резерфорд, открыл их его ученик Дж. Чедвик в 1932 г.). Число электронов в атоме равно числу протонов в ядре; это есть атомный номер данного химического элемента (его порядковый номер в периодической системе элементов. Масса электрона около 2000 раз меньше массы протона или нейтрона, поэтому почти вся масса атома сосредоточена в ядре.

Могут ли атомное ядро и окружающие его электроны образовать устойчивую систему, какой, несомненно, является атом? Электростатическая система зарядов неустойчива (теорема Ирншоу). Кулоновы силы меняются обратно пропорционально квадрату расстояния между взаимодействующими частицами. Так же меняются и гравитационные силы. Устойчивость планетарной системы обеспечивается вращением планет вокруг Солнца. Поэтому Резерфорд естественно пришел к планетарной модели атома, в которой электроны вращаются вокруг ядра. Однако такая модель атома противоречила классической электродинамике, что, впрочем, прекрасно понимал и сам Резерфорд. Электроны, вращаясь вокруг ядра, должны были постоянно терять энергию на излучение и, в конце концов, упасть на ядро. Этого почему-то не происходило.

2.7 . Спектры. Комбинационный принцип Ритца

1. Невозможно непосредственно изучать внутреннее строение атома. Этот невообразимо малый микромир и протекающие в нем процессы недоступны нашему прямому восприятию. "Устройство" атома проявляется косвенно в явлениях макроскопического масштаба, которые как-то связаны с его внутренним строением. К числу таких явлений относится, в частности, излучение атомов, возбуждаемых термически или посредством электромагнитного поля. Это излучение характеризует определенные свойства атома, поскольку оно связано с протекающими внутри него процессами.

Р. Бунзен в середине XIX в. заметил, что вещества, превращаясь в пар в пламени горелки, окрашивают пламя в разные цвета. Так, медь давала зеленое пламя, поваренная соль – желтое, а стронций – малиново-красное. Но оказалось что некоторые вещества разного состава нельзя было различить "на глаз" по цвету пламени. Г. Кирхгоф предложил пропускать свет пламени через стеклянную призму. Для глаза пламя, окрашенное литием или стронцием, всегда одного – малиново-красного цвета, а после прохождения через призму свет литиевого пламени разлагается на две линии – яркую малиновую и рядом с ней – слабую оранжевую, а стронций дает голубую, две красные и оранжевую линии.

Оказалось что светящиеся пары любого химического элемента излучают только одному ему свойственный спектр – набор монохроматических излучений, каждому из которых в спектре принадлежит своя линия. Спектры всех элементов собраны в специальных таблицах. В них указаны длины волн, последовательность и интенсивность спектральных линий. Так появилась возможность расшифровывать состав

изучаемого вещества по его спектру. Появился новый раздел физики – *спектроскопия*. Это произошло в 1859 г., когда Бунзен и Кирхгоф проанализировали первые линейчатые спектры химических элементов.

В 1868 г. французский астроном Ж. Жансен и английский астрофизик Дж. Локьер, анализируя солнечный свет, обнаружили (независимо друг от друга) в солнечных лучах спектр неизвестного элемента. Новый элемент открыли на расстоянии 150 млн. км от Земли! Позднее в честь Солнца его назвали гелием.

Нагретые твердые тела испускают сплошные спектры. У газов (твердые тела тоже можно перевести в газообразное состояние) наблюдаются наряду со сплошной областью линейчатые (атомы и ионы) и полосатые (молекулы) спектры. В полосатых спектрах полосы состоят из тесно расположенных спектральных линий.

Изучение спектров космических тел показало, что звездное вещество состоит из тех же атомов, что и земное. Благодаря эффекту Доплера у движущегося источника спектр сдвигается в сторону длинных или коротких длин волн в зависимости от того, удаляется или приближается источник света к наблюдателю. По такому сдвигу измеряют скорость галактик.

Анализ спектров дает возможность обнаружить и магнитные поля. При воздействии магнитного поля на излучающие атомы происходит расщепление спектральных линий, т. е. появляются линии-спутники (явление Зеемана).

Излучение атомов характеризует их определенные свойства поскольку оно связано с протекающими внутри атома процессами. Спектроскопия сыграла огромную роль в развитии квантовой механики. Первая квантовая модель атома была создана Н. Бором на основе анализа формулы швейцар-

ского ученого И. Бальмера, описывающей спектр водорода.

С рождением лазеров появился новый раздел спектроскопии – лазерная. Лазеры с перестраиваемой частотой позволяют установить частоту излучения так, что будет возбуждаться определенный уровень атома или молекулы. При этом не возбуждаются другие состояния, как это бывает при возбуждении светом обычных источников. Появляется возможность достигнуть предельной чувствительности спектрального анализа – обнаруживать отдельные атомы элемента с концентрацией, скажем, в 100 атомов на 1 см^3 объема газа.

2. Задача изучения спектров не проста, поскольку оптические спектры имеют подчас очень сложный характер. Для исследования инфракрасных и ультрафиолетовых частей спектра необходима сложная специальная аппаратура. В результате сложных и кропотливых исследований удалось установить некоторые общие для спектров эмпирические закономерности.

Ритц данных сформулировал (1908) на основе эмпирических данных так называемый *комбинационный принцип*, суть которого состоит в том, что все многообразие спектральных линий рассматриваемого атома может быть получено путем попарных комбинаций гораздо меньшего числа величин, называемых спектральными термами. Частота каждой спектральной линии выражается разностью двух термов:

$$\omega_{nm} = T_n - T_m,$$

где n и m – положительные натуральные числа. Термы принято считать существенно положительными и нумеровать их так, чтобы с возрастанием номера терма его величина уменьшалась.

В приведенной формуле должно быть, например, $T_n > T_m$ и $n < m$. Если фиксировать n , придавая m всевозможные

возрастающие значения начиная с $n + 1$, то получится система линий, называемая *спектральной серией*. Совокупность спектральных серий и составляет спектр рассматриваемого элемента (атома).

Рассмотрим две спектральные линии одной и той же серии:

$$\omega_{nm_1} = T_n - T_{m_1}, \quad \omega_{nm_2} = T_n - T_{m_2},$$

предполагая, что $\omega_{nm_1} > \omega_{nm_2}$ (следовательно, $T_{m_1} < T_{m_2}$ и $m_1 > m_2$). Вычитая из первого равенства второе, получим

$$\omega_{nm_1} - \omega_{nm_2} = T_{m_2} - T_{m_1}.$$

Но это есть частота какой-то спектральной линии того же элемента, принадлежащей серии с начальным термом T_{m_2} . *Разность частот двух спектральных линий одной и той же спектральной серии атома дает частоту спектральной линии какой-то другой серии того же атома.* Впрочем, такой линии может и не оказаться в спектре, так как на комбинации термов друг с другом накладываются некоторые ограничения, называемые правилами отбора.

3. Аналитические выражения для термов подавляющего числа элементов неизвестны. В лучшем случае они представляются приближенными эмпирическими формулами. Исключение составляет простейший атом – атом водорода, состоящий из одного протона и одного электрона. Для атома водорода терм с высокой точностью имеет вид

$$T_n = \frac{R}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots),$$

где $R = 2,07 \cdot 10^{16}$ рад/с – постоянная, называемая *постоянной Ридберга*.

Руководствуясь вышесказанным, все известные водород-

ные серии удалось описать *обобщенной формулой Бальмера*:

$$\omega = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (n = 1, 2, 3, \dots; \quad m = n + 1, n + 2, \dots),$$

где n имеет в каждой серии постоянное целочисленное значение, а m принимает все последующие целочисленные значения.

Максимальная частота серии соответствует $m = \infty$. Эта частота называется *границей серии* (коротковолновой границей серии). При приближении к границе спектральные линии сгущаются – разность частот между ними асимптотически стремится к нулю, стремятся к нулю и интенсивности линий. За границей серии спектр не обрывается, а становится сплошным. Эта закономерность проявляется в спектральных сериях не только водорода, но и других элементов. Спектральную линию с наибольшей среди других линий этой же серии длиной волны называют *головной линией серии*.

Экспериментально открытые спектральные серии водорода получили названия по фамилии их исследователей. Серия Лаймана соответствует значению $n = 1$. Она была открыта Лайманом в 1916 г. в ультрафиолетовой области спектра. Далее следуют серии Бальмера ($n = 2$), Пашена ($n = 3$), Бреккета ($n = 4$) и Пфунда ($n = 5$). Последние две из перечисленных серий лежат в далекой инфракрасной области спектра. Максимальная длина волны для серии Лаймана получается при $m = 2$. Она равна $\lambda = 2\pi c / \omega = 8\pi c / (3R) = 121,56$ нм. Соответствующая линия называется *резонансной линией водорода*.

ЛЕКЦИЯ 4

2.8 . Постулаты Бора

1. Согласно классической электродинамике электрический заряд, движущийся ускоренно, излучает электромагнитные волны. Вращающийся электрон имеет ускорение, а поэтому должен непрерывно излучать, теряя энергию. При этом он постепенно приближался бы к ядру и в конце концов упал бы на него. Таким образом, если предположить, что на электрон в атоме действуют только кулоновские силы, планетарная модель атома Резерфорда становится неустойчивой. Можно предположить, что на малых расстояниях от ядра на электрон действуют ядерные и неизвестные нам силы, обеспечивающие устойчивость атома. Но и это не спасает положения. Каковы бы ни были силы, согласно общим принципам классической механики спектр излучения атома должен состоять из нескольких основных частот и соответствующих им обертонов. Опыт же приводит к совсем иной закономерности, выражаемой комбинационным принципом Ритца. Классическая механика и электродинамика оказались не в состоянии объяснить существование атомов как устойчивых систем атомных ядер и электронов.

Законы классической механики, по существу, приспособлены для описания *непрерывных процессов*. Дискретный вид спектров атомов химических элементов говорит о том, что внутриатомным процессам свойственна известная дискретность, которая наряду с непрерывностью должна отражаться в физических законах.

2. Н. Бор пришел к мысли, что планетарная модель атома Резерфорда в сочетании с идеями о квантовом характере из-

лучения, может быть основой для построения новой, квантовой модели атома. Эта задача была им решена в трех фундаментальных работах, опубликованных в 1913 г. Н. Бор сформулировал два постулата.

1) Атом может находиться в стационарных состояниях лишь с определенными дискретными уровнями (дискретными значениями) энергии $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$. В этих состояниях, вопреки классической электродинамике, атом не излучает. Поэтому они называются *стационарными состояниями*.

2) При переходе из стационарного состояния с энергией ε_n в другое стационарное состояние с энергией ε_m энергия атома изменяется на величину $\Delta\varepsilon = \varepsilon_m - \varepsilon_n$. Если такое изменение происходит из-за излучения (поглощения) фотона, то испускается (поглощается) один фотон с энергией

$$h\nu \equiv \hbar\omega = |\varepsilon_m - \varepsilon_n|. \quad (1)$$

Соотношение (1) называется *правилом частот Бора*.

Правило частот Бора объясняет комбинационный принцип Ритца. При переходе атома из состояния с энергией ε_m в состояние с меньшей энергией ε_n испускается фотон с энергией

$$\hbar\omega = \varepsilon_m - \varepsilon_n \rightarrow \omega = \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{\hbar}.$$

Из обобщенной формулы Бальмера

$$\omega = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = T_n - T_m.$$

Сравнением этих формул получаем

$$\frac{\varepsilon_n}{\hbar} = -\frac{R}{n^2} = -T_n. \quad (2.3.2)$$

Физический смысл термов раскрывается: они определяются энергетическими уровнями атомов. Целое число n называется *главным квантовым числом*. С возрастанием n соседние

уровни энергии атома сближаются, и при $n \rightarrow \infty$ расстояния между ними стремятся к нулю. Дискретность энергетического спектра становится все менее и менее заметной. Можно ожидать, что в таком предельном случае квантовая система будет вести себя как классическая. Это положение было выдвинуто Бором и названо им *принципом соответствия*.

2.9 . Спектр атома водорода по Бору

1. Проблема квантования в общем виде была сформулирована в квантовой механике для любых атомных систем. Она достаточно сложна. Правило квантования Бора представляет только исторический интерес. Тем не менее полезно привести простое решение задачи о квантовании атома водорода, близко примыкающее к идеям Бора. В основе такого решения лежит аналогия с классической механикой и эмпирически установленное выражение для спектральных термов атома водорода.

Рассмотрим с позиций Бора простейший атом – атом водорода. Для простоты Бор принял, что электрон вращается вокруг ядра по окружности. Будем считать ядро бесконечно тяжелым по сравнению с массой электрона, а потому неподвижным. По классическим представлениям частота излучаемого света равна частоте обращения электрона по орбите. При вращении электрона по окружности радиуса r с циклической частотой ω

$$m_e \omega^2 r = e^2 / r^2, \quad (1)$$

откуда $\omega = e^2 / (Lr)$, где $L = m_e \omega r^2$ – момент импульса электрона. Полная энергия электрона складывается из кинетической

и потенциальной энергии и равна

$$\varepsilon = \frac{1}{2}m_e\omega^2r^2 - \frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{2r}.$$

Следовательно, по классической теории должно быть

$$\omega = -2\varepsilon / L. \quad (2)$$

С другой стороны, из формулы (2) следует, что при переходах атома с одного уровня на другой величина $\varepsilon_n n^2$ должна сохраняться: $\varepsilon_n n^2 = -R\hbar = \text{const}$. Поэтому при больших квантовых числах n и малых их изменениях должно выполняться соотношение

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_n} + 2\frac{\Delta n}{n} = 0.$$

Отсюда с учетом правил частот Бора $\Delta\varepsilon = \hbar\omega$ получается

$$\omega = -\frac{2\varepsilon}{\hbar n} \Delta n, \quad (3)$$

причем у ε мы опустили индекс n и считаем $\Delta n > 0$, чтобы не вводить отрицательных частот. Наименьшая частота соответствует переходу $\Delta n = 1$. Это – основная частота; значениям $\Delta n = 2, 3, \dots$ соответствуют ее гармоники, или обертоны. По принципу соответствия основная частота в формуле (3) должна совпадать с классической (2). Это возможно только при условии

$$L = n\hbar.$$

Значит, момент импульса по теории Бора тоже квантуется, по крайней мере, при больших квантовых числах n .

Из формулы (1) теперь получаем

$$m_e\omega^2r = e^2 / r^2 \rightarrow e^2rm_e = (m_e r^2\omega)^2 = L^2 = (n\hbar)^2.$$

Отсюда

$$r_n = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} n^2, \quad (4)$$

а следовательно,

$$\varepsilon_n = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (5)$$

Из сравнения формул (5) и (2) следует

$$R = \frac{m_e e^4}{2\hbar^3}, \quad (6)$$

что хорошо совпадает с экспериментальным значением постоянной Ридберга для водорода. В нашем выводе мы принимали массу ядра (M) бесконечной. Чтобы учесть ее конечность, надо вместо массы электрона взять приведенную массу $Mm_e / (M + m_e)$, т. е. полученное нами выражение для R надо поделить на $1 + m_e / M$. Хотя эта поправка и невелика, но с учетом большой спектроскопической точности ее введение прекрасно согласуется с экспериментом.

Формула (5) получена для больших квантовых чисел n . Однако она остается справедливой также и *при любых значениях n* , так как при ее выводе был постулирован бальмеровский вид термов (2), в котором на значения n не наложено никаких ограничений. Полученное значение постоянной Ридберга (6) не зависит, естественно, от n , а потому ее значение и можно было получить, проводя вычисления при больших n .

2. Уровни энергии мы нумеровали числом n , т. е. за нуль принята энергия уровня с $n = \infty$. При энергии $\varepsilon < 0$ все энергетические уровни дискретны, а при $\varepsilon > 0$ энергия не квантуется, т. е. энергетический спектр непрерывен. При энергии $\varepsilon < 0$ движение электрона финитно, а при $\varepsilon > 0$ – инфинитно. Этот вывод следует из классической механики, поскольку при больших n ее можно применять. Соответствующий результат получается и в последовательной квантовой механике, т. е. совершенно строго. Таким образом, *ядро и электрон образуют связанную систему – атом – только в случае дискрет-*

ного энергетического спектра. При непрерывном энергетическом спектре электрон может как угодно далеко удаляться от ядра. В этом случае пару частиц – ядро и электрон – уже нельзя назвать атомом.

Наличие несвязанных электронов делает, однако, возможными квантовые переходы между состояниями непрерывного энергетического спектра, а также между такими состояниями и состояниями дискретного спектра энергии. Это проявляется в виде сплошного спектра испускания или поглощения, накладывающегося на линейчатый спектр атома. Вот почему, в частности, спектр атома не обрывается на границе серии, а продолжается за нее в сторону более коротких волн, где он становится сплошным.

3. Выражение для энергии (5) можно представить в виде

$$\varepsilon_n = -\frac{Ry}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots,$$

где $Ry = m_e e^4 / (2\hbar^2)$ – величина, имеющая размерность энергии и определяющая масштаб энергетической шкалы атома. Эту удобную единицу называют *ридбергом* в честь известного шведского физика И. Ридберга. Перепишем эту величину в виде

$$Ry = \frac{1}{2} m_e c^2 \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^2,$$

когда размерность определяется первым сомножителем $m_e c^2$ – энергией покоя электрона. Сомножитель в скобках представляет собой безразмерную комбинацию констант, называемую *постоянной тонкой структуры*:

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}, \quad \alpha = 1 / 137 = 7,297 \cdot 10^{-3}.$$

Найдем числовое значение ридберга:

$$Ry = \frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^2 = \frac{1}{2} \cdot 0,51 \cdot 10^6 \left(\frac{1}{137} \right)^2 \text{ эВ} \simeq 13,6 \text{ эВ}.$$

Переход атома с одного из уровней дискретного спектра в область сплошного спектра превращает атом в несвязанную систему. Это есть процесс *ионизации* атома. Для ионизации атома из *основного состояния* (состояния с минимальной энергией, отвечающей $n = 1$) ему надо сообщить энергию, равную $\varepsilon_{\text{ион}} = \varepsilon_{\infty} - \varepsilon_1 =$
 $= Ry = 13,6 \text{ эВ}$. Эту величину называют *энергией ионизации* атома водорода.

Минимальную энергию, необходимую для возбуждения атома из основного состояния на первый возбужденный уровень, исторически получивший название *резонансный* уровень, обозначим $\varepsilon_{\text{рез}}$. Ее значение составляет $\varepsilon_{\text{рез}} = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 =$
 $\frac{3}{4} Ry = 10,15 \text{ эВ}$.

Бор первоначально принял, что электроны в стационарных состояниях движутся по определенным орбитам, как частицы в классической механике. С этой точки зрения и при малых n должна быть справедлива не только формула (5) для энергии стационарного состояния, но и формула (4) для радиуса орбиты электрона. Квантовая механика от орбит отказалась, но соотношение (4) сохраняет смысл и в квантовой механике. Оно по порядку величины определяет размеры атома в соответствующих стационарных состояниях.

Радиус орбиты электрона в нормальном состоянии обычного водорода ($n = 1$) называется *боровским радиусом* (r_b). Согласно (4) он равен

$$r_b = \hbar^2 / m_e e^2 = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ м}. \quad (7)$$

По порядку эта величина совпадает с размерами атомов, к

которым приводит кинетическая теория вещества.

Легко видеть, что скорость движения электрона по стационарной круговой орбите атома водорода определяется выражением

$$v = \frac{e^2}{n\hbar} = \frac{\alpha c}{n}.$$

Для движения по первой боровской орбите

$$v = \alpha c = c / 137 \simeq 0,0073 c.$$

Если постоянную α ввести в формулу (5), то получим выражение для ε_n через энергию покоя электрона $m_e c^2$:

$$\varepsilon_n = -\frac{\alpha^2 m c^2}{2n^2}.$$

Напряженность электрического поля ядра на первой боровской орбите атома водорода

$$E = e / r_b = 51,5 \cdot 10^{10} \text{ В/м.}$$

Величина $E \sim 10^{10}$ В/м является характерным масштабом для напряженностей внутриатомных электрических полей. Во внешних полях с напряженностью такого порядка атомы быстро ионизируются.

4. Теория Бора стала подлинной революцией в физике и вообще в представлениях человека об окружающем мире: она показала, что атомы "живут" по законам, совершенно непохожим на те, которые управляют поведением макроскопических тел. Правила квантования Бора – одно из удивительных явлений в истории науки. Только гениальным озарением можно объяснить появление этой теории до того, как выяснились волновые свойства частиц. Эйнштейн сказал по этому поводу: "Это высшая музыкальность в области теоретической мысли".

Со временем стало ясно, что резерфордовская модель — лишь приближенная схема реального атома, который устроен несравненно сложнее.

Подход к изучению атомных явлений на основе квантовых представлений, начатый Бором, в дальнейшем полностью оправдался, показав неприменимость классической физики к описанию внутриатомных процессов. Теория Бора была во многом несовершенна, не избавившись полностью от классических представлений. Правильность двух постулатов Бора, если не пользоваться представлениями об орбитах электронов в атомах, как это делалось нами выше, подтверждена экспериментально. Эти квантовые постулаты лежат в основе современной теоретической физики. Теория Бора явилась промежуточным этапом на пути к более совершенной и последовательной теории. Это лучше других понимал сам Бор, которому принадлежит главная заслуга в осмысливании принципиальных положений квантовой механики, пришедшей на смену его теории.

Планк ввел представление о квантовом характере процессов испускания света. Эйнштейн распространил квантование света на процессы поглощения и распространения света в пространстве, введя представление о фотонах. Дальнейший шаг сделал Бор. Успех теории Бора в вычислении постоянной Ридберга и размеров атома выявил значение постоянной Планка как универсальной фундаментальной величины для описания всех видов материи, а не только для описания корпускулярно-волнового дуализма света. Постоянная Планка, имеющая размерность действия (т. е. размерность произведения импульса на координату или энергии на время), пронизывает содержание всей квантовой физики.

Упражнение 3

1. В атоме водорода задача сводится к движению частицы приведенной массы $m = m_e m_p / (m_e + m_p)$ в поле $U = -e^2 / r$. Естественная система единиц включает в себя величины \hbar, m, e . Построить из них единицы длины, энергии, скорости, времени, импульса, силы, напряженности электрических и магнитных полей.

2. Атомарный водород возбуждают на четвертый ($n = 4$) уровень. Определите длины волн испускаемых линий и к каким сериям принадлежат эти линии.

3. Сколько линий испускает атомарный водород, возбужденный на десятый уровень ($n = 10$)?

4. Найти границы ($\lambda_{min}, \lambda_{max}$), в пределах которых расположены линии серии Бальмера. Какую энергию (E) надо сообщить атому водорода, находящемуся в основном состоянии, чтобы его серия Бальмера содержала только одну спектральную линию?

5. Вблизи спектральной линии водорода $\lambda_1 = 486,1320$ нм была обнаружена (Юри, 1932 г.) линия с $\lambda_2 = 485,9975$ нм. Предполагая, что эта линия обусловлена примесью к обычному водороду его изотопа, определить относительную массу (M_x / M_H) этого изотопа.

ЭЛЕМЕНТЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

ЛЕКЦИЯ 5

2.10 . Гипотеза де Бройля. Волновые свойства вещества

В 1923–1924 гг. Луи де Бройль выдвинул и развил идеи о волнах вещества. К тому времени уже сложилась парадоксальная, но подтверждаемая опытом ситуация: в одних явлениях (фотоэффект, эффект Комптона, ...) свет ведет себя как частицы (корпускулы); другие явления (интерференция, дифракция, ...) не менее убедительно показывают, что свет ведет себя как волны.

Согласно гипотезе Де Бройля подобный корпускулярно-волновой дуализм распространяется и на обычное вещество.

Рассмотрим формальную сторону вопроса. Пусть мы имеем частицу с массой m , движущуюся в вакууме с постоянной скоростью v . В соответствии с корпускулярным описанием

$$\varepsilon = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} = \gamma mc^2, \quad \mathbf{p} = \frac{m\mathbf{v}}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} = \gamma m\mathbf{v}.$$

В волновой же картине мы используем понятия частоты ω и длины волны λ (или волнового числа $k = 2\pi / \lambda$). Если оба описания являются различными аспектами одного и того же физического объекта, то между ними должна быть однозначная связь.

Де Бройль перенес на частицы вещества правила перехода от одной картины к другой, справедливые в применении к свету:

$$\varepsilon = \hbar\omega, \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}. \quad (1)$$

Формулы (1) носят название *формул де Бройля*.

Де Бройль предположил, что с частицей, движущейся в свободном пространстве, связана какая-то плоская монохроматическая волна

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi_0 e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)}, \quad (2)$$

распространяющаяся в направлении скорости частицы. Используя формулы (1), свяжем с движением частицы волну вида

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi_0 e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r} - \varepsilon t)},$$

называемую *волной де Бройля*. О природе этой волны, т. е. о физическом смысле функции Ψ , де Бройль не мог сказать ничего определенного.

Идея о связи движения частицы с волной была столь чужда, что казалась чистой фантазией. Независимо от природы волн существует лишь им присущая совокупность явлений – интерференция и дифракция. Естественно, что здесь следовало искать подтверждения или опровержения гипотезы де Бройля.

Для длины волны де Бройля получим

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi\hbar}{p} = \frac{h}{p}.$$

Эта величина в любой инерциальной системе отсчета определена однозначно. Длины волн де Бройля очень малы и тем меньше, чем больше масса частицы и ее энергия. Например, для молекул водорода и атомов гелия средняя длина волны при комнатной температуре порядка 0,1 нм. Малость длин волн де Бройля требовала соответствующих дифракционных решеток, ими могли быть лишь кристаллы, где расстояния между атомами ("штрихами") порядка 0,1 нм.

Открытие дифракции электронов (Дэвиссон, Джермер) и более поздние опыты Штерна по дифракции атомных и моле-

кулярных пучков блестяще подтвердили гипотезу де Бройля. И всюду дифракционная картина соответствовала длине волны де Бройля.

Подчеркнем, и это принципиально, что волновые явления не являются результатом особенностей строения той или иной частицы, а выражают общий закон движения частиц.

Революционная гипотеза де Бройля, по сути, является утверждением, что дуализм "волна–частица" не является особенностью, присущей только излучению, но распространяется на все объекты микромира. За открытие волновых свойств вещества Л. де Бройль в 1929 г. был удостоен Нобелевской премии.

2.11 . Интерпретация волн де Бройля.

Принцип суперпозиции волновых функций

1. Каков же физический смысл волн де Бройля и какова их связь с частицами вещества?

Значительную сложность представил вопрос о пространственной локализации частицы в рамках волнового описания ее движения (необходимость такого описания принимается как экспериментальный факт). Волна де Бройля неограниченно простирается в пространстве во все стороны, не имея, так сказать, ни начала, ни конца. Свойства таких волн везде и всегда одинаковы: постоянны их амплитуда и частота, неизменны расстояния между волновыми поверхностями и т. д. С другой стороны, в определенных условиях микрочастицы ведут себя как обычные классические частицы, позволяя проследить свое перемещение со временем вдоль определенных траекторий.

Для выхода из создавшегося положения первоначально ча-

стицам стали сопоставлять не монохроматические волны де Бройля, а наборы таких волн с близкими частотами. А сами частицы рассматривать как образования из волн де Бройля. Однако от такой точки зрения вскоре пришлось отказаться. Причина в том, что даже в вакууме волны де Бройля обладают *дисперсией*, т. е. зависимостью фазовой скорости волн де Бройля, образующих волновой пакет, от частоты. Монохроматические волны разных частот будут расходиться с разными фазовыми скоростями. Это приведет к деформации, расплыванию и в конце концов к распаду волнового пакета. Значит нельзя отождествлять частицу с каким-либо волновым пакетом. Такая частица была бы неустойчива, и в конце концов она бы распалась. *Частица не может быть волновым пакетом, образованным из волн де Бройля.*

Нельзя принять и другую точку зрения: первичными являются частицы, а их волновые свойства как-то связаны с их коллективным взаимодействием, т. е. что волновые свойства присущи системам многих частиц, а не отдельным частицам. В опытах (Биберман, Сушкин, Фабрикант) время между двумя последовательными прохождением отдельными электронами через дифракционную систему во много раз превышало время, затрачиваемое электроном на прохождение всего прибора. При таких условиях взаимодействие электронов, конечно, не играло никакой роли. Между тем при достаточно длительной экспозиции возникала дифракционная картина, подобная той, что получалась и с пучками электронов. Это показывает, что и *отдельные частицы обладают волновыми свойствами.*

Трудности в истолковании физического смысла волн де Бройля вынудили М. Борна предложить их *статистическую интерпретацию*, позволяющую сочетать атомизм ча-

стиц с их волновыми свойствами. Согласно М. Борну, волны де Бройля следует рассматривать как *волны вероятности*. Более определенно: *интенсивность волны де Бройля в каком-либо месте пространства в какой-либо момент времени пропорциональна вероятности обнаружить частицу в этом месте в этот же момент времени.*

Такая интерпретация волн не затрагивает структуры частицы, которая, как и в классической физике, остается точечной. Что касается интерпретации экспериментов, то при большом количестве прошедших сквозь устройство частиц количество тех, что попадет в определенное место фотопластины, пропорционально интенсивности волн де Бройля, распространяющихся в направлении этого места. Если же речь идет об отдельной частице, то интенсивность этих волн указывает лишь на вероятность попадания частицы в ту или иную точку.

Символический характер волн де Бройля проявляется, между прочим, в том, что функция, представляющая волну де Бройля $\Psi(\mathbf{r}, t)$, *существенно комплексна*. С комплексными выражениями такого типа имеют дело и в классической физике, но там это не более чем удобный расчетный прием; физический смысл связывают только с вещественными частями этих выражений. В квантовой механике функция $\Psi(\mathbf{r}, t)$ *принципиально комплексна*. Все физические величины, имеющие физический смысл, выражаются через всю комплексную функцию $\Psi(\mathbf{r}, t)$, а не только через ее вещественную часть.

Вероятность обнаружить частицу можно представить квадратом функции $\Psi(\mathbf{r}, t)$ в том же месте, т. е.

$$|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t).$$

Сумма вероятностей всех возможных значений координат частицы должна, по определению, быть равной единице. Поэтому необходимо, чтобы при интегрировании по всему пространству

$$\int |\Psi|^2 dV = 1.$$

Это равенство представляет собой так называемое *условие нормировки*. Функцию Ψ , удовлетворяющую условию нормировки, называют нормированной. Если же функция Ψ не нормирована, то тогда отношение квадратов $|\Psi|^2$ в двух различных точках пространства определяет относительную вероятность соответствующих значений координат.

Координаты частицы меняются непрерывно. Обозначив элементарную вероятность найти частицу в объеме dV в окрестности точки x, y, z в момент времени t через $dP(x, y, z, t)$, запишем статистическую интерпретацию волновой функции в виде равенства

$$dP(x, y, z, t) = |\Psi(x, y, z, t)|^2 dV.$$

Величину

$$\frac{dP}{dV} = |\Psi(x, y, z, t)|^2 = \Psi^*(x, y, z, t)\Psi(x, y, z, t)$$

называют *плотностью вероятности*². Вероятность найти частицу в момент времени t в конечном объеме V , согласно теореме сложения вероятностей, составляет

$$P(V, t) = \int_V dP = \int_V |\Psi(x, y, z, t)|^2 dV.$$

Сама по себе волновая функция вводится как некоторый вспомогательный символ и *не относится к числу непосред-*

² Функция Ψ предполагается нормированной.

ственно наблюдаемых физических величин. Но ее знание позволяет в принципе вычислить вероятности различных результатов и вообще всякого измерения (не обязательно измерения координат), т. е. статистически предсказывать значения величин, которые наблюдаются экспериментально и потому имеют реальный физический смысл.

В случае плоской волны де Бройля³

$$\Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi_0^* \Psi_0 = \text{const},$$

т. е. равновероятно обнаружить частицу в любом месте пространства. Всякий другой результат для равномерно движущейся частицы в течение бесконечного времени не совместим с однородностью пространства.

Способны ли интерферировать волны де Бройля, если они существенно комплексны? Пусть две волны де Бройля представляются выражениями

$$\Psi_1 = e^{i(\mathbf{kr}-\omega t)}, \quad \Psi_2 = e^{i(\mathbf{kr}-\omega t-\delta(\mathbf{r}))},$$

т. е. между волнами существует разность фаз $\delta(\mathbf{r})$. При их наложении получается волна $\Psi = \Psi_1 + \Psi_2$. Вероятность обнаружить частицу в каком-либо месте пространства будет пропорциональна

$$\begin{aligned} \Psi^* \Psi &= (\Psi_1^* + \Psi_2^*)(\Psi_1 + \Psi_2) = (\Psi_1^* \Psi_1 + \Psi_2^* \Psi_2) + (\Psi_2^* \Psi_1 + \Psi_1^* \Psi_2) = \\ &= 2 + (e^{i\delta} + e^{-i\delta}) = 2(1 + \cos \delta). \end{aligned}$$

Выражение для вероятности содержит интерференционный член $2 \cos \delta(\mathbf{r})$, меняющийся в пространстве от -2 до 2 в зависимости от разности фаз $\delta(\mathbf{r})$. Таким образом, интерференция у волн де Бройля будет наблюдаться.

³ Ψ^* – функция, комплексно сопряженная с Ψ .

Итак, непосредственный физический смысл связывается не с самой функцией $\Psi(\mathbf{r}, t)$, а с ее модулем $\Psi(\mathbf{r}, t)^*\Psi(\mathbf{r}, t)$. Почему же в квантовой теории оперируют волновыми функциями Ψ , а не непосредственно наблюдаемыми величинами $\Psi^*\Psi$? Это необходимо для истолкования волновых свойств вещества. Дело обстоит так, как во всякой волновой теории. Она принимает справедливость *принципа суперпозиции самих волновых полей*, а не их интенсивностей и, таким образом, достигает включения в теорию явлений интерференции и дифракции волн. Так и в квантовой механике, в качестве одного из основных постулатов принимается *принцип суперпозиции волновых функций*, заключающийся в следующем. Пусть в состоянии частицы с волновой функцией Ψ_1 некоторое измерение приводит с достоверностью к определенному результату – результату 1, а в состоянии Ψ_2 – к результату 2. Тогда принимается, что всякая линейная комбинация Ψ_1 и Ψ_2 , т. е. всякая функция вида $c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$ (c_1, c_2 – постоянные), описывает состояние, в котором то же измерение дает либо результат 1, либо результат 2. Или по другому: если $\Psi_1(\mathbf{r}, t)$ и $\Psi_2(\mathbf{r}, t)$ – волновые функции, описывающие какие-то два состояния частицы, то всякая их линейная комбинация с постоянными коэффициентами представляет также волновую функцию той же частицы, описывающую какое-то ее состояние. Обобщая, можем сформулировать принцип суперпозиции состояний следующим образом: *если какая-либо система (частица или совокупность частиц) может находиться в физически различных состояниях, описываемых функциями $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n, \dots$, она может быть обнаружена и в состоянии, определяемой функцией Ψ такой, что*

$$\Psi = \sum_n c_n \Psi_n,$$

где c_1, c_2, \dots – произвольные, вообще говоря, комплексные числа (так называемые амплитуды частных состояний Ψ_1, Ψ_2, \dots). Сформулированный в виде предыдущего равенства принцип совершенно аналогичен закону сложения амплитуд волн в оптике, приводящему при определенных условиях к интерференционным картинам.

Принцип суперпозиции состояний (волновых функций) – основной положительный принцип квантовой механики. Из него следует, в частности, что все уравнения, которым удовлетворяют волновые функции, должны быть линейными по Ψ .

Подчеркнем особо, что физический смысл волновой функции связан не только с ее модулем, но и с ее фазой, определяемой мнимой частью функции Ψ . Если речь идет о наложении состояний, то происходит их интерференция, а она определяется относительной разностью фаз волновых функций, описывающих эти состояния.

2. Когда становится существенной волновая природа вещества?

Если взять массу микроба, около 10^{-15} кг, и скорость сонливой улитки, скажем $\simeq 10$ см/день, то длина волны де Бройля получается равной

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{сек}}{10^{-15} \text{ кг} \cdot 10^{-4} \text{ м/сек}} = 6 \cdot 10^{-13} \text{ м} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}.$$

Частица, движущаяся подобным образом и являющаяся наименьшей механической системой, которую можно найти за пределами атомной физики, имеет столь же короткую длину волны, как фотон с энергией в несколько миллионов электрон-вольт. Такой фотон является ядерным гамма-лучом, и его длина волны составляет одну миллионную часть длины волны видимого света. Но даже для видимого света волновые

свойства иногда не важны: часто достаточно "лучевого" приближения. Ядерный гамма-луч значительно более "лучеподобен". Найти его волновые свойства путем дифракции или интерференции почти невозможно. Аналогично и движущийся микроб с такой же длиной волны проявляет только обычные свойства частицы (корпускулярные свойства). Обнаружить его волновую природу невозможно. Его физическое поведение полностью описывается ньютоновской механикой. Обычное тело, вроде футбольного мяча, имеет массу примерно в 10^{14} раз больше. Безнадежно выявить его волновые свойства, что позволяет понять, почему для открытия волновой природы вещества понадобилось так много времени.

Тепловое движение ограничивает фактически осуществимые скорости. Остается единственное – брать как можно более малые массы частиц вещества. Наименьшими массами обладают частицы, из которых состоит вещество: молекулы, атомы, атомные и ядерные частицы; их длины волн могут быть достаточно велики для того, чтобы наблюдать от них дифракционные картины.

Так, электрон, движущийся с кинетической энергией около 90 эВ, имеет скорость равную $5,6 \cdot 10^6$ м/сек, т. е. его длина волны де Бройля около $1,3 \cdot 10^{-10}$ м, что относится к области атомных размеров. Достаточно медленный электрон с кинетической энергией 1 эВ движется со скоростью в десять раз меньшей и имеет длину волны около 10 атомных размеров. Атомы представляют малые препятствия для таких электронов. Связанные с такими электронами волны могут легко дифрагировать на атомах. Последний пример показывает, что волновые свойства существенны в тех случаях, когда электрон с малой кинетической энергией движется внутри или вблизи атома. Здесь ньютоновская механика непригодна.

Такое же положение имеет место для протонов и нейтронов. Длина волны протона или нейтрона с кинетической энергией 100 эВ составляет $3 \cdot 10^{-12}$ м. Такая длина волны велика по сравнению с размерами ядер, диаметр которых 10^{-14} м или меньше. Следовательно, подобный нейтрон, приближаясь к ядру, найдет в лице этого ядра малое препятствие, на котором и произойдет дифракция. Нейтроны с десятком миллионов электрон-вольт имеют длину волны в 10^{-14} м, сравнимую с размером ядра. Поэтому нейтроны с такой энергией попадают прямо внутрь ядра.

Нейтрон, являющийся составной частью ядра, должен при этом иметь длину волны такого же или меньшего размера, что и ядро. Следовательно, можно ожидать, что нейтроны и протоны в ядрах обладают кинетическими энергиями 10 МэВ или больше. Но даже при таких энергиях волновая природа существенна, так как они движутся внутри ядра. Атомный мир нельзя полностью описать с помощью простых моделей классической ("старой") физики. Атомные частицы принципиально невозможно проследить во время их полета внутри атома. Частицы при этом повинуются законам, которым следуют волны. Вероятное местонахождение частиц определяется волнами. Там, где амплитуда волны велика, там частицу можно найти с большой вероятностью; там, где амплитуда мала, там частицу можно найти редко. Но определить можно только вероятность. Нельзя предсказать точно, где именно в атоме окажутся электроны. Внутри атома мы должны быть готовы к применению новой (квантовой) механики, объединяющей определенные части ньютоновской механики материальной точки с эффектами волновой природы материи.

2.12 . Принцип неопределенностей Гейзенберга

1. Рассмотрим мысленный эксперимент, представляющий собой идеализацию опыта с электронной дифракцией от кристалла. Представим себе непроницаемый для электронов экран, в котором прорезаны две щели. Закрыв одну из щелей и направив пучок электронов на экран, получим на поставленном за щелью сплошном экране некоторую картину распределения интенсивности. Таким же образом получим другую картину, открывая первую щель и закрывая вторую. Наблюдая же прохождение пучка через обе открытые щели, мы, казалось бы, должны наблюдать картину, являющуюся простым наложением обеих предыдущих, – каждый электрон, двигаясь по своей траектории, проходит через одну из щелей, не оказывая никакого влияния на электроны, проходящие через другую щель⁴. В действительности же мы получим дифракционную картину, которая отнюдь не сводится к сумме картин, даваемых каждой из щелей в отдельности. Этот результат никак не может быть совмещен с представлением о движении электронов по траекториям.

Таким образом, механика, которой подчиняются атомные явления, – так называемая квантовая или волновая механика, должна быть основана на представлениях о движении, принципиально отличных от представлений классической механики. В квантовой механике не существует понятия траектории частиц. Это обстоятельство составляет содержание так называемого *принципа неопределенностей* – одного из основных принципов квантовой механики, открытого Гейзенбергом в 1927 г.⁵

⁴ Пучок предполагается настолько разреженным, что взаимодействие частиц в нем не играет никакой роли.

⁵ Интересно, что математический аппарат квантовой механики был создан Э. Шредингером и В. Гейзенбергом в 1925–1926 гг. до открытия принципа неопределенностей, раскрывающего физи-

2. В. Гейзенберг, анализируя возможность измерения координаты и импульса электрона, пришел к заключению, что условия, благоприятные для измерения положения, затрудняют нахождение импульса, и наоборот. Для доказательства он ставил мысленные эксперименты: чтобы определить координату электрона, нужно осветить его и посмотреть в "микроскоп". Такой способ дает неопределенность координаты Δq порядка длины волны λ использованного света $\Delta q \simeq \lambda$.

Для уточнения положения электрона надо брать возможно меньшую длину волны света. Но при взаимодействии с электроном свет передает ему импульс, который растет при уменьшении длины волны. Минимальный передаваемый электрону импульс будет порядка импульса одного фотона, а импульс фотона p_γ связан с его длиной волны соотношением: $p_\gamma = 2\pi\hbar/\lambda$. Поэтому неопределенность импульса электрона $\Delta p > 2\pi\hbar/\lambda$. Отсюда следует:

$$\Delta q \Delta p_q > 2\pi\hbar.$$

Это и есть *соотношение неопределенностей Гейзенберга*.

Проделав множество подобных экспериментов с тем же результатом, нельзя не прийти к заключению, что речь здесь идет о принципиальном ограничении, которое природа накладывает на понятия координаты и импульса частицы. Этого ограничения не знала классическая физика, оно не вносит изменения в описание макрообъектов из-за малой величины постоянной Планка.

Мгновенное состояние микрочастицы нельзя характеризовать точными заданиями ее положения и импульса, так как это означало бы движение частицы по определенной траектории. Можно сказать, что координаты и скорость ча-

ческое содержание этого аппарата.

стицы суть величины, не существующие одновременно. Причина этого в том, что всякая микрочастица проявляет как корпускулярные, так и волновые свойства. Выражения же "длина волны в данной точке" а также "частота волнового процесса в данный момент времени" не имеют смысла – длина волны не является функцией координат, а частота – функцией времени.

3. Во всех принципиальных вопросах существенно знать лишь порядок величины $\Delta q \Delta p_q > 2\pi\hbar$, а не ее точное значение. Оценку величины $\Delta q \Delta p_q > 2\pi\hbar$ можно представить в виде

$$\Delta q \Delta p_q \gtrsim \hbar.$$

Это соотношение определяет допустимый принципиальный предел неточностей Δq и Δp_q , с которыми состояние частицы можно характеризовать классически, т. е. координатой q и импульсом p_q .

Соотношение неопределенностей никоим образом нельзя толковать в том смысле, что частица в каждый момент имеет определенные значения координаты и импульса, но мы их принципиально не можем узнать с большей точностью, чем это позволяет соотношение Гейзенберга. Истинный смысл соотношения Гейзенберга отражает тот факт, что в природе объективно не существует состояний частиц с точно определенными значениями импульса и координаты.

Из сказанного вытекает, что измерения в квантовой области принципиально отличаются от классических измерений. Конечно, и те и другие измерения сопровождаются ошибками. Однако классическая физика считала, что путем улучшения методики и техники измерений ошибки в принципе могут быть сделаны сколь угодно малыми. Согласно же квантовой физике *существует принципиальный предел точности из-*

мерений. Он лежит в природе вещей и не может быть превзойден никаким совершенствованием приборов и техники измерений. Соотношения Гейзенберга и устанавливают один из таких пределов.

Отметим некоторые выводы, вытекающие из соотношения Гейзенберга. Прежде всего видно, что состояние, когда частица находится в полном покое, невозможно. Невозможно и измерение мгновенной скорости частицы классическими методами, когда находят частное $(x_2 - x_1) / (t_2 - t_1)$ и выполняют предельный переход $t_2 \rightarrow t_1$. Предельный переход требует точного измерения x_1 и x_2 . А точное определение координат существенно сказывается на импульсе (и, тем самым, скорости) частицы. Импульс микрочастицы можно, например, определять по разности потенциалов, пройденных ею в ускоряющем электрическом поле, или по длине волны де Бройля, измеренной каким-либо дифракционным устройством.

4. В квантовой механике теряет смысл деление полной энергии на кинетическую и потенциальную, так как одна из этих величин зависит от импульса, а другая – от координат. Энергия должна определяться и измеряться лишь как полная энергия без деления на кинетическую и потенциальную.

Как показал Н. Бор, аналогичное соотношение существует для неопределенности энергии $\Delta\varepsilon$ и неопределенности момента взаимодействия Δt объекта с измерительным прибором:

$$\Delta t \cdot \Delta\varepsilon \gtrsim \hbar.$$

Последнее соотношение говорит о том, что чем короче время существования какого-либо состояния или время, отведенное для его наблюдения, тем с меньшей определенностью можно говорить об энергии этого состояния. Если состояние стационарно, то оно может существовать бесконечно долго.

Именно по этой причине энергия стационарного состояния имеет вполне определенное значение.

Квантовая механика не дает однозначного ответа на некоторые вопросы, а лишь предсказывает вероятность того или иного результата. Классическая физика не знала неопределенности. Если задать координаты и скорости механической системы, то можно однозначно предсказать все ее поведение. В то же время, как следует из соотношения неопределенностей, задать координаты и скорости всех частиц невозможно, есть возможность лишь задать в начальный момент волновую функцию системы. Квантовая механика позволяет найти ее в любой следующий момент.

Особенность квантовой механики состоит в том, что свойства микроскопических объектов нельзя изучать, отвлекаясь от способа наблюдения. В зависимости от него электрон проявляет себя либо как волна, либо как частица, либо как нечто промежуточное. Конечно, существуют свойства, не зависящие от способа наблюдения: масса, заряд, спин частицы. . . . Но всякий раз, когда мы захотим одновременно измерить такие величины, как координаты и скорость, результат будет зависеть от способа наблюдения.

Принципиальная неопределенность некоторых величин есть следствие применения классических понятий к описанию неклассических объектов.

Упражнение 4

1. Получить соотношения, связывающие длину волны де Бройля а) с массой и скоростью релятивистской частицы, б) с ее полной (ε) и кинетической (ε_k) энергией. Получить выражение для дебройлевской длины волны в нерелятивистском приближении.

2. Вычислить дебройлевскую длину волны частицы массой $m = 10^{-6}$ кг, движущуюся со скоростью $v = 1$ м/с.

3. Вычислить дебройлевскую длину волны электрона с кинетической энергией $\varepsilon_k = 150$ эВ ($m_e c^2 = 0,51$ МэВ).

4. Оценить, используя соотношение неопределенностей, энергию основного состояния одномерного гармонического осциллятора.

5. Используя соотношение неопределенностей, оцените энергию связи электрона в основном состоянии атома водорода и соответствующее расстояние электрона от ядра.

ЛЕКЦИЯ 6

2.13 . Уравнение Шредингера

1. Плоская волна де Бройля соответствует свободному равномерному движению частицы в определенном направлении и с определенным импульсом. Основная же задача волновой механики состоит в нахождении волновых функций и связанных с ними физических следствий в самых разнообразных условиях при наличии силовых полей. Надо быкло найти уравнение, которое, подобно уравнениям Ньютона или Максвелла, было бы приспособлено для решения всевозможных задач, а не только для некоторых частных случаев. Такое *волновое уравнение* было найдено Э. Шредингером в 1926 г. Это – основное уравнение нерелятивистской квантовой механики, справедливое в случае движений, медленных по сравнению со скоростью света в вакууме.

Уясним, какими свойствами должно обладать уравнение Шредингера.

Во-первых, уравнение Шредингера должно быть универсальным в том смысле, что любое состояние частицы в лю-

бых условиях должно описываться пси-функцией, являющейся решением этого уравнения. Поэтому в него не должны входить значения параметров (начальные условия, конкретный вид силовых полей и пр.), выделяющие частные виды движения. В него могут входить мировые константы, массы и импульсы частиц, но численные значения последних не должны быть конкретизированы.

Во-вторых, в общем случае это уравнение должно представлять собой уравнение в частных производных по координатам и времени, так как оно должно описывать состояние частицы, изменяющееся во времени и в пространстве.

В-третьих, надо потребовать, чтобы уравнение Шредингера было линейно и однородно по Ψ , что обеспечит принцип суперпозиции, необходимость которого диктуется интерференцией и дифракцией волн вещества.

И наконец, в-четвертых, оно должно быть совместным с уравнением

$$\varepsilon = p^2 / (2m) + U,$$

связывающим полную энергию частицы с ее кинетической и потенциальной энергиями. Это условие вытекает из того факта, что в известных ситуациях микрочастица ведет себя как классическая частица.

2. Попробуем сначала установить вид уравнения, решением которого является плоская волна де Бройля, описывающая, как было установлено ранее, одно из возможных состояний частицы – свободное движение с постоянными энергией и импульсом. В простейшем случае, когда частица движется вдоль оси Ox в положительном направлении, такое состояние задается волной

$$\Psi = \Psi_0 e^{i\hbar^{-1}(px - \varepsilon t)} . \quad (1)$$

Заметим, что дифференцирование этой функции по x при-

водит к ее умножению на ip/\hbar , а дифференцирование по t сводится к умножению на $-i\varepsilon/\hbar$. Соотношение $\varepsilon = p^2/(2m)$, которое должно автоматически следовать из искомого уравнения, наводит на мысль, что это дифференциальное уравнение должно содержать первую производную по t и вторую по x :

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \gamma \frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}. \quad (2)$$

Подстановка (1) в (2) показывает, что волна де Бройля является решением уравнения (2) при выборе постоянной γ , равной

$$\gamma = i\hbar\varepsilon/p^2 = i\hbar/(2m). \quad (3)$$

Таким образом, мы установили одномерное уравнение для свободной частицы с массой m , удовлетворяющее всем перечисленным выше требованиям. Согласно (2) и (3) его можно представить в виде

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}. \quad (4)$$

Такая форма записи уравнения удобна тем, что при подстановке в него решения в виде волны де Бройля левая часть становится равной $\varepsilon\Psi$, а правая — $[p^2/(2m)]\Psi$.

Уравнение (4) очевидным образом обобщается на случай трех измерений, когда состояние свободной частицы описывается функцией

$$\Psi = \Psi_0 e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r} - \varepsilon t)}.$$

Легко видеть, что эта функция является решением уравнения

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi, \quad (5)$$

в котором символом Δ обозначен дифференциальный опера-

тор Лапласа:

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

Уравнение (5) получено нами для свободной частицы. Оно иногда называется уравнением Шредингера *в отсутствие силовых полей*.

Попытаемся обобщить это уравнение на случай движения в силовых полях. В случае частицы, находящейся в поле с потенциальной энергией $U(\mathbf{r}, t)$, энергия и импульс частицы связаны равенством $\varepsilon = p^2 / (2m) + U$. Заметим еще, что $\hbar / \partial t$ имеет размерность энергии. Значит, одинаковую размерность имеют величины $i\hbar (\partial\Psi / \partial t)$ и $U(\mathbf{r}, t)\Psi$. Можно думать, что уравнение

$$i\hbar \frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\Psi + U(\mathbf{r}, t)\Psi \quad (6)$$

будет правильно учитывать влияние потенциального силового поля на состояние частицы. Это и есть *общее уравнение Шредингера* – основное уравнение квантовой механики⁶.

Путь, которым мы пришли к уравнению Шредингера, не может, конечно, служить доказательством этого уравнения. Изложенные выше рассуждения следует рассматривать как соображения, поясняющие установление этого уравнения, а не как его вывод. Как и все фундаментальные уравнения физики, оно не выводится, но устанавливается. Его справедливость следует из внутренней непротиворечивости всей теории, построенной на его основе, и, что самое главное, из совпадения результатов этой теории и всех выводимых из нее следствий с экспериментальными данными.

Нерелятивистская квантовая механика, построенная на соотношении $\varepsilon = p^2 / (2m) + U$, является в своей области приме-

⁶ За создание волновой механики частиц Э. Шредингер (вместе с П. Дираком) в 1933 г. удостоен Нобелевской премии.

нимости такой же законченной теорией, как и классическая механика. Как и механика Ньютона, уравнение Шредингера справедливо в нерелятивистской области, т. е. при скоростях частиц $v \ll c$, но в этой области применимости оно установлено окончательно.

2.14 . Стационарное Уравнение Шредингера. Квантование

1. Стационарные состояния имеют особое значение в квантовой механике. Это состояния, в которых все наблюдаемые физические величины не меняются со временем. Сама волновая функция Ψ не относится к таким величинам. Она принципиально не наблюдаема.

В стационарных состояниях потенциальная энергия не должна явно зависеть от времени, т. е. $U = U(\mathbf{r})$. Полная же энергия ε представляет интеграл движения в стационарном потенциальном поле. В этом случае решение уравнения Шредингера можно искать в виде произведения двух функций, зависящих только от \mathbf{r} и только от t (метод разделения переменных).

Оказывается, что в стационарных состояниях волновая функция может быть представлена в виде

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon t}.$$

Для определения функции $\psi(\mathbf{r})$ в стационарных состояниях подставляем последнее выражение в общее уравнение Шредингера и находим

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}) + (\varepsilon - U) \psi(\mathbf{r}) = 0.$$

Это уравнение не содержит времени и называется *уравнением Шредингера для стационарных состояний*. Это уравнение

дополняют условием

$$\int \Psi^*(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) dV = 1,$$

согласно которому вероятность найти частицу где-либо в пространстве равна единице.

2. На волновые функции, являющиеся решением уравнения Шредингера, налагаются определенные естественные ограничения. При этих ограничениях уравнение Шредингера имеет решение, вообще говоря, не при всех, а только при избранных (дискретных) значениях параметра ε . Дело обстоит аналогично тому, что имеет место в задаче о свободных колебаниях струны с закрепленными концами. Из-за закрепления концов эти колебания представляют собой стоячие волны с такими избранными частотами, что на длине струны укладывается целое число полуволн.

Естественные ограничения, налагаемые на решение уравнения Шредингера, состоят в том, что *волновая функция $\psi(\mathbf{r})$ и ее первые пространственные производные должны быть конечны, однозначны и непрерывны даже в точках (линиях и поверхностях) конечного разрыва (разрыва первого рода) потенциальной функции $U(\mathbf{r})$* . Избранные значения параметра, для которых уравнение Шредингера для стационарных состояний имеет решение, удовлетворяющее перечисленным выше ограничениям, называются *собственными значениями энергии (величины ε)* для этого уравнения, а соответствующие им решения – *собственными функциями* того же уравнения. Собственные значения энергии ε могут быть дискретными, а могут непрерывно заполнять конечный или бесконечный интервал. В первом случае говорят, что энергетический спектр дискретный, а во втором – непрерывный (сплошной).

Стационарное уравнение Шредингера применимо, в част-

ности, к решению задачи об атоме водорода. Потенциальная энергия электрона – функция координат: $U(r) = -e^2/r$. Подставив ее в уравнение Шредингера и решив его, мы найдем волновую функцию $\psi(x, y, z)$. Самое замечательное заключается в том, что *уравнение Шредингера имеет решение только при определенных значениях $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$ и этим значениям соответствуют совершенно определенные функции ψ_1, ψ_2, \dots*

Полученные значения энергии совпадают с теми, которые следуют из теории Бора для стационарных орбит. Но в решении уравнения Шредингера нет никаких орбит. Вместо орбит каждому значению ε_i соответствует своя волновая функция $\psi_i(x, y, z)$. Функция ψ_i описывает распределение вероятности электрона для i -го состояния, плотность вероятности равна $dP_i/dV = \psi_i(\mathbf{r})\psi_i^*(\mathbf{r})$.

Можно для наглядности представить себе распределение вероятности для различных состояний атома водорода в виде облаков, окружающих ядро. При этом плотность облаков соответствует плотности вероятности нахождения электрона в том или в другом месте пространства.

Таким образом, вместо картины атома, представляющейся, по Бору, в виде ядра и электронов, вращающихся вокруг него по разным орбитам, мы представляем атом как ядро, окутанное "облаком вероятности".

Упражнение 5

1. Какие решения временного уравнения Шредингера называются стационарными? Показать, что такие решения получаются, когда U не зависит явно от времени.

2. Как изменится волновая функция $\Psi(x, t)$, описывающая стационарные состояния, если изменить начало отсчета по-

тенциальной энергии на некоторую постоянную величину?

3. Найти решение временного уравнения Шредингера для свободной частицы, движущейся с импульсом p в положительном направлении оси Ox .

4. Показать, что в точке, где $U(x)$ имеет конечный разрыв, первая производная волновой функции остается непрерывной, т. е. волновая функция остается гладкой.

2.15 . Частица в одномерной прямоугольной яме

1. Уясним содержание предыдущего параграфа на примере, в котором потенциальная функция $U(x)$ имеет вид симметричной "потенциальной ямы" прямоугольной формы. Потенциальная функция $U(x)$ в этом случае принимает на интервале $-a < x < +a$ постоянное значение $-U_0$ и обращается в нуль вне этого интервала. В этом случае можно получить точное решение уравнения Шредингера и на его основе рассмотреть квантование энергии. Но не это главное. В ряде случаев, особенно в ядерной физике, истинное поведение потенциальной функции неизвестно. Аппроксимируя $U(x)$ потенциальной ямой прямоугольной формы, получают в таких случаях качественные и даже количественные результаты оценочного характера.

2. Рассмотрим случай симметричной прямоугольной ямы *конечной глубины*. Внутри ямы $U(x) = U_0 < 0$, вне ямы $U(x) = 0$. За начало координат примем центр ямы. Рассмотрим сначала случай, когда полная энергия частицы отрицательна, причем $U_0 < \varepsilon < 0$. Введем обозначения

$$k = + \sqrt{2m(\varepsilon - U_0) / \hbar^2}, \quad \alpha = + \sqrt{-2m\varepsilon / \hbar^2}. \quad (1)$$

Уравнение Шредингера внутри ямы запишется в виде

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0, \quad (2)$$

а вне ямы –

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - \alpha^2\psi = 0. \quad (3)$$

Общее решение уравнения (2) имеет вид

$$\psi = A \cos kx + B \sin kx.$$

Решением уравнения (3) является $e^{\pm\alpha x}$. Здесь надо выбрать такой знак, чтобы решение обращалось в нуль при $x = \pm\infty$. Таким образом, вне ямы должно быть

$$\psi = Ce^{-\alpha x} \quad \text{при } x > a, \quad \psi = De^{\alpha x} \quad \text{при } x < -a.$$

Из соображений симметрии плотность вероятности $|\psi|^2$ должна быть симметричной функцией x относительно начала координат. Следовательно, $C^2 = D^2$, т. е. возможны два случая: $C = D$ и $C = -D$. Постоянные A, B, C, D надо выбрать так, чтобы на краях ямы функция ψ и ее производная $d\psi/dx$ были непрерывны. Это дает при $x = +a$ и при $x = -a$ соответственно

$$A \cos ka + B \sin ka = Ce^{-\alpha a}, \quad -kA \sin ka + kB \cos ka = -\alpha Ce^{-\alpha a}$$

$$A \cos ka - B \sin ka = De^{-\alpha a}, \quad kA \sin ka + kB \cos ka = \alpha De^{-\alpha a}.$$

Отсюда получаем

$$2A \cos ka = (C + D)e^{-\alpha a}, \quad 2B \sin ka = (C - D)e^{-\alpha a},$$

$$2kA \sin ka = \alpha (C + D)e^{-\alpha a}, \quad 2kB \cos ka = -\alpha (C - D)e^{-\alpha a}.$$

Если $A \neq 0$ и $C = D$, то

$$k \operatorname{tg}(k\alpha) = \alpha. \quad (4)$$

Если же $B \neq 0$ и $C = -D$, то

$$k \operatorname{ctg}(k\alpha) = -\alpha. \quad (5)$$

Эти условия не могут быть удовлетворены одновременно, так как из этого следовало бы равенство $k^2 = -\alpha^2$, а это невозможно ввиду вещественности k и α . Таким образом, возможные решения разделяются на два класса: решения с четной волновой функцией, когда $A \neq 0, B = 0, C = D$, и решения с нечетной волновой функцией, когда $A = 0, B \neq 0, C = -D$.

Уровни энергии находятся путем графического или численного решения уравнения (4) или уравнения (5), в которых положительные величины k и α определяются выражениями (1). Число уровней всегда конечно и определяется глубиной $-U_0$ и шириной $2a$ потенциальной ямы. Так как величина k существенно отлична от нуля, то из (1) следует, что $\varepsilon > U_0$. Все уровни энергии, в том числе и самый низший, лежат выше дна потенциальной ямы. Опять наше решение приводит к необходимости существования нулевой энергии.

При $\varepsilon > 0$ энергия не квантуется – энергетический спектр непрерывен. Волновая функция не стремится к нулю при $x \rightarrow \pm\infty$, т. е. движение частицы инфинитно, как того и требует общая теория. Читателю предоставляется возможность получить этот результат самостоятельно.

3. Наиболее простым в математическом отношении является случай *бесконечно глубокой* потенциальной ямы, когда величина U_0 обращается в бесконечность. В этом случае удобно за нуль потенциальной энергии принять ее значение на дне потенциальной ямы, т. е. на интервале $-a < x < +a$. Тогда на "стенках" ямы (при $x = \pm a$) функция $U(x)$ будет претерпевать разрыв от 0 до $+\infty$.

Математическое упрощение связано с тем, что вне ямы, где U всюду бесконечно велика, функция ψ должна обращаться в нуль. Частица с конечной энергией ε не может попасть в область, где $U(x) = \pm\infty$. Достаточно рассмотреть решение уравнения Шредингера только в интервале $-a < x < +a$, что и ведет к упрощению задачи.

Внутри интервала $-a < x < +a$ $U(x) = 0$ и уравнение (3) принимает вид

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0, \quad (6)$$

где введено обозначение $k^2 = 2m\varepsilon / \hbar^2$. Не теряя общности, достаточно ограничиться положительными значениями k . Общее решение уравнения (6) имеет вид

$$\psi = A \cos(kx) + B \sin(kx),$$

причем на "стенках" ямы $x = \pm a$ значение ψ должно равняться нулю. Это дает

$$\psi = A \cos(ka) + B \sin(ka) = 0 \quad \text{и}$$

$$\psi = A \cos(ka) - B \sin(ka) = 0.$$

Складывая и вычитая последние уравнения, видим, что если $A \neq 0$, то $\cos(ka) = 0$, $\sin(ka) \neq 0$, $B = 0$. Наоборот, если $B \neq 0$, то $\sin(ka) = 0$, $\cos(ka) \neq 0$, $A = 0$. Таким образом, все решения уравнения (6) распадаются на два класса:

1) с четными функциями

$$\psi = A \cos(kx), \quad ka = \pi/2, 3(\pi/2), 5(\pi/2), \dots;$$

2) с нечетными функциями

$$\psi = B \sin(kx), \quad ka = 2(\pi/2), 4(\pi/2), 6(\pi/2), \dots$$

Возможность $ka = 0$ во втором случае исключается, так как тогда $\psi = 0$, что не имеет физического смысла. В обоих случаях $k = n\pi / 2a$, так что при любом целом n

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8ma^2} n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Отсюда видно, что энергия квантуется. При $U_0 = +\infty$ число энергетических уровней бесконечно. Так как значение $n = 0$ исключается, то энергия наинизшего уровня равна $\hbar^2 \pi^2 / (8ma^2)$. Это – нулевая энергия, необходимость которой

следует из общих положений. Постоянные A и B определяются из условия нормировки $\int_{-a}^a |\psi|^2 dx = 1$. Тогда получается

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{a}} \cos \frac{n\pi x}{2a} \quad \text{при нечетных } n$$

и

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{a}} \sin \frac{n\pi x}{2a} \quad \text{при четных } n.$$

Обратим внимание на то обстоятельство, что полученное нами решение для частицы в бесконечно глубокой потенциальной яме не удовлетворяет одному из граничных условий: на всякой поверхности разрыва потенциальной функции $U(x)$ должны быть непрерывны первые пространственные производные функции ψ (в рассмотренном случае $d\psi/dx$). Это условие в данном случае не выполняется. Дело в том, что во всяком реальном случае глубина ямы U_0 конечна, хотя и может быть очень большой. В этом случае вблизи стенки по обе стороны от нее $\psi(x)$ и $d\psi/dx$, вообще говоря, отличны от нуля, и все граничные условия для них строго выполняются. Но при переходе к пределу бесконечно глубокой ямы граничные условия могут и не выполняться для предельных значений этих величин. Найденное нами решение относится не к реальной функции $\psi(x)$ при очень большом значении U_0 , а к ее предельному значению при $U_0 \rightarrow \infty$.

4. Приведем основные результаты анализа для случая, когда потенциальная энергия имеет вид одномерной симметричной "потенциальной ямы" *конечной глубины*, принимая при $x = \pm \infty$ одно и то же максимальное значение, которое мы примем за нуль отсчета. Таким образом, предполагается, что $U(x)$ всюду отрицательна и при $x = \pm \infty$ обращается в нуль.

Рассмотрим сначала случай $\varepsilon < 0$. По классическим представлениям частица не может заходить в те области простран-

ства, где $U > \varepsilon$ (так как $\varepsilon - U = p^2 / (2m) > 0$). Частица может двигаться только между двумя точками (точки поворота), в которых $U = \varepsilon$. В классической механике пространство вне этих точек для частицы недостижимо.

Однако если уравнение Шредингера имеет решение, тождественно не равное нулю между точками поворота, то и за точками поворота оно должно переходить в решение, не обращающееся тождественно в нуль. Действительно, поскольку мы имеем уравнение 2-го порядка, то его решение однозначно определяется заданием ψ и $d\psi / dx$ в какой-либо точке пространства. Если допустить, что всюду за точкой поворота $\psi \equiv 0 \rightarrow d\psi / dx = 0$, то функция ψ будет тождественно равна нулю и во всем пространстве, в частности и между точками поворота.

Таким образом, плотность вероятности $\psi^*\psi$ отлична от нуля и за точками поворота. Значит, согласно квантовой механике, *существует конечная вероятность обнаружения частицы и в классически недостижимой области пространства, где $U > \varepsilon$* . Классические рассуждения здесь неприменимы, поскольку из-за принципа неопределенностей теряет смысл разделение энергии на кинетическую и потенциальную.

Состояние частицы с энергией ε характеризуется единой волновой функцией на всем интервале $-\infty < x < +\infty$, а не только ее частью между классическими точками поворота.

Отметим также, что значение $\varepsilon = U_{min}$ не может быть собственным значением энергии, так как в противном случае частица покоилась бы на дне потенциальной ямы, что противоречит принципу неопределенностей Гейзенберга.

При $\varepsilon < 0$ собственные значения энергии образуют дискретный спектр. В этом случае волновая функция стацио-

нарного состояния на бесконечности асимптотически экспоненциально убывает, можно сказать, что при $\varepsilon < 0$ частица находится в практически ограниченной области пространства, т. е. совершает финитное движение. В классической механике условие финитности движения также имеет вид $\varepsilon < 0$. Различие состоит в том, что согласно классической механике частица не может проникать в область $U > \varepsilon$, т. е. в пространство за точками поворота, тогда как в квантовой механике ее можно обнаружить в этом пространстве, хотя и с вероятностью, быстро убывающей с расстоянием от точек поворота.

Число возможных стационарных состояний или энергетических уровней зависит от вида потенциальной функции $U(x)$. Оно может быть конечным или бесконечным. В частности, когда глубина потенциальной ямы достаточно мала, возможно всего одно стационарное состояние. Если же число дискретных энергетических уровней бесконечно велико, то с возрастанием номера уровня его энергия асимптотически приближается к $\varepsilon = 0$, а расстояние между соседними уровнями – стремиться к нулю.

Отметим еще раз, что не может существовать стационарного состояния с энергией $\varepsilon = U_{\min}$.

5. Рассмотрим еще результаты задачи о квантовом осцилляторе. Задача о квантовом осцилляторе заключается в нахождении собственных решений стационарного уравнения Шредингера, в котором потенциальная энергия задается функцией $U = \frac{k}{2}x^2$, где $k > 0$ – постоянная.:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(\varepsilon - \frac{k}{2}x^2 \right) \psi = 0$$

(так как в данном случае ψ зависит от одной переменной, можно записывать уравнение в полных дифференциалах).

Энергетические уровни квантового осциллятора определяются формулой:

$$\varepsilon_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (n = 0, 1, 2, \dots).$$

Эти уровни *эквилистантны*, т. е. находятся на равных расстояниях друг от друга.

Классический осциллятор излучает свет только с одной частотой ω . Казалось бы, что в квантовом случае допустимо излучение со всевозможными кратными частотами $N\omega$. На самом деле этого не происходит. В последовательной квантовой механике выводится *правило отбора*, согласно которому квантовое число n осциллятора при поглощении и излучении фотона может меняться только на единицу:

$$\Delta n = \pm 1.$$

При несоблюдении этого правила отбора вероятность перехода осциллятора с одного уровня на другой с излучением или поглощением фотона обращается в нуль.

Энергия квантового осциллятора в отличие от классического не может быть любой, а квантуется в соответствии с приведенным выше соотношением. В отличие от классической ситуации минимальная энергия осциллятора не равна нулю, а принимает значение $\varepsilon_0 = \hbar\omega / 2$.

Квантовая частица может заходить за "классические точки поворота определяемые условием $\varepsilon = U(x)$, т. е. с конечной вероятностью частицу можно обнаружить в тех участках оси Ox , которые строго недоступны для классической частицы той же энергии.

2.16 . Потенциальные барьеры. Туннельный эффект

1. Обратимся к задаче с постановкой, отличной от рассматриваемой в предыдущем разделе. Как и ранее ограничимся одномерным случаем: частица перемещается вдоль прямой, и ее положение задается координатой x . Пусть потенциальная энергия частицы в поле имеет вид потенциального барьера произвольной формы с максимальным значением U_0 . Нас интересует поведение частицы, движущейся из $-\infty$ в положительном направлении оси Ox .

Ранее нами рассматривались задачи на нахождение собственных значений энергии частицы и соответствующих им собственных функций уравнения Шредингера. Квантование энергии частицы, находящейся в потенциальной яме, возникало из-за наложения граничных условий. В задаче, которую мы собираемся рассмотреть, энергия частицы считается заранее заданной, и в зависимости от ее значения будем определять поведение волновой функции.

Рассмотрим вначале поведение в заданном поле "классической" частицы. Если энергия частицы, налетающей из $-\infty$, больше высоты потенциального барьера U_0 , то частица пройдет над барьером. В противном случае частица дойдет лишь до некоторой точки x_0 (точки поворота), потеряв при этом всю скорость. Затем частица начнет движение в обратном направлении. Сквозь барьер классическая частица пройти не может.

Поведение частицы, подчиняющейся законам квантовой механики, выглядит совершенно иначе. Так, при энергии частицы, превышающей высоту барьера, есть отличная от нуля вероятность, что частица отразится от барьера и полетит в обратную сторону (явление *надбарьерного отражения*). В ка-

чественно другом случае, когда энергия частицы меньше высоты барьера, существует отличная от нуля вероятность того, что частица будет обнаружена "под барьером". Этого явления следовало ожидать из самых общих соображений. Ведь поведение частицы в окрестности точки x_0 в рамках квантовой механики описывается некоторой волновой функцией, которая должна быть непрерывной и гладкой функцией x . Отсюда ясно, что эта функция, не равная в общем случае нулю при подходе к точке x_0 слева, не может сразу обратиться в нуль справа от этой точки. А это значит, что существует конечная отличная от нуля вероятность обнаружить частицу справа от точки x_0 .

Потенциальный барьер в микромире часто создают электрические силы, и впервые с этим явлением столкнулись при облучении атомных ядер заряженными частицами. Например, между протоном и ядром действуют силы отталкивания. Чтобы приблизить протон к ядру надо совершить работу по преодолению потенциального барьера. И вот оказалось, что протон может преодолеть этот барьер даже когда его энергия меньше высоты барьера U_0 . Как всегда в квантовой механике нельзя сказать с достоверностью, что протон проникнет в ядро. Но имеется определенная вероятность такого "просачивания сквозь барьер", получившее название *туннельного эффекта*. Эта вероятность тем больше, чем меньше разность энергии $U_0 - \varepsilon$ и чем меньше масса частицы (причем зависимость вероятности от величины $U_0 - \varepsilon$ и m очень резкая — экспоненциальная).

Основываясь на идее туннелирования Д. Кокрофт и Э. Уолтон в 1932 г. в Кавендишской лаборатории открыли искусственное расщепление ядер. Они построили первый ускоритель, и хотя энергия ускоренных протонов была недоста-

точно для преодоления потенциального барьера, но все же протоны благодаря туннельному эффекту проникали в ядро и вызывали *ядерную реакцию*.

2. Для получения решения в явном виде упростим ситуацию, выбрав потенциальную функцию $U(x)$ в виде прямоугольного барьера с конечной высотой U_0 и протяженностью l . Поместим начало координат в точку x_0 (точка поворота). В этом случае потенциальная энергия на интервале $0 \leq x \leq l$ равна U_0 и всюду вне этого интервала равна нулю.

Такой тип барьера в простейшей модельной форме представляет физические условия, встречающиеся при решении многих задач атомной физики (эмиссия электронов из металла, проводимость при наличии запирающего слоя, радиоактивность ядер и т. д.).

Ограничимся случаем, когда энергия частицы $\varepsilon < U_0$. Покажем, что в нашей задаче получится конечная отличная от нуля вероятность того, что частица окажется по другую сторону барьера (пройдет "сквозь барьер"), абсолютно непроницаемый для классической частицы.

Выражения, относящиеся к области пространства до барьера, будем помечать индексом 1, к области, занятой барьером, – индексом 2, к области за барьером – индексом 3. Уравнение Шредингера в областях 1 и 3 имеет вид

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_{1,3}(x)}{dx^2} + \varepsilon\psi_{1,3}(x) = 0, \quad (1)$$

а в области 2 –

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_2(x)}{dx^2} + (\varepsilon - U_0)\psi_2(x) = 0. \quad (2)$$

Используя стандартные обозначения

$$k^2 = \frac{2m\varepsilon}{\hbar^2} \quad \text{и} \quad \beta^2 = \frac{2m(U_0 - \varepsilon)}{\hbar^2}$$

(обе величины действительны, поскольку $\varepsilon < U_0$), запишем уравнения (1) и (2) в виде

$$\frac{d^2\psi_{1,3}}{dx^2} + k^2\psi_{1,3} = 0, \quad (3)$$

$$\frac{d^2\psi_2}{dx^2} - \beta^2\psi_2 = 0. \quad (4)$$

Общие решения уравнений (3) и (4) в показательной форме даются выражениями

$$\psi_1(x) = A_1e^{ikx} + B_1e^{-ikx} \quad (\text{для области 1}), \quad (5)$$

$$\psi_2(x) = A_2e^{\beta x} + B_2e^{-\beta x} \quad (\text{для области 2}), \quad (6)$$

$$\psi_3(x) = A_3e^{ikx} + B_3e^{-ikx} \quad (\text{для области 3}). \quad (7)$$

Для уяснения физического смысла полученных решений, умножим каждый член равенства (5) на $e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon t}$. Тогда получим

$$\Psi_1(x, t) = \psi_1 e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon t} = A_1 e^{-\frac{i}{\hbar}(\varepsilon t - px)} + B_1 e^{-\frac{i}{\hbar}(\varepsilon t + px)},$$

где $p = \hbar k = \sqrt{2m\varepsilon}$ – классический импульс частицы в областях 1 и 3. Теперь нетрудно увидеть, что частные решения, образующие в сумме ψ_1 и ψ_3 , представляют собой бегущие в областях 1 и 3 плоские монохроматические волны де Бройля. При этом решение вида e^{ikx} соответствует волне, распространяющейся в положительном направлении оси Ox , а решение вида e^{-ikx} – волне, бегущей в противоположную сторону.

Пространство в области 3 однородно по своим физическим свойствам, и в нем нет причин, которые бы могли привести к отражению волны. Поэтому в этой области существует только волна, прошедшая сквозь барьер, и мы должны положить $B_3 = 0$.

Произведем теперь "сшивку" решений, потребовав, чтобы на границах областей (точки $x = 0$ и $x = l$) решения ψ_1 , ψ_2 и

ψ_3 переходили одно в другое непрерывно и гладко, т. е. чтобы выполнялись равенства

$$\psi_1(0) = \psi_2(0), \quad \psi_2(l) = \psi_3(l), \quad \psi_1'(0) = \psi_2'(0), \quad \psi_2'(l) = \psi_3'(l), \quad (8)$$

где штрихи обозначают производную по x . Условия сшивки сформулированы в виде четырех равенств, а амплитуд в решениях пять. В результате подстановки в равенства (8) выражений для ψ на соответствующих границах, мы свяжем неизвестные амплитуды B_1, A_2, B_2, A_3 с амплитудой A_1 падающей на барьер волны. Выбор A_1 остается произвольным, и в реальном физическом эксперименте ее значение задается, например, мощностью источника, создающего поток налетающих на барьер частиц. Не теряя общности, можно положить значение $A_1 = 1$. Теперь, подставив в равенства (8) найденные решения (5)–(7), получим систему алгебраических уравнений:

$$\begin{aligned} 1 + B_1 &= A_2 + B_2, \\ A_2 e^{\beta l} + B_2 e^{-\beta l} &= A_3 e^{ikl}, \\ ik(1 - B_1) &= \beta(A_2 - B_2), \\ \beta(A_2 e^{\beta l} - B_2 e^{-\beta l}) &= ikA_3 e^{ikl}. \end{aligned}$$

Умножим первое из этих уравнений на ik и сложим почленно с третьим. Затем умножим второе из уравнений на $-ik$ и сложим его с четвертым. В результате получим

$$\begin{aligned} A_2(n + i) - B_2(n - i) &= 2i, \\ A_2 e^{\beta l}(n - i) - B_2 e^{-\beta l}(n + i) &= 0, \end{aligned} \quad (9)$$

где $n = \beta / k = \sqrt{(U_0 - \varepsilon) / \varepsilon}$. Решив систему уравнений (9), найдем

$$B_2 = \frac{2i(n - i) e^{\beta l}}{(n + i)^2 e^{-\beta l} - (n - i)^2 e^{\beta l}},$$

$$A_2 = \frac{2i(n+i)e^{-\beta l}}{(n+i)^2 e^{-\beta l} - (n-i)^2 e^{\beta l}}.$$

Далее легко находим

$$A_3 = \frac{4ni}{(n+i)^2 e^{-\beta l} - (n-i)^2 e^{\beta l}} e^{-ikl}.$$

Приведенные результаты получают красивую физическую интерпретацию, если, воспользовавшись аналогией с оптикой, ввести понятие о *коэффициенте отражения R и коэффициенте прозрачности D барьера*. Коэффициент отражения определяется как отношение интенсивностей отраженной и падающей волн:

$$R = \frac{|B_1|^2}{|A_1|^2} = |B_1|^2.$$

Он дает значение вероятности отражения частицы с заданными начальными условиями от барьера.

Аналогично коэффициент прозрачности барьера определяется как отношение интенсивностей прошедшей сквозь барьер волны к интенсивности падающей:

$$D = \frac{|A_3|^2}{|A_1|^2} = |A_3|^2.$$

Рассмотрим частный случай высокого и широкого барьера, когда $\beta l \gg 1$. Опустив в точных выражениях для A_2 и B_2 малое слагаемое $e^{-\beta l}$, получим

$$A_2 = -\frac{2i}{n-i}, \quad B_2 = -\frac{2i(n+i)}{(n-i)^2} e^{-2\beta l} \simeq 0 \quad \text{при } \beta l \gg 1. \quad (10)$$

Подстановка формул (10) в решение (6) приводит к важному следствию: волновая функция частицы в области потенциального барьера экспоненциально уменьшается при изменении x от 0 до l , так что отношение $\psi_2(l) / \psi_2(0) \sim e^{-\beta l}$ является

малым числом. Отсюда сразу следует сравнительная оценка амплитуд волн до и после барьера: $A_3 / A_1 \sim e^{-\beta l} \ll 1$. Становится понятным и физическое содержание неравенства $\beta l \gg 1$. Этим условием определяется потенциальный барьер малой проницаемости.

По смыслу приведенных выше определений, $R + D = 1$. Учитывая связь коэффициентов, приведем выражение только для коэффициента прозрачности барьера, ограничившись случаем барьера малой проницаемости:

$$D \simeq \frac{16n^2}{(n^2 + 1)^2} e^{-2\beta l} = \frac{16\varepsilon(U_0 - \varepsilon)}{U_0^2} e^{-2l\sqrt{2m(U_0 - \varepsilon)} / \hbar}.$$

Множитель $16n^2 / (n^2 + 1)^2$ в широком интервале значений n порядка единицы. Поэтому можно считать, что величина D определяется экспонентой:

$$D \simeq e^{-2\beta l} = e^{-2l\sqrt{2m(U_0 - \varepsilon)} / \hbar}. \quad (11)$$

Из полученного выражения следует, что проницаемость барьера чрезвычайно резко зависит от его ширины l , превышения высоты барьера над энергией частицы, т. е. от $(U_0 - \varepsilon)$, и массы частицы m .

Для использования в приложениях теории туннельного эффекта формула (11) нуждается в обобщении. Барьер произвольной формы можно заменить суммой тонких прямоугольных участков. Опуская математические выкладки, приведем приближенную формулу для оценки коэффициента прозрачности барьера:

$$D \approx \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m[U(x) - \varepsilon]} dx \right],$$

где пределами интеграла являются классические точки поворота ($U(x) = \varepsilon$).

Туннельный эффект нашел важное применение в физике твердого тела и в электронике.

Представьте себе, что на стеклянную пластинку напылили пленку металла. Затем ее окислили, создав на поверхности слой *диэлектрика* (окисла) толщиной всего в несколько десятков ангстрем. И снова покрыли пленкой металла, получив своеобразный сэндвич или, иначе говоря, туннельный контакт. Могут ли электроны переходить из одной металлической пленки в другую?

В металле электрон движется свободно, и его потенциальная энергия равна нулю. Для выхода в диэлектрик надо совершить работу выхода, которая больше, чем кинетическая энергия (а следовательно, и полная) энергия электрона.

Однако, вследствие туннельного эффекта с некоторой вероятностью электроны могут проникать через диэлектрик из одной металлической пленки в другую. Через пленку диэлектрика пойдет так называемый *туннельный ток*. Однако суммарный туннельный ток равен нулю: сколько электронов переходит из нижней металлической пленки в верхнюю, столько же в среднем переходит, наоборот, из верхней пленки в нижнюю.

Туннельный ток можно сделать отличным от нуля подсоединив, например, металлические пленки к источнику с напряжением U . Тогда пленки будут играть роль обкладок конденсатора, а в слое диэлектрика возникнет электрическое поле. В этом случае электронам с одной из пленок будет легче преодолеть барьер, чем электронам с другой металлической пленки. В результате даже при очень малых напряжениях U источника возникает туннельный ток. Туннельные контакты позволяют исследовать свойства электронов в металлах, а также используются в электронике.

Упражнение 6

1. Стационарный поток частиц, имеющих массу m и энергию ε , падает по нормали на абсолютно непроницаемую стенку: $U(x) = 0$ при $x > 0$ и $U(x) \rightarrow \infty$ при $x \leq 0$. Найти распределение плотности вероятности местонахождения частицы и координаты точек, в которых эта величина максимальна.

2. Оценить проницаемость прямоугольного барьера для электрона при условии $(U_0 - \varepsilon) = 1$ эВ и ширина барьера $l = 5 \cdot 10^{-10}$ м.

3. Частица с массой m и энергией ε , двигаясь вдоль положительного направления оси Ox , налетает на прямоугольный потенциальный барьер ($U = 0$ при $x < 0$ и $U = U_0$ при $x \geq 0$); $\varepsilon < U_0$. Найти эффективную глубину x^* проникновения частицы под барьер, т. е. расстояние от границы барьера до точки, в которой плотность вероятности нахождения частицы уменьшается в e раз. Вычислить x^* для электрона, если $(U_0 - \varepsilon) = 1$ эВ.

ЛЕКЦИЯ 7

2.17 . Поглощение излучения. Спонтанное и вынужденное излучение

Состояние системы атомов, находящихся на уровнях энергии $\varepsilon_1, \varepsilon_2 \dots$ можно охарактеризовать числами $N_1, N_2 \dots$ равными числу атомов, имеющих соответственно энергии $\varepsilon_1, \varepsilon_2 \dots$. Числа $N_1, N_2 \dots$ называют *населенностями уровней энергии*. Эйнштейн показал, что экспериментальные закономерности излучения абсолютно черного тела можно связать с заполнением уровней энергии этого тела.

Если излучение со сплошным спектром, как, например, излучение нагретого до красного свечения тела, проходит через холодный газ, то находящиеся в основном состоянии атомы газа будут переходить в одно из возбужденных состояний, поглощая при этом фотоны определенных энергий. В случае холодного водорода поглощаются будут фотоны, соответствующие серии Лаймана.

Если исследовать сплошной спектр излучения, прошедшего через газ, то в нем обнаружится отсутствие фотонов с энергиями $\varepsilon_2 - \varepsilon_1, \varepsilon_3 - \varepsilon_1, \varepsilon_3 - \varepsilon_2$ и т. д. Отсутствие фотонов с этими энергиями проявляется на спектрограмме в виде темных линий. Процесс, при котором в результате облучения образца вещества светом возбуждаются более высокие энергетические уровни атомов, называется *оптической накачкой*.

Рассмотрим какие-либо два уровня энергии ε_1 и ε_2 ($\varepsilon_2 > \varepsilon_1$). Пусть между ними происходят переходы с испусканием и поглощением фотонов частоты $\omega = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/\hbar$. Эти переходы способствуют установлению равновесия в излучении абсолютно черного тела. Пусть числа заполнения этих

уровней равны N_1 и N_2 соответственно. По гипотезе Эйнштейна при наличии в системе n фотонов с энергией $\hbar\omega = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ переходы между этими двумя уровнями будут происходить следующим образом.

Для описания скорости изменения числа фотонов n с энергией $\hbar\omega = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ за счет поглощения Эйнштейн ввел *вероятность индуцированного поглощения* B . Полное число процессов поглощения в единицу времени при этом равно nN_1B .

Атом, находясь в возбужденном состоянии, может через некоторый промежуток времени спонтанно, без каких-либо внешних воздействий, перейти в состояние с низшей энергией, отдавая избыточную энергию испускаемому фотону. Такой процесс называется *спонтанным* (или *самопроизвольным*) излучением. Чем больше вероятность спонтанных переходов, тем меньше среднее время жизни атома в возбужденном состоянии. Существует *вероятность A спонтанного излучения*, связанная со спонтанным переходом атома из состояния с энергией ε_2 в состояние с энергией ε_1 . Число таких актов спонтанного излучения в единицу времени согласно Эйнштейну будет равно AN_2 , т. е. пропорционально N_2 — числу атомов в состоянии с энергией ε_2 .

Спонтанные переходы взаимно не связаны, и поэтому спонтанное излучение некогерентно. До разработки лазера все доступное человечеству излучение в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областях спектра было некогерентно, т. е. фазы отдельных фотонов имели случайные значения относительно друг друга.

Согласно Эйнштейну наряду с процессами спонтанного излучения и поглощения имеет место процесс, называемый *вынужденным* (или *индуцированным*) излучением. Допустим, что атом находится в возбужденном состоянии ε_m и может

испустить фотон с энергией $\hbar\omega = \varepsilon_m - \varepsilon_n$. Оказывается, что если такой атом поместить в поле внешнего излучения, которое содержит фотоны с энергией $\varepsilon_m - \varepsilon_n$, то вероятность испускания атомом фотона увеличится. Это указанное Эйнштейном явление ускорения атомных переходов возбужденных атомов под действием "света" и называется вынужденным (или индуцированным, стимулированным) излучением.

Если в системе присутствуют фотоны с энергией $\hbar\omega = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$, то существует *вероятность индуцированного излучения* B (в точности равная вероятности индуцированного поглощения B); таким образом число актов индуцированного излучения в единицу времени будет равно nN_2B , т. е. пропорционально числу N_2 атомов в состоянии с энергией ε_2 и числу уже имеющихся фотонов с энергией $\hbar\omega = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$.

В состоянии равновесия число переходов между уровнями ε_2 и ε_1 равно числу переходов между уровнями ε_1 и ε_2 , т. е.

$$BnN_1 = AN_2 + BnN_2.$$

Это означает, что в состоянии равновесия число фотонов с энергией $\hbar\omega = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ (а следовательно, плотность энергии при частоте ω) должно равняться

$$n = \frac{A/B}{(N_1/N_2) - 1}. \quad (1)$$

Температурная зависимость отношения N_1/N_2 для равновесных состояний была установлена Больцманом:

$$N_2 = N_1 e^{-\hbar\omega/kT} \rightarrow \left(n = \frac{A/B}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \right). \quad (2)$$

Еще до гипотезы Эйнштейна закон равновесного распределения фотонов был получен Планком (см. 2.4.4). Однако вывод Планка не давал ясного истолкования числителя в формуле

(2), тогда как согласно Эйнштейну он имеет смысл отношения вероятностей спонтанных и индуцированных переходов.

В процесс вынужденного излучения вовлечены два фотона: первичный фотон, вызывающий испускание излучения возбужденным атомом, и вторичный фотон, испущенный атомом.

Эйнштейн и Дирак показали, что вынужденное излучение (вторичные фотоны) тождественно вынуждающему излучению (первичным фотонам): оно имеет такие же частоту, фазу, поляризацию и направление распространения, как и вынуждающее излучение. Следовательно, вынужденное излучение строго когерентно с вынуждающим излучением, т. е. испущенный фотон неотличим от фотона, падающего на атом. Испущенные фотоны, двигаясь в одном направлении и встречая другие возбужденные атомы, стимулируют дальнейшие индуцированные переходы, и число тождественноподобных фотонов может лавинообразно расти. Но наряду с вынужденным излучением протекает конкурирующий процесс – поглощение. Поэтому для усиления падающего излучения необходимо, чтобы число актов вынужденного излучения фотонов (оно пропорционально заселенности возбужденных состояний) превышало число актов поглощения фотонов (оно пропорционально заселенности основных состояний). В системе атомов, находящейся в термодинамическом равновесии, поглощение падающего излучения (как это следует из формулы (2)) будет преобладать над вынужденным, т. е. падающее излучение, проходя через веществ находящееся о в термодинамическом равновесии, будет ослабляться.

Чтобы среда усиливала падающее на нее излучение, необходимо искусственно создать неравновесное состояние системы, при котором число атомов в возбужденных состояниях

было бы больше, чем их число в основном состоянии. Такие состояния называются *состояниями с инверсией населенностей* или состояниями с отрицательной температурой. Термин "отрицательная температура" является условным и происходит из удобства описания соотношения N_2/N_1 формулой (2). Процесс создания неравновесного состояния вещества называется накачкой, которую можно осуществлять оптически, электрическими и другими способами.

В средах с инверсными состояниями вынужденное излучение может превысить поглощение, вследствие чего падающий пучок света при прохождении через эти среды будет усиливаться.

Впервые на возможность получения сред, в которых свет может усиливаться за счет вынужденного излучения, указал в 1939 г. российский физик В. А. Фабрикант, экспериментально обнаруживший вынужденное излучение паров ртути, возбужденных при электрическом разряде.

2.18 . Оптические квантовые генераторы (лазеры)

Идея качественно нового принципа усиления и генерации электромагнитных волн, примененная в мазерах⁷ и лазерах⁸, принадлежит российским ученым Н. Г. Басову и А. М. Прохорову и американскому физика Ч. Таунсу, удостоенным Нобелевской премии 1964 г.

Лазер обязательно имеет три основных компонента: *активную среду*, в которой создаются состояния с инверсией населенностей, *систему накачки* (устройство для создания инверсии в активной среде) и *оптический резонатор* (устрой-

⁷ Генераторы и усилители, работающие в сантиметровом диапазоне радиоволн.

⁸ Генерируют в видимой, инфракрасной и ближней ультрафиолетовой областях (в оптическом диапазоне).

ство, выделяющее в пространство избирательное направление пучка фотонов и формирующее выходящий световой пучок). Важнейшими из существующих типов лазеров являются *твердотельные, полупроводниковые и жидкостные* (в основу такого деления положен тип активной среды). Более точная классификация учитывает также и методы накачки и режим генерации (импульсный или непрерывный).

Например, рассмотрим вещество, в котором атомы могут иметь по крайней мере три уровня энергии $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3$, так что существует по крайней мере три различных перехода, индуцируемых частотами ω_{31} , ω_{32} и ω_{21} . Для получения инверсии населенностей уровней энергии ε_3 и ε_2 применяется дополнительное излучение с частотой вспомогательного перехода ω_{31} (частотой накачки). При достаточной мощности этого излучения можно получить избыток атомов на уровне ε_3 по сравнению с уровнем ε_2 (или на уровне ε_2 по сравнению с уровнем ε_1). Это и соответствует состоянию с отрицательной температурой на частоте $\omega_{32} = (\varepsilon_3 - \varepsilon_2)/\hbar$ (или на частоте $\omega_{21} = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/\hbar$). Поместим теперь вещество между двумя параллельными зеркалами, одно из которых является полупрозрачным. Теперь любой спонтанно излученный фотон частоты ω_{32} (или ω_{21}), многократно отразившись от зеркал, получает большую возможность вызвать индуцированный переход с уровня ε_3 на уровень ε_2 (с уровня ε_2 на уровень ε_1). Далее число индуцированных переходов будет лавинообразно нарастать. Если непрерывно производить накачку, то при этом появится возможность непрерывно (через полупрозрачное зеркало) отводить строго когерентное излучение частоты ω_{32} (или ω_{21}).

Можно усиливать индуцированное излучение, используя два уровня энергии. Например, парамагнитные кристаллы,

будучи помещены в магнитное поле, могут иметь два уровня энергии, связанных с различной ориентацией магнитного момента парамагнитного иона относительно внешнего магнитного поля. В состоянии теплового равновесия число атомов с магнитным моментом, ориентированным вдоль магнитного поля, больше числа атомов с магнитным моментом, ориентированным противоположно. Если быстро изменить направление магнитного поля на противоположное, то населенность уровня с большей энергией станет выше населенности уровня с меньшей энергией. Данная система может служить для усиления электромагнитной волны с энергией фотонов, равной разности энергий между двумя рассмотренными энергетическими уровнями среды. Для реализации квантовых усилителей с помощью двухуровневых систем в последних нужно периодически создавать состояния с отрицательной температурой. Такие системы могут работать только в импульсном режиме.

Первым твердотельным лазером (1960, США) был рубиновый лазер. Кристалл рубина представляет собой оксид алюминия Al_2O_3 в кристаллической решетке которого некоторые из атомов Al заменены трехвалентными ионами Cr^{3+} . Образец рубина вырезается в форме цилиндра диаметром 4–10 мм, длиной 30–100 мм со строго параллельными отполированными торцами, на которые нанесены зеркальные слои (могут применяться и внешние зеркала). С одной стороны зеркальный слой сделан частично пропускающим для выпуска излучения наружу. Оптическая накачка производится импульсной ксеноновой лампой.

При интенсивном облучении атомы хрома переходят с нижнего уровня 1 на уровень 3 с полосой поглощения 5600 \AA . Время жизни атомов хрома в возбужденных состояниях ма-

ло (менее 10^{-7} с), то осуществляются либо спонтанные переходы $3 \rightarrow 1$ (они незначительны), либо наиболее вероятные безызлучательные переходы на уровень 2 с передачей избытка энергии решетке кристалла рубина. Длительность возбужденного состояния 2 атомов хрома порядка 10^{-3} с, т. е. примерно на четыре порядка больше, чем для состояния 3. Это приводит к тому, что при достаточно мощной накачке концентрация атомов на уровне 2 будет много больше их концентрации на уровне 1. Возникнет среда с инверсной населенностью уровня 2. Генерация происходит в так называемой R_1 линии с $\lambda = 6943 \text{ \AA}$ (при комнатной температуре).

Каждый фотон, родившийся при спонтанных переходах, может инициировать в активной среде множество вынужденных переходов $2 \rightarrow 1$, порождая лавину вторичных фотонов, являющихся копиями первичных. Но спонтанные переходы носят случайный характер, и спонтанно рождающиеся фотоны испускаются в разных направлениях. Для выделения направления лазерной генерации используется принципиально важный элемент – оптический резонатор. В простейшем случае им служит пара обращенных друг к другу параллельных (или вогнутых) зеркал на общей оптической оси, между которыми помещается активная среда. Одно из зеркал полупрозрачно, пропуская часть пучка света наружу. Фотоны, движущиеся под углами к оси зеркал, выходят из активной среды через ее боковую поверхность. Фотоны же, движущиеся вдоль оси, многократно отражаются от зеркал (противоположных торцов) каждый раз вызывая вынужденное испускание вторичных фотонов, которые, в свою очередь, вызовут вынужденное излучение и так далее. Поток фотонов, параллельный оси кристалла, будет лавинообразно нарастать. Этот многократно усиленный поток фотонов выходит через полу-

прозрачное зеркало, создавая строго направленный световой пучок большой яркости.

Первым газовым лазером непрерывного действия (1961) был лазер на смеси неона и гелия. Газы обладают узкими линиями поглощения, лампы же излучают в широком диапазоне длин волн. Поэтому в газовых лазерах инверсная населенность уровней осуществляется электрическим разрядом, возбуждаемым в газах. Электроны, образующиеся в разряде, при столкновениях возбуждают атомы гелия. При столкновениях возбужденных атомов гелия с атомами неона последние переходят на уровень, который расположен вблизи соответствующего уровня гелия. Переход атомов неона с верхнего уровня 3 на более низкий уровень 2 приводит к лазерному излучению с $\lambda = 0,6328$ мкм.

К.п.д. лазеров колеблется в широких пределах – от 0,1% (гелий-неоновый лазер) до 75% (для лазера на стекле с неодимом), для большинства же лазеров к.п.д. составляет $\lesssim 1\%$.

К настоящему времени применения лазеров столь обширны, что их перечисление в объеме курса просто невозможно. Отметим только некоторые. Для исследования механизма химических реакций и влияния на их ход; для получения сверхчистых веществ. Для разделения изотопов, например урана. Получение и исследование высокотемпературной плазмы для возможного лазерного управляемого термоядерного синтеза. В измерительной технике, в частности для сверхточных дистанционных измерений. В медицине, в голографии и в многочисленных технических приложениях.

ОТВЕТЫ И РЕШЕНИЯ

Упражнение 1

1. $\sigma = 2\pi^5 k^4 / (15c^2 h^3)$.
2. $T\lambda_{\max} = hc / (4,965k) = b$
3. $T = b / \lambda_m = 2,7 \text{ К}$, где b – постоянная в законе смещения Вина.
4. $\lambda_m = b \sqrt[4]{\sigma / R} = 2,9 \text{ мкм}$.
5. $t = c\rho r(n^3 - 1) / (9\sigma T_\circ^3) = 1,6 \text{ ч}$, где $\rho \simeq 8,93 \cdot 10^3 \text{ кг / м}^3$ – плотность меди.
6. $n_\omega d\omega = (\pi^2 c^3 \cdot e^{\hbar\omega / kT - 1})^{-1} \omega d\omega$,
 $n_\lambda d\lambda = 8\pi \cdot (e^{2\pi c\hbar / kT\lambda - 1})^{-1} \lambda^{-4} d\lambda$. $n = 0,244(kT / \hbar c)^3 = 5,5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$.

Упражнение 2

1. $\langle p \rangle = 4E(1 + \rho) / (\pi d^2 c\tau) = 5 \text{ МПа}$ ($\simeq 50 \text{ атм}$).
2. $\Delta\lambda / \lambda \simeq \gamma M / Rc^2$, $(\Delta\lambda / \lambda)_c \simeq 2,1 \cdot 10^{-6}$,
 $(\Delta\lambda / \lambda)_n \simeq 0,1$.
3. $A = (hc / \lambda_1 \lambda_2) \cdot (\lambda_1 n^2 - \lambda_2 / n^2 - 1) = 1,9 \text{ эВ}$.
4. $U = (hc / \lambda - A) / e = 1,74 \text{ В}$.

Упражнение 3

2. 122,103 и 97 нм (серия Лаймана); 657 и 486 нм (серия Бальмера); 1875 нм (серия Пашена).
3. $n(n - 1) / 2 = 45$.
4. $\lambda_{\min} = 364,7 \text{ нм}$; $\lambda_{\max} = 656,5 \text{ нм}$; $12,75 \text{ эВ} > E \geq 12,7 \text{ эВ}$.
5. $M_x / M_H \simeq 2$. Линия λ_2 принадлежит дейтерию.

Упражнение 4

1. а) $\lambda = \lambda_K / (\gamma\beta)$,

б) $\lambda = \frac{2\pi\hbar c}{\sqrt{\varepsilon^2 - m^2 c^4}} = \frac{2\pi\hbar c / \varepsilon}{\sqrt{1 - (mc^2 / \varepsilon)^2}} =$

$$= \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m \cdot \varepsilon_k}} \cdot \frac{1}{1 + \varepsilon_k / (2mc^2)},$$

где $\lambda_K = 2\pi\hbar / (mc)$ – комптоновская длина волны частицы; $\beta = v / c$; $\gamma = (1 - \beta^2)^{-1/2}$. При $\varepsilon_k / (mc^2) \ll 1$ (нерелятивистское приближение) $\lambda = 2\pi\hbar / (2m \cdot \varepsilon_k)^{1/2} = 2\pi\hbar / (mv)$.

2. $\lambda = 2\pi\hbar / (mv) \simeq 6,6 \cdot 10^{-28}$ м. (Волны материи в явлениях макроскопического масштаба практически ненаблюдаемы.)

3. $\lambda = 2\pi\hbar / (2m_e \cdot \varepsilon_k)^{1/2} = 2\pi\hbar c / (2m_e c^2 \cdot \varepsilon_k)^{1/2} = 0,1$ нм (мягкое рентгеновское излучение). Для обнаружения волновых свойств электронов используют дифракцию на кристаллах, имеющих характерные межатомные расстояния 0,3–0,5 нм. Для нейтронов ($m_n \simeq 1840m_e$) в экспериментах на кристаллах можно применять только медленные ("тепловые") нейтроны с кинетической энергией порядка 0,03 эВ. Такие нейтроны широко используют для исследования кристаллической структуры твердых тел.

4.

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}, \quad (\Delta x)^2 \sim x^2, \quad (\Delta p)^2 \sim p^2.$$

Получаем

$$\varepsilon \sim \frac{(\Delta p)^2}{2m} + \frac{m\omega^2(\Delta x)^2}{2} \geq \frac{\hbar^2}{2m(\Delta x)^2} + \frac{1}{2} m\omega^2(\Delta x)^2.$$

Минимуму функции $\varepsilon(\Delta x)$ соответствует $\Delta x \sim \sqrt{\hbar / (m\omega)}$, что дает $\varepsilon_{\min} \sim \hbar\omega$ (точное значение $\varepsilon_{\min} = \frac{1}{2} \hbar\omega$).

5. Энергия связи $\varepsilon_s = |U| - \varepsilon_k = \frac{e^2}{r} - \frac{p^2}{2m}$. Полагая $\Delta r \sim r$ и $\Delta p \sim p$, запишем $\varepsilon_s \sim e^2 / r - \hbar^2 / (2mr^2)$.

Из условия максимума энергии связи находим $r \sim \hbar / (me^2) = 0,5 \cdot 10^{-10}$ м и $\varepsilon_s \sim me^4 / (2\hbar^2) = 13,6$ эВ.

Упражнение 5

1. В этом случае временное уравнение Шредингера допускает решение в виде $\Psi(x, t) = \psi(x) \cdot f(t)$ (метод разделения переменных). Подставив во временное уравнение Шредингера, получим два уравнения:

$$\psi''_x + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U)\psi = 0, \quad \dot{f} + i \frac{E}{\hbar} f = 0.$$

Решение первого уравнения – собственные функции $\psi_n(x)$, соответствующие собственным значениям энергии E_n . Решение второго уравнения: $f(t) \sim e^{(-i\omega_n t)}$, где $\omega_n = E_n / \hbar$. Окончательно $\Psi_n(x, t) = \psi_n(x) e^{(-i\omega_n t)}$.

2. Изменится 5. а) $\sqrt{x^2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot x_0$; б) $|\overline{x}| = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot x_0$, где $x_0 = \sqrt{\hbar / (m\omega)}$, $\omega = \sqrt{k / m}$.

3. $\Psi(x, t) = Ae^{-i(\omega t - kx)}$, где $\omega = \varepsilon / \hbar$, $k = p / \hbar$.

4. Проинтегрируем уравнение Шредингера по узкой области, внутри которой имеется скачок потенциальной энергии:

$$\psi'_x(+\delta) - \psi'_x(-\delta) = \frac{2m}{\hbar^2} \int_{-\delta}^{+\delta} (\varepsilon - U) \psi dx.$$

Ввиду конечности скачка интеграл при $|\delta| \rightarrow 0$ тоже стремится к нулю. Отсюда $\psi'_x(+0) = \psi'_x(-0)$.

Упражнение 6

1. Решение уравнения Шредингера в области $x > 0$ имеет вид

$$\psi(x) = ae^{ikx} + be^{-ikx}, \quad k = \sqrt{2m\varepsilon} / \hbar,$$

который соответствует суперпозиции падающих и отраженных волн. Из условия непрерывности $\psi(0) = 0 \rightarrow b = -a$. Тогда

$$dP / dx = \psi\psi^* = 4a^2 \sin^2 kx.$$

Максимум dP / dx в точках $x_n = \pi(2n - 1) / (2k) = (\lambda / 4)(2n - 1)$, $n = 1, 2, 3, \dots$, где $\lambda = 2\pi / k$ – дебройлевская длина волны частицы.

2. $2\beta l = 2l\sqrt{2m_e c^2(U_o - \varepsilon)} / (\hbar c) = 5$; $D \approx e^{-5} \approx 7 \cdot 10^{-3}$.

3. Решение уравнения Шредингера в области $x \geq 0$ имеет вид

$$\psi = Ae^{\beta x} + Be^{-\beta x}, \quad \beta = \sqrt{2m(U_o - \varepsilon)} / \hbar.$$

Из требования конечности функции ψ следует, что $A = 0$. Значит, $dP / dx \sim e^{-2\beta x}$. Отсюда $x^* = (1 / 2)\beta$. Для электрона $x^* \approx 0,1$ нм.

ПРИЛОЖЕНИЯ

I. ОСНОВНЫЕ ТЕМЫ ЭКЗАМЕНА

ТЕРМОДИНАМИКА

1. Макропараметры. Термодинамическое равновесие.
2. Термическое уравнение состояния. Уравнение Клайперона–Менделеева.
3. Функции состояния. Первое начало термодинамики.
4. Теплємкость. Формула Майера.
5. Второе начало термодинамики (формулировки Томсона и Клаузиуса).
6. Кпд тепловой машины. Цикл и теорема Карно
7. Холодильники, кондиционеры и тепловые насосы. Коэффициент преобразования.
8. Неравенство Клаузиуса. Энтропия и закон ее возрастания.
9. Основное термодинамическое неравенство.

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

1. Закон Стефана–Больцмана. Гипотеза Планка. Закон излучения Планка.
2. Фотоны. Фотоэлектрический эффект.
3. Атомные спектры. Формула Бальмера.
4. Постулаты Бора.
5. Гипотеза де Бройля. Волновые свойства вещества.

6. Интерпретация волн де Бройля. Суперпозиция волновых функций.

7. Стационарное уравнение Шредингера. Квантование.

8. Частица в потенциальных ямах.

9. Потенциальные барьеры. Туннельный эффект.

II. ЗАДАЧИ К БИЛЕТАМ (рекомендательно)

24. Найти наиболее вероятную длину волны в спектре излучения с энергетической светимостью $R = 5,7 \text{ Вт/см}^2$.

23. Используя формулу Планка, найти число фотонов в единице объема в спектральных интервалах $(\omega, \omega + d\omega)$ и $(\lambda, \lambda + d\lambda)$, а также полное число фотонов в 1 см^3 при $T = 300 \text{ К}$.

21. Лазер излучает в импульсе длительностью $\tau = 0,13 \text{ мс}$ узкий пучок света с энергией $E = 10 \text{ Дж}$. Найти среднее за время τ давление такого пучка света, если его сфокусировать в пятно диаметром $d = 10 \text{ мкм}$ на поверхности, перпендикулярной пучку, с коэффициентом отражения $\rho = 0,5$.

22. Найти работу выхода с поверхности некоторого металла, если при поочередном освещении его электромагнитным излучением с длинами волн $\lambda_1 = 0,35 \text{ мкм}$ и $\lambda_2 = 0,54 \text{ мкм}$ максимальные скорости фотоэлектронов отличаются в $n = 2$ раза.

20. Атомарный водород возбуждают на четвертый ($n = 4$) уровень. Определите длины волн испускаемых линий и к каким сериям принадлежат эти линии.

19. Найти границы $(\lambda_{min}, \lambda_{max})$, в пределах которых расположены линии серии Бальмера. Какую энергию (E) надо сообщить атому водорода, находящемуся в основном состоянии, чтобы его серия Бальмера содержала только одну спектральную линию?

18. Вычислить дебройлевскую длину волны частицы массой $m = 10^{-6}$ кг, движущуюся со скоростью $v = 1$ м/с.

17. Вычислить дебройлевскую длину волны электрона с кинетической энергией $\varepsilon_k = 150$ эВ ($m_e c^2 = 0,51$ МэВ).

16. Определить длину волны λ_k , при которой энергия светового кванта равна энергии покоя электрона. (Эта длина волны называется комptonовской длиной волны электрона).

15. Определить максимальную скорость электронов, вылетающих из никелевого электрода, освещаемого ультрафиолетовым светом с длиной волны $\lambda = 220$ нм. Работа выхода электронов из никеля $A = 4,84$ эВ.

14. Найти число электронов N , вырываемых светом в одну секунду из катода вакуумного фотоэлемента, если ток насыщения, протекающий при освещении, равен $I = 5 \cdot 10^{-10}$ А.

13. Максимальная кинетическая энергия фотоэлектронов при освещении цезиевого электрода монохроматическим светом $\varepsilon_{max} = 0,15$ эВ. Вычислить длину волны света, если работа выхода электрона из цезия $A = 1,89$ эВ.

12. Определить наибольшую скорость электронов на аноде рентгеновской трубки, если минимальная длина волны сплошного рентгеновского излучения $\lambda = 0,1$ нм.

11. Найти дебройлевскую длину волны электрона с энергией ε .

10. Медный шарик, отдаленный от других тел, облучают электромагнитным излучением с длиной волны $\lambda = 200$ нм. До какого максимального потенциала зарядится шарик? Работа выхода электрона для меди $A = 4,47$ эВ.

9. Вычислить дебройлевскую длину волны частицы массой $m = 10^{-6}$ кг, движущуюся со скоростью $v = 1$ м/с.

8. Вычислить дебройлевскую длину волны электрона с кинетической энергией $\varepsilon_k = 150$ эВ ($m_e c^2 = 0,51$ МэВ).

7. Медный шарик, отдаленный от других тел, облучают электромагнитным излучением с длиной волны $\lambda = 200$ нм. До какого максимального потенциала зарядится шарик? Работа выхода электрона для меди $A = 4,47$ эВ.

6. Определить длину волны λ_k , при которой энергия светового кванта равна энергии покоя электрона. (Эта длина волны называется комptonовской длиной волны электрона).

5. Определить максимальную скорость электронов, вылетающих из никелевого электрода, освещаемого ультрафиоле-

товым светом с длиной волны $\lambda = 220$ нм. Работа выхода электронов из никеля $A = 4,84$ эВ.

4. Найти число электронов N , вырываемых светом в одну секунду из катода вакуумного фотоэлемента, если ток насыщения, протекающий при освещении, равен $I = 5 \cdot 10^{-10}$ А.

3. Максимальная кинетическая энергия фотоэлектронов при освещении цезиевого электрода монохроматическим светом $\varepsilon_{max} = 0,15$ эВ. Вычислить длину волны света, если работа выхода электрона из цезия $A = 1,89$ эВ.

2. Определить наибольшую скорость электронов на аноде рентгеновской трубки, если минимальная длина волны сплошного рентгеновского излучения $\lambda = 0,1$ нм.

1. Найти дебройлевскую длину волны электрона с энергией ε .

III. СПРАВОЧНО

$\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м² · К⁴) – постоянная Стефана-Больцмана;

$b = 2,9 \cdot 10^{-3}$ м · К – константа в законе смещения Вина;

$h = 2\pi\hbar = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж · с = $4,136 \cdot 10^{-15}$ эВ · с – постоянная Планка;

$\hbar = 1,65 \cdot 10^{-34}$ Дж · с = $0,655 \cdot 10^{-15}$ эВ · с – постоянная Планка (перечеркнутая);

$hc = 2\pi\hbar c = 1,24$ эВ · м;

$R = 2,07 \cdot 10^{16}$ рад/с – постоянная Ридберга;

$m_e = 9,1 \cdot 10^{-31}$ кг – масса электрона; $m_e c^2 = 0,51$ МэВ;

1 эВ = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж; 1 Дж = $6,24 \cdot 10^{18}$ эВ = 10^7 эрг

Оглавление

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
1 ТЕРМОДИНАМИКА	4
<i>ВВЕДЕНИЕ</i>	4
ЛЕКЦИЯ 1	7
1.1. Макроскопическая система. Внешние и внутренние макропараметры	7
1.2. Термодинамическое равновесие	8
1.3. Термодинамический контакт	9
1.4. Изолированная система. Общее начало термодинамики. Термическое уравнение состояния	10
1.5. Квазистатические процессы	15
1.6. Макроскопическая работа	16
ЛЕКЦИЯ 2	19
1.7. Первое начало термодинамики	19
1.8. Теплоемкость	22
1.9. Внутренняя энергия идеального газа	23
1.10 Адиабатический и политропический процессы в идеальном газе	25
ЛЕКЦИЯ 3	29
1.11 Второе начало термодинамики	29
1.12 Обратимые и необратимые процессы	34
1.13 Цикл Карно. Теорема Карно	35
ЛЕКЦИЯ 4	40
1.14 Термодинамическая шкала температур	40
1.15 Метод циклов	42
ЛЕКЦИЯ 5	48
1.16 Холодильники и тепловые насосы	48
1.17 Неравенство Клаузиуса	52
ЛЕКЦИЯ 6	59

1.18	Энтропия. Закон возрастания энтропии	59
1.19	Энтропия и вероятность	64
1.20	Энтропия и Вселенная	70
1.21	Энтропия и теория информации	72
	ЛЕКЦИЯ 7	79
1.22	Работа при некруговых процессах	79
1.23	Свойства термодинамических функций	82
1.24	Приемы преобразования термодинамических величин	88
2	КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА	93
	<i>ВВЕДЕНИЕ</i>	<i>93</i>
	КВАНТОВАЯ ПРИРОДА ИЗЛУЧЕНИЯ	96
	ЛЕКЦИЯ 1	96
2.1.	Характеристики теплового излучения	96
2.2.	Закон Кирхгофа	100
2.3.	Законы Стефана—Больцмана, Вина и Рэлея—Джинса	101
2.4.	Закон излучения Планка	105
	ЛЕКЦИЯ 2	110
2.5.	Фотоны. Фотоэлектрический эффект	110
	ЭЛЕМЕНТЫ КВАНТОВОЙ ФИЗИКИ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ	119
	ЛЕКЦИЯ 3	119
2.6.	Модели атома	119
2.7.	Спектры. Комбинационный принцип Ритца	121
	ЛЕКЦИЯ 4	126
2.8.	Постулаты Бора	126
2.9.	Спектр атома водорода по Бору	128
	ЭЛЕМЕНТЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ	136
	ЛЕКЦИЯ 5	136
2.10	Гипотеза де Бройля. Волновые свойства вещества	136
2.11	Интерпретация волн де Бройля. Принцип суперпозиции волновых функций	138
2.12	Принцип неопределенностей Гейзенберга	147
	ЛЕКЦИЯ 6	152
2.13	Уравнение Шредингера	152

2.14	Стационарное Уравнение Шредингера.	
	Квантование	156
2.15	Частица в одномерной прямоугольной яме	160
2.16	Потенциальные барьеры. Туннельный эффект	168
	ЛЕКЦИЯ 7	177
2.17	Поглощение излучения. Спонтанное и вынужденное излу- чение	177
2.18	Оптические квантовые генераторы (лазеры)	181
	Ответы и решения	186
	ПРИЛОЖЕНИЯ	190
	<i>I. ОСНОВНЫЕ ТЕМЫ ЭКЗАМЕНА</i>	190
	<i>II. ЗАДАЧИ К БИЛЕТАМ (рекомендательно)</i>	191
	<i>III. СПРАВОЧНО</i>	194