

КУРС ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

В.Е. Белонучкин, Д.А. Заикин, Ю.М. Ципенюк

ОСНОВЫ ФИЗИКИ

Том II

КВАНТОВАЯ И СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА. ТЕРМОДИНАМИКА

Издание второе,
исправленное

Под редакцией Ю.М. Ципенюка

*Рекомендовано Министерством образования
Российской Федерации в качестве учебника
для студентов высших учебных заведений*



МОСКВА
ФИЗМАТЛИТ®
2007

УДК 530.1

ББК 22.3

Б 43 ~ *Технический университет* ~

Белонучкин В. Е., Заикин Д. А., Ципенюк Ю. М. **Курс общей физики. Основы физики.** Учеб. пособие: для вузов. В 2 т. Т. II. **Квантовая и статистическая физика. Термодинамика** / Под ред. Ю.М. Ципенюка. — 2-е изд., испр. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. — 608 с. — ISBN 978-5-9221-0754-9.

Курс общей физики подготовлен в соответствии с программой бакалавриата по техническим специальностям и является победителем конкурса Министерства образования Российской Федерации. Курс адресован студентам технических университетов с углубленным изучением физики, а также студентам физико-математических факультетов классических университетов. Изложение ведется на современном уровне при достаточно высокой степени формализации, но математической подготовки, выходящей за рамки технического университета, у читателя не обязательно — все необходимые дополнительные сведения включены непосредственно в данный курс. Предметом второго тома является квантовая физика атома, ядра и элементарных частиц, а также статистическая физика и термодинамика. В заключительном разделе анализируется эволюция наших взглядов от классической к квантовой системе описания природы, разбирается вопрос о происхождении мира, о поведении вещества в экстремальных условиях.

Рекомендовано Министерством образования Российской Федерации в качестве учебника для студентов высших учебных заведений.

Учебное издание

БЕЛОНУЧКИН Владимир Евгеньевич

ЗАИКИН Дмитрий Алексеевич

ЦИПЕНЮК Юрий Михайлович

КУРС ОБЩЕЙ ФИЗИКИ. ОСНОВЫ ФИЗИКИ

Том II

КВАНТОВАЯ И СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА.

ТЕРМОДИНАМИКА

Редакторы *Артоболевская Е.С., Миртова Д.А.*

Оригинал-макет: *Затекин В.В.*

Оформление переплета: *Гришина Н.В.*

Подписано в печать 15.05.07. Формат 60х90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 38,0. Уч.-изд. л. 42,2. Тираж 2000 экз. Заказ №

Издательская фирма «Физико-математическая литература»

МАИК «Наука/Интерпериодика»

117997, Москва, ул. Профсоюзная, 90

E-mail: fizmat@maik.ru, fmlsale@maik.ru;

<http://www.fml.ru>

Отпечатано с готовых диапозитивов

в ОАО «Чебоксарская типография № 1»

428019, г. Чебоксары, пр. И. Яковлева, 15

ISBN 978-5-9221-0754-9



9

ISBN 978-5-9221-0754-9

© ФИЗМАТЛИТ, 2001, 2007

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7

Раздел четвертый

КВАНТОВАЯ ФИЗИКА АТОМА, ЯДРА И ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЧАСТИЦ

Введение.	9
Глава 1. Атомные спектры и планетарная модель атома . . .	13
Глава 2. Корпускулярно-волновой дуализм микрочастиц. Фотоэффект и эффект Комптона.	24
2.1. Корпускулы и волны	24
2.2. Фотоэффект и его закономерности.	25
2.3. Эффект Комптона	30
2.4. Корпускулярно-волновой дуализм электромагнитного излу- чения	37
Задачи	38
Глава 3. Волны де Бройля. Соотношения неопределенно- стей	39
3.1. Волны де Бройля	39
3.2. Физический смысл волн де Бройля. Волновая функция	44
3.3. Соотношения неопределенностей и принцип дополнитель- ности	49
Задачи	57
Глава 4. Уравнение Шрёдингера. Туннельный эффект	59
4.1. Уравнение Шрёдингера и его основные свойства	59
4.2. Движение частицы в поле «прямоугольной ступеньки»	69
4.3. Прямоугольный барьер. Туннельный эффект	72
Задачи	76
Глава 5. Дискретность энергетических состояний. Гармо- нический осциллятор. Кулоновский потенциал	78
5.1. Частица в потенциальной яме	78
5.2. Квантовый осциллятор	85
5.3. Заряженная частица в кулоновском поле	88
Задачи	91
Глава 6. Пространственное квантование. Спин электрона . . .	93
6.1. Пространственное квантование	93
6.2. Состояния атомных электронов с разными моментами им- пульса.	96
6.3. Спин электрона. Сложение моментов.	102
6.4. Тонкая структура спектра атома водорода	108
Задачи	111

Глава 7. Принцип запрета Паули. Периодическая таблица элементов Менделеева	112
7.1. Принцип Паули	112
7.2. Периодическая таблица Д.И. Менделеева	116
Глава 8. Атом в магнитном поле	121
8.1. Спин фотона	121
8.2. Правила отбора	124
8.3. Эффект Зеемана	126
Задачи	131
Глава 9. Квантовая механика молекул	133
9.1. Роль обменной энергии в образовании молекул	133
9.2. Вращательные и колебательные уровни молекул	136
Задачи	140
Глава 10. Атомное ядро	141
10.1. Параметры атомных ядер	142
10.2. Модели ядра	148
10.3. Естественная и искусственная радиоактивность	157
Задачи	174
Глава 11. Ядерные реакции и ядерная энергетика	176
11.1. Ядерные реакции	176
11.2. Ядерные реакторы	188
11.3. Термоядерный синтез	194
11.4. Энергия Солнца и звезд	198
Задачи	199
Глава 12. Элементарные частицы	201
12.1. Основные свойства элементарных частиц. Фундаментальные взаимодействия в природе	202
12.2. Законы сохранения в микромире	207
12.3. Кварковая структура адронов	211
12.4. Электрослабое взаимодействие	218
Задачи	221

Раздел пятый

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА

Введение	223
Глава 1. Элементы молекулярно-кинетической теории	227
1.1. Термодинамическая система. Состояние. Процесс	228
1.2. Идеальный газ	235
1.3. Явления переноса	237
Задачи	248
Глава 2. Элементы термодинамики	250
2.1. Работа. Тепло. Внутренняя энергия	250
2.2. Первое начало термодинамики	253
2.3. Второе начало термодинамики	260

2.4. Термодинамические циклы. Тепловые машины	263
2.5. Неравенство Клаузиуса. Энтропия	271
2.6. Термодинамические потенциалы	277
2.7. Равновесие в термодинамических системах	282
Задачи	291
Глава 3. Приложения законов термодинамики	294
3.1. Газ Ван-дер-Ваальса	295
3.2. Фазы. Фазовые превращения	301
3.3. Поверхностные явления	308
3.4. Термодинамика диэлектриков и магнетиков	317
3.5. Низкие температуры	319
Задачи	323
Глава 4. Элементы статистической физики	325
4.1. Элементарные сведения из теории вероятности	326
4.2. Распределение Больцмана	333
4.3. Микро- и макросостояния. Фазовое пространство	337
4.4. Распределение Гиббса	339
4.5. Распределения Максвелла	345
4.6. Равновесие и флуктуации	349
4.7. Основы теории теплоемкости	365
Задачи	375
Глава 5. Неравновесные процессы	378
5.1. Неравновесный газ	378
5.2. Открытые системы	386
5.3. Самоорганизация и кинетические фазовые переходы	388
5.4. Теорема Пригожина	391
5.5. Периодические процессы в экологии и химии	394
5.6. Возникновение хаоса в простой системе	398
5.7. Пути возникновения хаоса. Каскады Фейгенбаума	401
5.8. От хаоса к самоорганизации	404
Задачи	406
Глава 6. Квантовая теория излучения	409
6.1. Равновесное тепловое излучение	410
6.2. Интегральные характеристики теплового излучения	417
6.3. Вынужденное и спонтанное излучения. Лазеры	420
Задачи	430
Глава 7. Кристаллические структуры твердых тел	432
7.1. Симметрия кристаллов	432
7.2. Классификация кристаллов	439
7.3. Типы связей в кристаллах	441
7.4. Жидкие кристаллы	445
7.5. Упругое рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов в кристаллах	452
7.6. Дефекты кристаллов	455
Задачи	458

Глава 8. Динамика атомов кристаллической решетки. Фононы	459
8.1. Характер теплового движения атомов кристалла	459
8.2. Изучение фононного спектра кристаллов методом неупругого рассеяния нейтронов	464
8.3. Эффект Мёссбауэра	466
8.4. Решеточная теплоемкость и теплопроводность	469
Задачи	477
Глава 9. Электроны в кристаллах	479
9.1. Электроны в металле	479
9.2. Зонная структура энергетических состояний электронов в кристаллах	484
9.3. Динамика электронов в кристаллической решетке	492
9.4. Электронная тепло- и электропроводность	496
9.5. Электроны в полупроводниках	500
9.6. Контактные явления в полупроводниках	507
9.7. Полупроводниковые триоды (транзисторы)	512
9.8. Квантовый эффект Холла	515
Задачи	520
Глава 10. Сверхпроводимость	524
10.1. Эффект Мейсснера и глубина проникновения	528
10.2. Квантование потока	532
10.3. Микроскопический механизм сверхпроводимости	534
10.4. Длина когерентности	539
10.5. Энергия границы между фазами	541
10.6. Вихревая структура сверхпроводников II рода	544
10.7. Первое и второе критическое поле	546
10.8. Высокотемпературные сверхпроводники	548
10.9. Применения сверхпроводимости	550
Задачи	554
Глава 11. Магнетизм веществ	556
11.1. Классификация магнетиков	556
11.2. Природа магнетизма	560
11.3. Квантовомеханическое описание ферромагнетизма	566
Задачи	574
Глава 12. Заключение	576
12.1. Феноменология и микроскопика	576
12.2. Взаимодействия	577
12.3. Симметрии	583
12.4. Квантовый мир	583
12.5. Квазичастицы	587
12.6. Эволюция Вселенной и происхождение элементов	590
12.7. Вещество в экстремальных состояниях	593
12.8. На пути к сильным магнитным полям	597
12.9. Вблизи абсолютного нуля	601
Именной указатель	604
Предметный указатель	606

Предисловие

Второй том учебника «Основы физики» посвящен рассмотрению основ квантовой механики и ее приложений к атому, молекуле, ядру, элементарным частицам и системам со многими частицами, в основном, твердому телу. Кроме того, в этот же том вошли вопросы термодинамики, как классической, так и квантовой. Что касается раздела по физике систем многих частиц, то в него вошли такие темы, как структура кристаллов (в том числе и жидких) и методы ее исследования, квантовая теория излучения, основы физики лазеров, статистические свойства металлов, изоляторов и полупроводников, сверхпроводимость и сверхтекучесть, магнитные свойства веществ. Кроме того, в учебник включены вопросы физики неравновесных процессов и открытых систем, часто называемых синергетикой.

Следует отметить, что впервые в курсе общей физики рассматриваются сверхтекучесть, сверхпроводимость, синергетика, квантовый эффект Холла, кварковая структура адронов, поведение вещества при сверхвысоких температурах и давлениях, современные представления об эволюции Вселенной. Большинство этих физических явлений является ярчайшим проявлением квантовых закономерностей как на микро-, так и на макроуровне, и поэтому мы посчитали вполне закономерным включение этих разделов в современный учебник.

В заключении мы постарались подытожить достижения физики в описании окружающего мира, чтобы читатель смог увидеть необычайную мощь современной физики, ее роль как в развитии других областей знаний, так и в развитии громадного числа прикладных исследований. Мы старались показать, сколь велика роль науки в техническом прогрессе, или, как говорят, в технической революции, происшедшей во второй половине XX века. Современному поколению трудно себе представить мир без телевидения, компьютеров, радиотелефонной связи, современных самолетов, перевозящих людей за несколько часов в другие страны и континенты. Уже никто не удивляется полетам человека в космос, возможности передать по цепи всемирной паутины — интернету — сообщение в любую часть земного шара, производству энергии на ядерных электростанциях. Все эти достижения человечества — результат глубоко изучения фундаментальных законов природы.

Принципы и методы исследований, которые первоначально создавались для чисто научных исследований, в большинстве своем нашли широчайшее применение в различных сферах человеческой деятельности. Вот лишь несколько примеров. Открытие трансмутации генов под действием излучений позволило во много раз поднять производство антибиотиков (прежде всего пенициллина), что спасло тысячи человеческих жизней. Открытие немецким физиком К. Рентгеном (1845–1923) X-лучей, названных затем в его честь рентгеновскими лучами, позволило «заглянуть» внутрь человеческого тела, и рентгенография стала неотъемлемой частью медицинского обследования населения, не говоря уже о рентгеновском контроле ответственных

деталей в машиностроении, газовой и нефтяной индустрии. Ускорители частиц, созданные для исследования фундаментальных процессов в микромире, сейчас в большинстве своем используются для лечения раковых заболеваний, радиационной обработки различных полимеров, дефектоскопии крупных изделий, стерилизации продуктов питания и медицинских инструментов.

Этот том снабжен большим числом иллюстраций, причем часто мы приводим оригинальные результаты авторов тех или иных открытий и наблюдений, чтобы читатель смог непосредственно «увидеть» процесс рождения научного открытия. Материал, приведенный в этом томе, в большинстве своем относится к прошлому столетию, к XX в., описываемые явления получены конкретными людьми, и мы старались всюду подчеркнуть ту выдающуюся роль в становлении современных знаний, которую сыграли те или иные ученые.

Как и в первом томе, для более глубокого усвоения материала к каждому разделу приводится ряд задач, некоторые из которых даны с решениями. Авторы посчитали целесообразным создать и задачник, который бы полностью соответствовал приведенному в нашем учебнике материалу. Этот Задачник под названием «Задачи по общей физике» также выпускается Издательством физико-математической литературы.

Четвертый раздел этого тома написан Д.А. Заикиным и Ю.М. Ципенюком; пятый раздел написан В.Е. Белонучкиным (главы 1–4) и Ю.М. Ципенюком (главы 5–11 и заключение).

Мы надеемся, что этот учебник окажется полезным как для студентов различных специальностей, так и для преподавателей высших учебных заведений.

Авторы

Раздел четвертый

КВАНТОВАЯ ФИЗИКА АТОМА, ЯДРА И ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЧАСТИЦ

ВВЕДЕНИЕ

В конце XIX в. среди ученых было широко распространено мнение, что физика — наука «практически завершенная», и для полной ее «завершенности» осталось совсем немного: объяснить структуру оптических спектров атомов и спектральное распределение теплового излучения твердых тел, а также «доделать еще кое-какие мелочи». Однако начало XX в. привело к пониманию того, что ни о какой «завершенности» говорить не приходится. С одной стороны, росло число этих «мелочей», превращавшихся в серьезные физические проблемы: теплоемкость тел оказалась не константой (как считали ранее), а величиной, зависящей от температуры; в рамках существовавших тогда представлений было невозможно объяснить экспериментально обнаруженные закономерности фотоэлектрического эффекта и т. д. С другой стороны, становилось ясным, что для объяснения этих и целого ряда других явлений требуется кардинальным образом пересмотреть представления, лежащие в основе физической науки. Например, исходя из волновой теории света, оказалось невозможным дать исчерпывающее объяснение всей совокупности оптических явлений. Точно так же в рамках классических электродинамических и статистических представлений не удалось решить проблему спектрального состава равновесного излучения (см. раздел 5). И именно при решении этой проблемы было высказано предположение, положившее начало принципиально новым — квантовым — представлениям.

В 1900 г. немецкому физику-теоретику М. Планку (1858–1947) удалось вывести формулу, описывающую во всем диапазоне длин волн экспериментально наблюдаемое спектральное распределение равновесного излучения. Но для этого он был вынужден сделать предположение, совершенно не уязвлявшееся с господствовавшими в то время представлениями классической физики, а именно: излучение и поглощение света веществом происходит конечными порциями, или квантами. При этом энергия кванта E определяется выражением

$$E = h\nu,$$

где ν — частота излучаемого (или поглощаемого) света, а h — универсальная постоянная, называемая теперь *постоянной Планка*. По современным данным

$$h = 6,6260693 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}.$$

Отметим, что часто используется так называемая «перечеркнутая постоянная Планка»

$$\hbar \equiv \frac{h}{2\pi} = 1,0545717 \cdot 10^{-27} \text{ Дж} \cdot \text{с}.$$

Тогда энергия кванта выражается как

$$E = \hbar\omega,$$

где $\omega = 2\pi\nu$ — круговая частота излучения. Гипотеза Планка по сути дела явилась отправным пунктом возникновения квантовых представлений, положенных в основу принципиально новой физики — физики микромира, представления и законы которой существенно отличаются от представлений и законов физики классической.

Подчеркнем, что хотя гипотеза Планка и противоречила классическим представлениям, в известном смысле она оказалась созвучной ряду открытий, сделанных в конце XIX в. при исследовании микроструктуры материи. Одно из них принадлежит английскому физiku У. Круксу (1832–1919): исследуя электрический разряд в разреженном газе, он обнаружил, что отрицательный электрод (катод) является источником излучения, получившего в то время название катодных лучей. Крукс пришел к заключению, что катодные лучи представляют собой какие-то частицы, хотя многие ученые считали, что наблюдаемые эффекты связаны с некоторым особым видом волнового движения, аналогичного ультрафиолетовым лучам. Это предположение было отвергнуто французским физиком Ж. Перреном (1870–1942), который в 1895 г. с помощью электрически изолированной камеры, соединенной с микроскопом, собрал катодные лучи и обнаружил, что они несут суммарный отрицательный заряд. Затем английский физик Дж.Дж. Томсон (1856–1940) в 1897 г. измерил отношение заряда к массе катодных лучей, отклоняя их в электрическом и магнитном полях. Дальнейшее изучение этих лучей привело к мысли, что они являются составной частью материи. Оказалось, что отрицательно заряженные частицы, открытые Дж.Дж. Томсоном и получившие название *электронов*, могут эмитироваться из твердого тела под действием света, испускаться радиоактивными веществами (они получили название β -лучей), а также — термоэлектронным способом — веществами, нагретыми до высоких температур, и все они имеют одно и то же отношение e/m . Интересно отметить, что термин «электрон» был введен в физику на двадцать с лишним лет раньше открытия этой частицы: в 1874 г. ирландский физик Дж. Стоней (1826–1911) высказал (причем достаточно обоснованно) гипотезу о дискретности электрического заряда, назвав чуть позже его минимальную порцию «электроном». Заряд электрона был впервые измерен американским физиком Р. Миллиkenом (1868–1953) в его знаменитом опыте с масляной каплей в 1906–1910 гг. По современным данным (2005 г.), заряд и масса электрона равны следующим величинам:

$$e = 1,60217653(14) \cdot 10^{-19} \text{ Кл}, \quad m = 9,1093826(16) \cdot 10^{-31} \text{ кг}.$$

Открытие электрона явилось не только первым открытием одной из элементарных частиц, но и установлением величины «кванта» электрического заряда: ведь до этого электрический заряд рассматривался как некая непрерывная субстанция, которая может передаваться любыми порциями. Таким образом, в физику начало проникать представление о дискретности физических величин. Гипотеза Планка о квантах электромагнитного излучения служит ярким примером такого проникновения: хотя эта гипотеза и противоречила господствовавшей в то время волновой теории света, она позволила физику-теоретику А. Эйнштейну (1885–1962) в 1905 г. очень просто объяснить закономерности фотоэффекта.

Как уже говорилось, развитие квантовых представлений привело к созданию абсолютно новой области науки — квантовой физики. Огромную роль в ее становлении сыграли глубокие идеи одного из величайших ученых XX столетия — датского физика-теоретика Нильса Бора (1885–1962) и его школы. В основе квантовой физики лежит непротиворечивый синтез корпускулярных и волновых свойств материи. Дело в том, что свет при определенных условиях ведет себя не как волна, а как поток частиц. В то же время «обычные» частицы обнаруживают подчас волновые свойства. С точки зрения классических представлений волна и частица — это два совершенно разных по своим свойствам объекта, два антипода. В рамках таких представлений невозможно объединить волновые и корпускулярные свойства. Поэтому создание новой теории, описывающей закономерности микромира, привело к отказу от обычных классических представлений, справедливых для макроскопических объектов, т. е. для масштабов $\gg 10^{-10}$ м. С квантовой точки зрения и свет, и «обычные» частицы (электроны, протоны, нейтроны и т. д.) не являются ни волнами, ни частицами в классическом смысле слова, а представляют собой более сложные объекты, обнаруживающие как волновые, так и корпускулярные свойства (так называемый *корпускулярно-волновой дуализм*).

Следует отметить, что создание квантовой физики было непосредственно стимулировано попытками осмыслить строение атома и закономерности спектров излучения атомов. Но решающим толчком к созданию этой новой области физики явились исследования английского физика Э. Резерфорда (1871–1937) и его учеников закономерностей рассеяния α -частиц (т. е. ядер атома гелия) веществом, в результате которых было обнаружено, что в центре атома находится маленькое (по сравнению с его размерами), но массивное ядро. В то же время к началу XX в. уже был известен линейчатый характер спектров излучения атомов. О самом же атоме в этот период было мало что известно (хотя наивное представление о нем существовало еще у древнегреческих философов). Атом — это мельчайшая частица химического элемента, сохраняющая его свойства. Свое название он получил от греческого слова *átomos*, что означает «неделимый». Неделимость атома имеет место в химических превращениях, а также при соударениях атомов, происходящих в газах. И в то же время всегда возникал вопрос, а не состоит ли атом из меньших частей.

Анализируя результаты английского химика и физика Дж. Дальтона (1766–1844), который в 1903 г. впервые измерил атомные веса элементов, У. Праут в 1869 г., исходя из целочисленности атомных весов, предположил, что все атомы состоят из атомов водорода как всеобщей праматерии. Однако улучшение измерительных методов в течение XIX в. привело к столь значительным отклонениям от этой целочисленности, что его гипотеза была отвергнута.

Мысль о внутренней связи между всеми элементами появилась снова, когда в 1869 г. русский ученый Д.И. Менделеев (1834–1907) упорядочил элементы, согласно их химическому поведению, в периодическую систему. Однако лишь в 1910 г. открытие изотопии многих видов атомов английским физиком Ф. Содди (1877–1974) разрешило эту проблему. Сначала Содди приписал изотопию только радиоактивным элементам, но постепенно становилось понятно, что почти каждое место в периодической системе занято не одним, а несколькими видами атомов, которые получили название изотопов.

То, что место элемента в периодической системе (его атомный номер) определяется зарядом ядра, стало ясным после исследований английским физиком Г. Мозли (1891–1974) рентгеновских спектров элементов. Иными словами, было доказано, что химические свойства элементов определяются числом протонов в атоме.

Окончательную точку в вопросе о строении атома поставило открытие английским физиком Дж. Чадвиком (1877–1915) нейтрона в 1932 г. Сейчас мы знаем, что ядро атома состоит из протонов и нейтронов — число протонов определяет заряд ядра и тем самым положение атома в периодической системе, а число нейтронов таково, что масса всех нейтронов и протонов дает массу атома (массу электронов можно в первом приближении не учитывать, поскольку масса как нейтрона, так и протона в 1840 раз больше). Открытие нейтрона сразу же полностью прояснило и вопрос об изотопах — это атомы, имеющие один и тот же ядерный заряд, но разное число нейтронов. Химики постоянно имеют дело с естественными смесями изотопов, которые установились в природе, и поэтому получают только средние значения атомных весов (масс) элементов. Химическими методами разделить изотопы нельзя. Впервые это сделал с помощью масс-спектрометра Дж.Дж. Томсон, доказавший существование двух видов атомов неона с массовыми числами 20 и 22.

Однако весь этот круг вопросов физикам удалось осмыслить только с помощью квантовомеханических представлений, изложению которых посвящены нижеследующие главы.

При изложении квантовой физики, в отличие от других разделов, наряду с системой единиц СИ мы будем иногда пользоваться внесистемными единицами, такими как *барн* (единица измерения эффективного сечения, равная 10^{-28} м²), *ангстрем* (единица измерения длин порядка размеров атома, равная 10^{-10} м), Ферми (единица измерения длин порядка размеров ядра, равная 10^{-13} см) *электронвольт* (единица измерения энергии, равная $1,60217653 \cdot 10^{-19}$ Дж, в системе СИ она численно совпадает с величиной элементарного заряда), поскольку они часто используются в атомной и ядерной физике.

Глава 1

АТОМНЫЕ СПЕКТРЫ И ПЛАНЕТАРНАЯ МОДЕЛЬ АТОМА

Еще английский физик Исаак Ньютон (1643–1727) показал, что обычный белый свет представляет собой довольно сложный набор лучей разного света, называемый спектром. Разные источники света, вообще говоря, обладают неодинаковыми спектрами. В простейшем случае, когда источник света дает окрашенный луч с определенной длиной волны λ , никакого спектра после преломления в призме не возникает. Освещенной оказывается лишь узкая полоска, которая отвечает данной длине волны.

Исследование спектров началось в 1860 г., когда была опубликована работа немецких ученых Г. Кирхгофа (1824–1887) и Р. Бунзена (1811–1899) «Химический анализ с помощью наблюдений спектра». В последующие годы изучение атомных спектров велось весьма интенсивно. Найденные в них закономерности позволили получить неоценимую информацию о внутреннем устройстве атомов.

Наиболее характерной чертой атомных спектров оказалась их дискретность — спектры состоят из набора узеньких полосок, соответствующих набору длин волн, вполне определенных для данного вещества (полоски наблюдаются потому, что на входе призмного или решеточного спектрометра всегда устанавливается узкая вертикальная щель, на которую направляется пучок исследуемого света). Например, в спектре водорода были обнаружены два типа линий: отдельные, далеко отстоящие друг от друга линии и группы большого числа близко расположенных линий. Последние исчезали при диссоциации на атомы, что дало основание связать их с молекулами (так называемые молекулярные спектры). Остальные линии представляют собой спектр излучения атомов. В видимую часть спектра атомарного водорода попадают четыре линии, которые принято обозначать как H_α , H_β , H_γ , H_δ . Важно отметить, что каждая линия в спектре не представляет собой строго монохроматическую волну, а имеет некоторую конечную ширину.

Постепенно были найдены закономерности, которым подчинены атомные спектры. В 1885 г. швейцарский физик И. Бальмер (1825–1898) нашел, что соотношение между длинами волн

в видимой части спектра водорода выражается простой формулой

$$\lambda = B \frac{n^2}{n^2 - 4}, \quad (1.1)$$

где n — целое число, равное 3, 4, 5, 6, а B — эмпирическая константа, равная $3647,0 \text{ \AA}$ (или $364,70 \text{ нм}$). Формула Бальмера становится более наглядной, если написать ее не для длины волны λ , а для частоты световых колебаний ν . Эти величины связаны простым соотношением

$$\nu = c/\lambda, \quad (1.2)$$

где c — скорость света. Согласно Бальмеру,

$$\nu = \frac{c}{B} \frac{n^2 - 4}{n^2} = \frac{4c}{B} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (1.3)$$

Открытие Бальмера усилило интерес к исследованию спектра атомарного водорода. В 1906 г. американский физик Т. Лайман (1874–1954) обнаружил еще одну серию в далекой ультрафиолетовой области. Ф. Пашен (1865–1947), Ф. Брэккет, А. Пфунд (1879–1949) и другие нашли новые серии в инфракрасной области. Для частот спектральных линий в каждой области оказалась справедливой своя формула, имевшая, однако, ту же структуру, что и формула Бальмера. Если ввести обозначение $R = 4c/B$, то «обобщенная» формула Бальмера

$$\nu = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.4)$$

годится для любой серии, если m и n — целые числа (разумеется, $n > m$). В таком виде эта формула была написана шведским физиком И. Ридбергом (1854–1919), а постоянная R носит название *постоянной Ридберга*.

Аналогичные закономерности были найдены в спектрах других элементов, в частности, щелочных металлов.

Классическая теоретическая физика оказалась неспособной объяснить полученные эмпирическим путем закономерности. Например, можно предположить, что атомы вещества содержат электроны, которые в нормальном состоянии, когда нет излучения, неподвижны, но под воздействием каких-либо внешних причин начинают колебаться. Однако получаемые при этом спектральные законы находятся в вопиющем противоречии с опытными данными.

Открытие атомного ядра и создание Э. Резерфордом планетарной модели атома еще более усугубило ситуацию. Дело в том, что обнаружение электрона в конце XIX в. с необходимостью приводило к выводу, что эта отрицательно заряженная частица

должна входить в состав атома. Но сами атомы электрически нейтральны. Следовательно, где-то в них должен помещаться и положительный заряд. Дж.Дж. Томсон полагал, например, что положительный заряд размазан по всему объему атома в виде аморфной массы (Томсон называл ее «сферой однородной положительной электризации»), а точечные электроны плавают в положительно заряженной среде. Однако эта модель была скорее умозрительной, нежели основанной на эксперименте, и ее пришлось пересмотреть после знаменитых опытов Резерфорда и его сотрудников, которые были выполнены в Манчестере в первом десятилетии XX в. и привели к открытию атомного ядра.

Резерфорд воспользовался тем обстоятельством, что при распаде некоторых радиоактивных веществ испускаются α -частицы, которые представляют собой, как мы знаем теперь, ядра гелия (^4He), состоящие из двух протонов и двух нейтронов. Альфа-частицы электрически заряжены, их заряд равен $+2e$. В 1906 г. Резерфорд начал систематическое изучение фотографического действия альфа-частиц. Это исследование привело к неожиданному и чрезвычайно далеко идущему открытию. Схема первоначальных опытов была крайне проста. От радиоактивного источника α -частицы пропускались через узкое отверстие, после чего попадали на фотопластинку и давали на ней четкое изображение щели. Резерфорд заметил, что изображение щели становилось размытым, если стеклянный вакуумированный прибор, в котором проводились исследования, заполнить воздухом или каким-либо иным газом. Объяснение этого эффекта на первый взгляд выглядит просто: быстрая α -частица, взаимодействуя с атомами газа, слегка отклоняется от первоначального направления — происходит рассеяние. Согласиться с таким объяснением, однако, было трудно, потому что даже небольшое отклонение быстрых частиц свидетельствует о существовании больших сил, действующих на них. Оставалось неясным, откуда эти силы могут взяться в томсоновском атоме, который в среднем электрически нейтрален.

Опыты Резерфорда были продолжены его учениками — немецким физиком Х. Гейгером (1882–1945) и новозеландским физиком Э. Марсденом (1889–1970), которые ставили на пути пучка тонкую фольгу из различных материалов. По свидетельству Марсдена, Резерфорд однажды попросил своих сотрудников проверить, нет ли частиц, отраженных назад. Гейгер и Марсден обнаружили такие акты рассеяния: на флюоресцирующем экране, который был помещен перед мишенью-фольгой и защищен от попадания на него прямых α -частиц, хотя и чрезвычайно редко, загорались яркие звездочки-вспышки от частиц, рассеянных примерно на 90° . Наличие таких процессов было крайне удивительно в рамках существовавших представлений. Даже постули-

руя возможность рассеяния α -частиц на малый угол при однократном акте их взаимодействия с атомами среды, невозможно наблюдаемые события считать результатом многократных рассеяний. Вспоминая впоследствии о том впечатлении, которое произвели на него результаты наблюдений Гейгера и Марсдена, Резерфорд писал: «Это было почти столь же неправдоподобно, как если бы 15-дюймовый снаряд отразился от папиросной бумаги».

Резерфорду стало ясно, что внутри атомов должны действовать огромные силы или, иначе: в атомах должны существовать чрезвычайно сильные поля, которые способны отбросить назад частицу с большой энергией. Коль скоро в обратном направлении по отношению к первичному пучку отражается чрезвычайно мало частиц — одна из 8000 при опытах с платиновой фольгой, вероятность попадания в область сильного поля, очевидно, очень мала. Отсюда следует, что большую часть атома «занимает» пустота. Интересно отметить, что соображения о пустотном строении атомов были высказаны еще в 1903 г. немецким физиком Ф. Ленардом (1862–1947). Ему представлялся удивительным факт прохождения электронов (тогда они назывались катодными лучами) сквозь тонкие металлические пленки без существенного рассеяния.

Около двух лет потребовалось Резерфорду, чтобы сформулировать ответ на вопрос о том, что же представляет собой атом, и наконец в 1908 г. он пришел к вполне определенному выводу: «Поскольку масса, импульс и кинетическая энергия α -частицы очень велики по сравнению с соответствующими величинами для электрона, представляется невозможным, чтобы α -частица могла отклониться на большой угол при сближении с электроном. По-видимому, проще всего предположить, что атом содержит центральный заряд, распределенный в очень малом объеме». Название «ядро» для этого центрального заряда было предложено Резерфордом в 1912 г. По мысли Резерфорда, большинство α -частиц проходит вдали от ядра и потому мало меняет направление своего движения, но те немногие частицы, которые подходят близко к ядру, встречаются с сильным отталкиванием и потому отклоняются на большие углы.

Из классической механики хорошо известна задача о рассеянии частицы в кулоновском поле. Представим себе частицу массы m , несущую заряд q и движущуюся со скоростью v . Если такая частица при движении из бесконечности попадает в электрическое поле одноименного покоящегося точечного заряда Q , то она движется по криволинейной траектории — гиперболе, т. е. рассеивается на некоторый угол θ , величина которого связана с расстоянием, на котором частица проходит мимо силового центра, а точнее — с так называемым прицельным расстоянием b .

Эта связь выражается соотношением

$$b = \frac{qQ}{mv^2} \operatorname{ctg} \frac{\theta}{2}.$$

Если же на силовой центр падает однородный поток таких частиц, то можно показать, что вероятность рассеяния на угол θ в единицу телесного угла равна

$$w(\theta) = \left(\frac{qQ}{2mv^2} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)}. \quad (1.5)$$

Эта формула (получившая в дальнейшем название формулы Резерфорда) хорошо оправдывается на опыте. Отклонения от нее наблюдаются только для очень малых углов рассеяния и для углов, близких к π . Первые соответствуют большим прицельным расстояниям и объясняются (несколько забегая вперед) экранирующим действием электронов атома. Что же касается отклонений для углов, близких к π (рассеяние назад) и соответствующих малым значениям прицельного параметра, они указывают на конечные, хотя и небольшие, размеры области локализации положительного заряда атома и дают возможность оценить эти размеры. Из опытов Резерфорда и его учеников следовало, что эти размеры составляют $\sim 10^{-12}$.

Вскоре было установлено, что электрический заряд центрального ядра (точнее, число содержащихся в нем положительных зарядов, равных по величине заряду электрона) в точности равен номеру данного элемента в периодической таблице Менделеева. В начале 1913 г. эту идею высказал нидерландский физик Ван ден Брук (1870–1926), а ее экспериментальное доказательство было получено спустя несколько месяцев молодым учеником Резерфорда Г. Мозли. Мозли выполнил серию блестящих измерений спектра рентгеновских лучей, характерных для разных элементов. Оказалось, что длина волн этих лучей систематически уменьшается по мере возрастания «атомного номера» Z в периодической системе. Мозли пришел к выводу, что данная закономерность обусловлена увеличением заряда атомного ядра, который «возрастает от атома к атому на одну электронную единицу», и что число таких единиц «совпадает с номером места, занятого элементом в периодической таблице».

С другой стороны, атом электрически нейтрален, следовательно, отрицательный заряд электронов должен в точности компенсировать положительный заряд ядра. Это значит, что полное число электронов в атоме также равно Z . Таким образом, Резерфорд пришел к выводу, что атом похож на Солнечную систему. Ядро, имеющее размеры порядка 10^{-12} см, является аналогом центрального светила — Солнца, а электроны выступают в роли планет, орбиты которых обладают размерами порядка размеров атома, т. е. $\sim 10^{-8}$ см. Отличие от Солнечной системы состоит

в том, что положительный заряд ядра $+Ze$ компенсируется отрицательным зарядом электронного облака $-Ze$, тогда как в случае сил тяготения никакой компенсации быть не может. Гравитация всегда приводит к притяжению различных тел и никогда к отталкиванию. Планетарная модель атома была впоследствии многократно подтверждена и вскоре стала общепринятой.

Резерфорду принадлежит выдающаяся заслуга в создании планетарной модели атома. Традиционная картина этой модели с ее четким рисунком электронных орбит стала своеобразной эмблемой XX в., кочующей по книгам, выставкам, экслибрисам и т. п. На самом деле, как это выяснилось в дальнейшем, электронных орбит не существует. И все же эти рисунки — заслуженная дань резерфордовской модели, сыгравшей роль краеугольного камня в истории создания квантовой механики.

Несмотря на все успехи планетарной модели атома, ее было очень трудно объяснить с позиций классической физики. Главная неприятность состояла в том, что согласно классической теории электромагнитных явлений заряженный электрон, движущийся по круговой или любой другой искривленной орбите, должен все время излучать световые волны. Спектр такого излучения будет определяться частотой обращения электрона по орбите и меняться непрерывно. На опыте, напротив, атомные спектры всегда дискретны. Кроме того, потратив свою энергию на излучение световых волн, электрон должен был бы двигаться по орбите все меньшего и меньшего радиуса — подобно спутнику Земли, тормозящемуся в ее атмосфере, — и в конце концов упасть на ядро. Такое явление, однако, отсутствует: в обычных условиях атомы вполне стабильны. Поэтому, принимая планетарную модель атома, необходимо отказаться от классических представлений. Наиболее ясно это понял Нильс Бор, говоривший позднее: «Решающим моментом в атомной модели Резерфорда было то, что она со всей ясностью показала, что устойчивость атомов нельзя объяснить на основе классической физики и что квантовый постулат — это единственно возможный выход из острой дилеммы. Именно эта острота несоответствия заставила меня абсолютно поверить в правильность квантового постулата».

Итак, в 1913 г. Бором были выдвинуты два постулата:

1. Из бесконечного множества электронных орбит, возможных с точки зрения классической механики, осуществляются только некоторые, удовлетворяющие определенным условиям, а именно: для которых момент импульса равен целому кратному постоянной Планка $\hbar$:

$$p_{\text{ев}} r = m_e v r = n \hbar. \quad (1.6)$$

Число n называется *главным квантовым числом*. Находясь на одной из таких орбит, электрон энергию не излучает.

2. Излучение испускается или поглощается в виде кванта энергии $\hbar\omega$ при переходе электрона из одного состояния с энергией E_m в другое — обладающее энергией E_n , т. е.

$$\hbar\omega_{nm} = E_n - E_m. \quad (1.7)$$

Применим эти постулаты к атому водорода. Так как взаимодействие только кулоновское, мы имеем следующее уравнение для движения электрона с зарядом $z = -e$ в поле протона (водородного ядра) с зарядом $Z = e$:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}. \quad (1.8)$$

Подставив сюда скорость v из первого постулата Бора $v = n\hbar/(mr)$, получим

$$mr \left(\frac{n\hbar}{mr} \right)^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}, \quad (1.9)$$

откуда сразу находим радиус n -й боровской электронной орбиты

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} n^2 = \frac{\hbar}{mc} \frac{4\pi\epsilon_0\hbar c}{e^2} n^2 = \frac{\Lambda}{2\pi\alpha} n^2, \quad (1.10)$$

где $\Lambda = h/(mc)$ — так называемая *комптоновская длина волны* электрона, а $\alpha = e^2/(4\pi\epsilon_0\hbar c)$ — безразмерная константа, равная $1/137$ и называемая *постоянной тонкой структуры* (почему она получила такое название, мы увидим в дальнейшем).

Для первой водородной орбиты (самое нижнее энергетическое состояние электрона в атоме водорода, соответствующее $n = 1$), получаем

$$r_1 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} \approx 0,5 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,5 \text{ \AA}. \quad (1.11)$$

Эта величина (она называется «боровский радиус») очень хорошо совпадает с газокинетическим размером атома водорода, известным из молекулярной физики.

Полная энергия электрона равна сумме его кинетической энергии и потенциальной энергии взаимодействия с ядром:

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (1.12)$$

Но согласно (1.8) $mv^2/2 = e^2/(8\pi\epsilon_0 r)$, а значит, полная энергия равна $E = -e^2/(8\pi\epsilon_0 r)$, и, подставляя сюда выражение (1.10) для радиуса n -й орбиты, получаем

$$E_n = -\frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2} \frac{1}{n^2}. \quad (1.13)$$

Теперь мы можем воспользоваться вторым постулатом Бора для вычисления спектра, излучаемого возбужденным атомом водорода. При переходе атома из состояния n_1 в состояние n_2 испускается квант света энергии

$$\hbar\omega = -\frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (1.14)$$

Итак, частота излученного света и его обратная длина волны равны соответственно

$$\omega = \frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^3} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{4\pi(4\pi\epsilon_0)^2c\hbar^3} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right). \quad (1.15)$$

Мы видим, что на основании постулатов Бора легко объясняется экспериментально наблюдаемая сериальная структура спектров излучения водорода, и можем найти числовое значение постоянной Ридберга:

$$R = \frac{me^4}{4\pi(4\pi\epsilon_0)^2c\hbar^3} = \frac{1}{4\pi} \frac{mc}{\hbar} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \right)^2 = \frac{\alpha^2/2}{\Lambda} = 10973731,59 \text{ м}^{-1}. \quad (1.16)$$

Оно великолепно совпадает с экспериментально измеренным значением. В энергетических единицах постоянная Ридберга равна

$$\hat{R} = \frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2} = 13,605 \text{ эВ}, \quad (1.17)$$

что соответствует потенциалу ионизации атома водорода — переходу электрона с орбиты с $n_1 = 1$ в область непрерывного спектра, т. е. на орбиту с $n_2 = \infty$.

В атомной физике и оптике введена, как внесистемная, единица энергии — ридберг (**Ry**): $1 \text{ Ry} = 13,60 \text{ эВ}$, т. е. величина, практически равная энергии связи электрона в атоме водорода.

Применение Н. Бором квантовомеханических представлений к атому явилось началом эры квантовой физики. Теперь понятия каламбур, сказанный советским физиком П.Л. Капицей (1894–1984) в 1961 г. во время последнего посещения Н. Бором Москвы: *«Каждый школьник знает, что атом Бора — это не атом бора, а атом водорода»*.

Постулаты Бора были применены не только в случае атома водорода, но и для других атомов. В ряде сравнительно простых случаев, когда вычисления можно было довести до конца, согласование с экспериментальными данными оказалось превосходным.

Оценивая вклад Н. Бора в развитие современной физики, А. Эйнштейн в 1949 г. писал: *«Мне всегда казалось чу-*

дом, что этой колеблющейся и полной противоречий основы (экспериментальных результатов по спектроскопии) оказалось достаточно, чтобы позволить Бору — человеку с гениальной интуицией и тонким чутьем — найти главнейшие законы спектральных линий и электронных оболочек атомов, включая их значение для химии. Это кажется мне чудом и теперь. Это — наивысшая музыкальность в области мысли».

Вообще говоря, боровское квантование можно распространить не только на круговые орбиты. В общем случае оно имеет вид

$$\oint p \, dx = 2\pi \hbar n, \quad (1.18)$$

где интеграл взят по полному периоду классического движения частицы. В старой квантовой теории данное соотношение носит название *правило квантования Бора–Зоммерфельда*. (Немецкий физик-теоретик А. Зоммерфельд (1868–1951) распространил квантование Бора на эллиптические орбиты.)

Исходя из этого правила, можно выяснить общий характер распределения уровней в энергетическом спектре. Пусть ΔE есть расстояние между двумя соседними уровнями, т. е. уровнями с отличающимися на единицу квантовыми числами n . Поскольку ΔE мало (при больших n) по сравнению с самой энергией уровней, то

$$\Delta p = p_{n+1} - p_n \approx \frac{\partial p}{\partial E} \Delta E.$$

На основании соотношения (1.18) можно для n -й и $(n+1)$ -й орбиты записать

$$\oint (p_{n+1} - p_n) \, dx = 2\pi \hbar.$$

Итак, с учетом предыдущего соотношения, получаем

$$\Delta E \oint \frac{\partial p}{\partial E} \, dx = 2\pi \hbar. \quad (1.19)$$

Но для классического движения производная $\partial E / \partial p$ есть скорость частицы v , так что

$$\oint \frac{\partial p}{\partial E} \, dx = \oint \frac{dx}{v} = T. \quad (1.20)$$

Поэтому находим

$$\Delta E = \frac{2\pi}{T} \hbar = \hbar \omega. \quad (1.21)$$

Таким образом, расстояние между двумя соседними уровнями оказывается равным $\hbar \omega$. Для целого ряда соседних уровней (разность номеров n которых мала по сравнению с самими n) соответствующие частоты ω можно приближенно считать одинаковыми. В результате мы приходим к выводу, что в каждом

небольшом участке квазиклассической части спектра уровни расположены эквидистантно через одинаковые интервалы $\hbar\omega$. Такой результат, впрочем, можно было ожидать заранее, поскольку в квазиклассическом случае частоты, соответствующие переходам между различными уровнями энергии, должны быть целыми кратными классической частоты ω .

Для круговой орбиты условие (1.21) можно легко получить и из постулатов Бора:

$$pr = mvr = n\hbar, \quad \Delta p = \frac{\hbar}{r} \Delta n.$$

Поэтому, так как $\Delta n = 1$, то

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \Delta \frac{p^2}{2m} = \frac{p}{m} \Delta p = \frac{\hbar}{r} v = \hbar\omega_{\text{кл.}}$$

Новые взгляды на поведение микрообъектов получили свое подтверждение и в последующих опытах. Одним из весьма веских доказательств дискретности энергетических уровней атомов служат результаты экспериментов немецких физиков Дж. Франка (1882–1964) и Г. Герца (1887–1975) по возбуждению и ионизации атомов электронным ударом. Схема экспериментов Франка и Герца и качественный вид полученных ими результатов по возбуждению атомов электронами изображены на рис. 1.1. В пространстве между катодом К и первой сеткой С происходит ускорение электронов; в пространстве между второй сеткой С и анодом А они замедляются; в пространстве между двумя сетками СС электроны взаимодействуют с атомами, и те электроны, которые потеряли свою энергию, не могут попасть на анод лампы. Справа показана зависимость анодного тока I от приложенного ускоряющего напряжения V_c . Минимумы на этой кривой соответствуют энергии возбуждения атомных уровней.

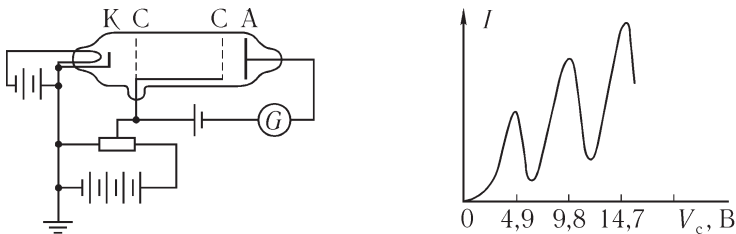


Рис. 1.1

Исходя из постулатов Бора, эксперименты Франка и Герца можно интерпретировать следующим образом. Пусть атом находится в самом низком стационарном состоянии. Если энергия частицы, налетающей на такой атом, очень мала, то ее может быть недостаточно, чтобы перевести атом в более высокое стационарное состояние. (Для атома водорода, например, минимальная

энергия, при которой он «возбуждается», составляет 10,15 эВ.) В этом случае возможно лишь упругое рассеяние налетающей частицы на атоме, подобное столкновению двух бильярдных шаров. Если же энергия налетающей частицы достаточно велика, то часть ее, равная разности энергий двух стационарных состояний, может быть поглощена атомом и потрачена на его «возбуждение». Такое столкновение будет уже неупругим, однако «неупругая» потеря энергии должна быть вполне определенной.

Интересно, что сами Франк и Герц этого не понимали и в своей статье даже не упомянули о теории Бора. Правильность объяснения Бора была признана ими лишь в 1917 г. после дополнительных экспериментов.

Квантовые условия Бора являются гениальной догадкой. И хотя планетарная теория атома Бора, конечно, не была серьезной теорией, однако ее успех стал для теоретиков мощным стимулом к развитию квантовой теории атома и созданию квантовой механики.

Глава 2

КОРПУСКУЛЯРНО-ВОЛНОВОЙ ДУАЛИЗМ МИКРОЧАСТИЦ. ФОТОЭФФЕКТ И ЭФФЕКТ КОМПТОНА

2.1. Корпускулы и волны

Еще со времен И. Ньютона и Х. Гюйгенса, т. е. со второй половины XVII в., представления физиков о природе света были противоречивы. Одни считали его потоком некоторых частиц — корпускул. Другие полагали, что свет представляет собой волновое явление. До начала XIX в. обе точки зрения отстаивались с переменным успехом. С помощью гипотезы о корпускулах легко было понять, почему световые лучи распространяются по прямым линиям, тогда как волновая теория позволяла объяснить явления интерференции, дифракции и поляризации света.

Важное событие произошло в 1819 г., когда французскому физiku О. Френелю (1788–1827) удалось естественным образом объяснить прямолинейность световых лучей как результат сложения большого числа волновых колебаний. Затем трудами того же Френеля, французского ученого Д. Араго (1786–1853), английского ученого Т. Юнга (1773–1829), а позднее и английского физика Дж. Максвелла (1831–1879) было убедительно показано, что свет представляет собой чисто волновое явление, подобное звуку или колебаниям волн на поверхности воды.

Если на пути света поставить экран с двумя отверстиями, то они будут играть роль двух вторичных источников световых колебаний, подобно двум камням, брошенным в воду. Свет от таких источников складывается или гасится, так что на некотором отдалении от них можно наблюдать интерференционную картину. При этом существенно, что невозможно сказать, какая часть волны прошла через одно отверстие, а какая — через другое.

Широко известно и явление дифракции света. Именно за счет дифракции свет, попадая на своем пути на маленькую пылинку, образует не четкую круглую тень, а «ореол» светящихся колец. С точки зрения волновой природы света легко объяснимы явления интерференции и дифракции света. Следует подчеркнуть, что волновые явления становятся ненаблюдаемыми, когда размеры используемых в эксперименте тел или приборов велики

по сравнению с длиной волны. В таком случае волновая оптика переходит в геометрическую.

С другой стороны, есть и обычные частицы, и никакие явления типа дифракции или интерференции для них невозможны. Частицы двигаются по определенным траекториям, для нахождения которых с помощью уравнений классической механики достаточно знать все действующие на них силы, а также задать их начальные положения и скорости. Если, например, поставить на пути частиц экран с двумя отверстиями, то большая их часть застрянет в экране, а те, что пройдут сквозь него, попадут на второй экран в местах, находящихся точно позади отверстий в первом. При этом всегда можно сказать, через какое отверстие прошла та или иная частица. Ее положение и скорость строго определены в любой момент времени.

Таковыми были представления физиков XIX века. Никакой неоднозначности! Частицы — это частицы, а свет — это волны.

2.2. Фотоэффект и его закономерности

Все «неприятности» начались в конце прошлого века, когда было экспериментально установлено, что при падении видимого света на поверхность металла из последней испускаются электроны. Это явление называли *фотоэффектом*. Впервые фотоэффект был обнаружен Герцем в 1887 г. при исследовании распространения электромагнитных волн от излучающего резонатора к приемнику. Он заметил, что проскакивание искры между шариками разрядника облегчается, если один из шариков осветить ультрафиолетовым светом. В 1888 г. русский физик А.Г. Столетов (1839–1896) исследовал фотоэффект более детально, фактически он независимо открыл это явление и обнаружил насыщение фототока. В том же году фотоэффект наблюдали немецкий физик В. Гальвакс (1859–1922) и итальянский физик А. Риги (1850–1921).

Начиная с 1899 г., подробные исследования данного явления проводились Ленардом. Именно он доказал, что при фотоэффекте из вещества освобождаются электроны, и установил замечательный факт: энергия такого вылетающего электрона совершенно не зависит от интенсивности падающего света и прямо пропорциональна его частоте.

Само по себе существование фотоэффекта неудивительно, поскольку известно, что свет — это электромагнитные волны; электроны под действием электрического поля световой волны ускоряются, а значит, могут вылетать из металла. Так как интенсивность света $I \propto |E|^2$ (E — амплитуда электромагнитной волны), то естественно ожидать, что чем больше интенсивность

света, тем больше и кинетическая энергия вылетающих электронов. Но эксперимент дал совершенно другой результат.

Схема установки для изучения фотоэффекта показана на рис. 2.1 а. При освещении поверхности одного из электродов в цепи появляется ток i , фиксируемый гальванометром G . Этот ток прямо пропорционален интенсивности света (рис. 2.1 б), что вполне согласуется с представлениями классической физики о взаимодействии электромагнитных волн с электронами. В то же

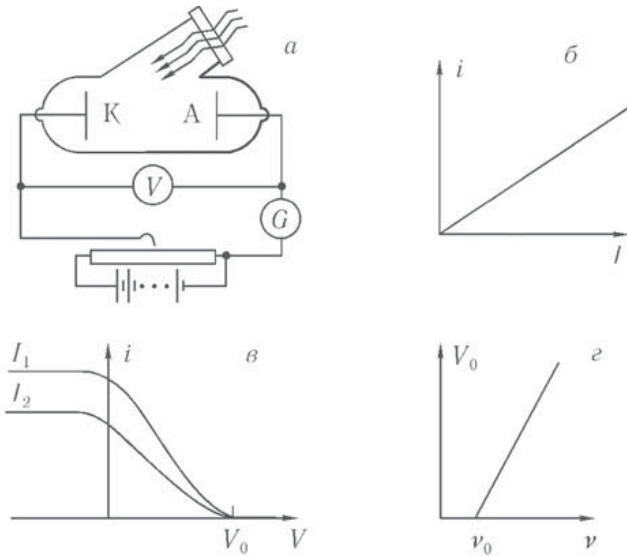


Рис. 2.1

время оказалось, что ток, независимо от интенсивности монохроматического света, прекращается при одном и том же задерживающем напряжении V_0 (рис. 2.1 в). Это значит, что максимальная кинетическая энергия электронов $T = eV_0$ зависит только от частоты света. На рис. 2.1 г показана зависимость задерживающего потенциала от частоты света. Как видно, энергия электронов пропорциональна не интенсивности, а частоте света. К тому же, эксперимент показал, что существует минимальная частота, ниже которой фотоэффект вообще невозможен.

В 1905 г. Эйнштейну удалось объяснить эти свойства фотоэффекта, введя предположение о том, что энергия в пучке монохроматического света состоит из порций, величина которых равна $h\nu$, где ν — частота света, а h — постоянная Планка, введенная в физику еще в 1900 г. в связи с проблемой излучения черного тела. Физическая размерность величины h равна *время × энергия = длина × импульс = момент импульса*. Такой размерностью обладает величина, называемая действием, и потому h называют *элементарным квантом действия*.

Итак, согласно Эйнштейну, электрон в металле, поглотив такую порцию энергии, приобретает энергию $E = h\nu \equiv \hbar\omega$ (постоянная $\hbar = h/2\pi$ очень часто используется наряду с обычной постоянной Планка h), и, если для вырывания его из металла нужно затратить энергию W (работа выхода), то кинетическая энергия вырванного электрона равна

$$E_k = E - W = h\nu - W. \quad (2.1)$$

Это и есть известное *уравнение Эйнштейна для фотоэффекта*, оно полностью чуждо классической физике. Фактически Эйнштейн «проквантовал» электромагнитное поле. Здесь следует подчеркнуть, что до 1905 г. никто не предполагал дискретности света. Планк для объяснения свойств теплового излучения квантовал только энергию излучающих осцилляторов вещества, а не поле излучения!

Дискретные порции света были позже названы *фотонами*, (это слово введено в физику в 1929 г. американским физиком-химиком Г. Льюисом) (1875–1946). Концепция фотона была впервые поставлена на прочный логический фундамент в 1927 г. английским физиком-теоретиком П. Дираком (1902–1984), который наряду с излучающим атомом проквантовал и поле излучения.

Рассмотрим вопрос о том, почему нельзя объяснить фотоэффект с классической точки зрения. Когда излучение «сталкивается» с электроном, колеблющимся внутри атома, оно передает ему свою энергию. Если электрическое поле колеблется с частотой, которая находится в резонансе с собственной частотой такого электрона, то последний будет поглощать энергию световой волны, пока не освободится из атома. Надо постараться объяснить фотоэлектрический эффект, предполагая свойства атома такими, что электрон будет сохранять полученную от света энергию и находиться в атоме до тех пор, пока не накопит ее до величины $h\nu$, после чего он покинет атом. Если бы атом обладал подобными свойствами, то для света с очень маленькой интенсивностью фотоэлектрический эффект не наблюдался бы в течение достаточно долгого времени, которое должно было пройти для накопления необходимого кванта энергии.

Соответствующие опыты проводились с металлическими пылинками и очень слабым светом. Согласно классическим представлениям в этих опытах потребовалось бы много часов для накопления энергии $h\nu$. Однако немедленно после освещения пылинок появлялось некоторое количество фотоэлектронов. Таким образом, конкретные попытки объяснить фотоэффект при помощи процессов непрерывного накопления энергии потерпели полную неудачу. Аналогичной была судьба и всех остальных попыток, которые когда-либо предпринимались. Волновая теория оказалась неспособной объяснить внезапную локализацию конечных порций энергии в одном электроном.

Вернемся к обсуждению свойств фотона. Из этих экспериментов следовало, что фотон несет квант энергии, т. е. что энергия электромагнитного поля квантуется, но естественно при этом задаться вопросом: что же такое фотон? Опираясь на знания, полученные из электродинамики, можно себе представить, что фотон — это пакет электромагнитного излучения частоты ν , распространяющийся в некотором направлении со скоростью света c . Но тогда возникает следующий вопрос: чему равен импульс фотона?

Общая связь между полной энергией частицы E , ее импульсом p и массой m известна, она определяется инвариантом — длиной четырехмерного вектора $\{E, \mathbf{p}\}$

$$E^2 = p^2 c^2 + (mc^2)^2. \quad (2.2)$$

Фотон всегда летит с предельной скоростью — скоростью света, и нет никакой системы координат, в которой он покоился бы. Значит, его масса равна нулю, и соответственно $E = pc$, что сразу следует из соотношения (2.2). Это — одно из центральных положений теории относительности. На каких экспериментальных фактах основано такое утверждение?

Если бы фотон имел массу, то прежде всего не был бы верен закон Кулона. Это видно из следующего простого рассуждения. Как показал японский физик-теоретик Х. Юкава (1907–1981), если бы переносчики электромагнитного взаимодействия — фотоны — имели конечную массу, то на расстоянии $a = \hbar/mc$ от заряда потенциал электрического поля был бы в e раз меньше, чем дает закон Кулона. Измерение правильности закона Кулона в лабораторных условиях показывает, что a по крайней мере больше $2 \cdot 10^7$ м.

Однако намного более точную оценку можно получить на основании того факта, что в галактиках наблюдаются магнито-гидродинамические волны в заряженной плазме. Волновые процессы в плазме переносят с собой периодически изменяющееся электромагнитное поле. Существование массы у фотона привело бы к «затуханию» длинноволновых колебаний. В галактиках магнито-гидродинамические процессы охватывают огромные расстояния, достигающие до десяти тысяч парсек (1 парсек = 3,26 светового года). Отсюда следует фантастическая оценка $a > 10^{20}$ м, достаточная для того, чтобы не сомневаться в правильности гипотезы о равенстве нулю массы фотона. Ведь если массу фотона выражать в электронвольтах, то она получается меньше 10^{-27} эВ.

Итак, из соотношения (2.2) следует, что импульс фотона

$$p = \frac{E}{c}. \quad (2.3)$$

Естественно возникает вопрос: что это за частица — фотон,

который обладает, как любая частица, определенной энергией и импульсом, но его масса равна нулю?

Такого рода вопросы на самом деле возникают из-за нашего желания приписать микромиру те понятия, с которыми мы сталкиваемся в обыденной жизни. Как мы не раз убедимся, в микромир нельзя перенести «по аналогии» механические понятия траектории, размера и т. д. Он подчиняется своим собственным законам. Все парадоксы квантовой механики, к изучению которой мы приступаем, начиная с фотона, возникают именно из-за таких аналогий. Лишь некоторые свойства фотона напоминают свойства частицы, он совсем не похож на те частицы, с которыми мы имели дело в механике (образно говоря, это совсем не шарик на веревочке).

Если ввести волновой вектор $\mathbf{k}$ ($|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$), то круговая частота

$$\omega = 2\pi\nu = 2\pi \frac{c}{\lambda} = ck, \quad (2.4)$$

и выражения для энергии и импульса фотона принимают симметричный вид

$$E = \hbar ck, \quad \mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}. \quad (2.5)$$

Итак, пусть квант света частоты ω взаимодействует с системой, обладающей энергией E и импульсом $\mathbf{p}$, в результате чего после взаимодействия характеристики фотона и системы становятся E' , ω' и $\mathbf{p}'$. Тогда законы сохранения энергии и импульса можно записать в очень простом виде

$$\hbar\omega + E = \hbar\omega' + E', \quad \hbar\mathbf{k} + \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}' + \mathbf{p}'. \quad (2.6)$$

Эти уравнения описывают три основных процесса: поглощение, испускание и рассеяние света. Они кажутся тривиальными. Однако следует четко себе представлять, что глубокий смысл квантовой теории света состоит не столько в том, что мы представляем себе свет как газ частиц с энергией $\hbar\omega$ и импульсом $\hbar\mathbf{k}$, а в том, что обмен энергией и импульсом между микросистемами и светом происходит путем *рождения* одних и *уничтожения* других квантов. Мы впервые встретились с ситуацией, когда частицы могут исчезать и появляться, т. е. число частиц даже в замкнутой системе может не сохраняться.

Рассмотрим в заключение особенности фотоэффекта на электронах в атоме. На микроскопическом уровне мы должны считать фотоэффект таким процессом, при котором вся энергия фотона передается электрону, а электрон затем выбрасывается за пределы атома с кинетической энергией

$$T_{\text{э}} = E_{\text{ф}} - I_{\text{ион}}, \quad (2.7)$$

где $I_{\text{ион}}$ — потенциал ионизации атома. Покажем, что этот процесс невозможен на свободном (не связанном с атомом) элек-

троне, т. е. когда $I_{\text{ион}} = 0$. Допустим обратное. Без ограничения общности будем считать, что вначале электрон покоится (так как всегда возможно перейти в систему координат, связанную с электроном). Тогда законы сохранения запишутся так:

$$\begin{aligned} E_{\phi} = T_{\varepsilon} &= \frac{mc^2}{\sqrt{1-\beta^2}} - mc^2 = mc^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 \right); \\ p_{\varepsilon} = p_{\phi} &= \frac{E_{\phi}}{c} = \frac{mv}{\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{m\beta c}{\sqrt{1-\beta^2}}. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Здесь $\beta = v/c$, т. е. скорость электрона в единицах скорости света. Из уравнений (2.8) следует, что

$$\frac{E_{\phi}}{mc^2} = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1; \quad \frac{E_{\phi}}{mc^2} = \frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}. \quad (2.9)$$

Или

$$\frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 \rightarrow \frac{1-\beta}{\sqrt{1-\beta^2}} = 1, \quad (1-\beta)^2 = 1-\beta^2. \quad (2.10)$$

Это значит, что $\beta = 0$, а это соответствует тривиальному решению $E_{\phi} = 0$, то есть случаю отсутствия фотона.

Таким образом, для фотоэффекта весьма существенна связь электрона с атомом, которому передается часть импульса. Другими словами, двухчастичный процесс, при котором имелось две частицы, а в результате взаимодействия получилась лишь одна, невозможен. В случае фотоэффекта из металла, где имеются «свободные» электроны, импульс на себя воспринимает весь кристалл.

2.3. Эффект Комптона

Все сказанное выше скептик может квалифицировать так: «Хорошо! Все это доказывает, что, действительно, электромагнитное излучение поглощается и испускается порциями $\hbar\omega$, но это вовсе не значит, что свет состоит из частиц — световых квантов, или фотонов». Чтобы окончательно отбросить подобные сомнения, обратимся к эксперименту, в котором наряду с энергией фотона отчетливо проявляется его импульс. А что, собственно, значит «проявляется импульс фотона»? И почему это нам так важно?

Дело в том, что наличие импульса у фотона означает, что его движение происходит по определенной траектории, так как импульс задает траекторию частицы.

Таковыми экспериментами явились опыты американского физика А. Комптона (1892–1962) в 1922 г. по изучению рассеяния рентгеновских лучей на веществе. Комптон измерял энергию

фотонов, рассеянных под разными углами по отношению к падающему пучку. Согласно волновой теории механизм рассеяния электромагнитного излучения состоит в раскачивании электронов полем падающей волны. Поэтому казалось естественным ожидать, что частота рассеянного излучения должна совпадать с частотой излучения падающего. Но эксперименты Комптона (как и дальнейшие эксперименты других физиков) показали, что в спектре рассеянных фотонов имеются две энергетические группы: энергия (частота) одних фотонов равна энергии падающих, т. е. происходит как бы упругое рассеяние, и, кроме того, имеются фотоны меньшей энергии — «неупруго» рассеянные фотоны, чья энергия зависит от угла рассеяния.

На рис. 2.2 *а* приведены схема установки для исследования эффекта Комптона (*б*), и спектры фотонов, рассеянных на различные углы относительно падающего пучка полученные

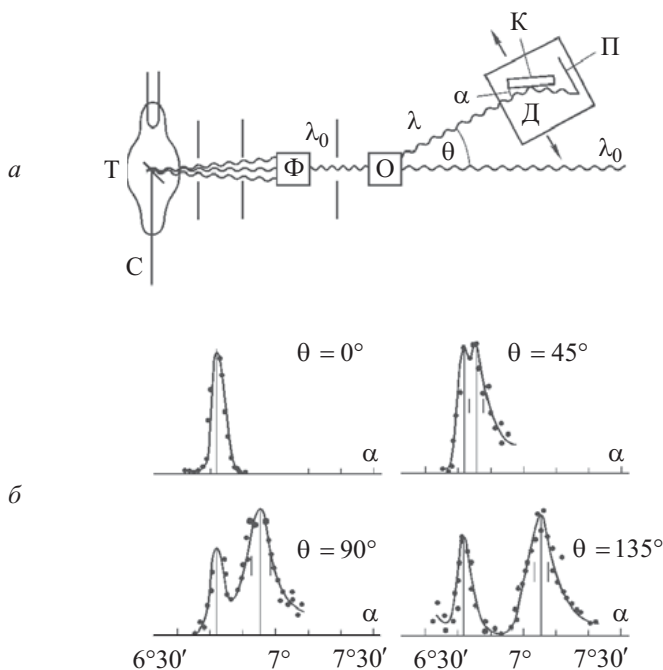


Рис. 2.2

А. Комптоном. Рентгеновское излучение, выходящее из молибденового анода трубки *Т* при бомбардировке электронами и имеющее непрерывный спектр, проходило через систему щелей и после фильтрации *Ф* становилось монохроматическим (характеристическое излучение — линия K_α). После рассеяния на углеродной мишени *С* на угол θ энергия фотона анализировалась в детекторе *Д* с помощью вращающегося монокристалла *К*. При

этом оказалось (как это качественно видно из рис. 2.2 б), что величина изменения длины волны рассеянного излучения $\Delta\lambda$ возрастает с увеличением угла рассеяния θ так, что $\Delta\lambda \propto (1 - \cos \theta)$ и не зависит от вещества рассеивателя.

Результаты экспериментов Комптона, совершенно необъяснимые с позиций классических волновых представлений, становятся понятными, если считать, что излучение имеет чисто корпускулярную природу: каждый электрон рассеивает «целый» фотон, то есть здесь следует рассмотреть соударения фотона с электроном, подобно двум шарам в механике. Однако при этом нельзя забывать, что фотон движется со скоростью света и что в результате столкновения электрон может стать релятивистским.

Итак, пусть ω и $\mathbf{p}$ — частота и импульс падающего фотона, ω' и $\mathbf{p}'$ — частота и импульс фотона, рассеянного на угол θ , а электрон вещества, с которым провзаимодействовал фотон, имеет энергию E_e , импульс $\mathbf{p}_e$. Законы сохранения легко написать, исходя из общих уравнений (2.6):

$$\hbar\omega + mc^2 - \hbar\omega' = E_e, \quad \mathbf{p} - \mathbf{p}' = \mathbf{p}_e. \quad (2.11)$$

Вычтем квадраты этих выражений, разделив первое на c и используя (2.2):

$$\frac{1}{c^2}(\hbar\omega + mc^2 - \hbar\omega')^2 - (\mathbf{p} - \mathbf{p}')^2 = \frac{E_e^2}{c^2} - p_e^2 = m^2 c^2. \quad (2.12)$$

Так как $\mathbf{p}\mathbf{p}' = |p||p'|\cos\theta$ и $\hbar\omega/c = p$, $\hbar\omega'/c = p'$, то

$$\left(\frac{\hbar\omega}{c}\right)^2 + \left(\frac{\hbar\omega'}{c}\right)^2 + \frac{1}{c^2}(mc^2)^2 + \frac{2}{c^2}(mc^2\hbar\omega - mc^2\hbar\omega' - \hbar\omega\hbar\omega') - p^2 - p'^2 + 2pp'\cos\theta = m^2 c^2. \quad (2.13)$$

После сокращения одинаковых членов с обеих сторон этого равенства получаем

$$\hbar\omega'(mc^2 + \hbar\omega) = mc^2\hbar\omega + c^2\frac{\hbar\omega}{c}\frac{\hbar\omega'}{c}\cos\theta, \quad (2.14)$$

т. е.

$$\omega'(mc^2 + \hbar\omega - \hbar\omega\cos\theta) = mc^2\omega, \quad (2.15)$$

или

$$\omega' = \omega \left[1 + \frac{\hbar\omega}{mc^2} (1 - \cos\theta) \right]^{-1}. \quad (2.16)$$

Итак, мы нашли выражение для частоты рассеянного фотона в зависимости от угла рассеяния. Отсюда, в частности, следует, что для фотонов большой энергии, таких что $\hbar\omega \gg mc^2$, и при рассеянии на угол $\theta = \pi \equiv 180^\circ$ (обратное рассеяние), когда

$\cos \theta = -1$, энергия рассеянного фотона равна половине энергии покоя электрона

$$\hbar\omega' \approx \frac{mc^2}{2} = 0,255 \text{ МэВ}. \quad (2.17)$$

Это минимально возможная энергия рассеянного фотона в рассматриваемом случае.

Соотношение (2.16) можно переписать для длин волн падающего и рассеянного квантов $\lambda = 2\pi c/\omega$ и $\lambda' = 2\pi c/\omega'$:

$$\frac{2\pi c}{\lambda'} = \frac{2\pi c}{\lambda [1 + 2\pi\hbar/(mc\lambda)(1 - \cos \theta)]}, \quad (2.18)$$

т. е.

$$\lambda' = \lambda + \frac{2\pi\hbar}{mc} (1 - \cos \theta) = \lambda + \Lambda (1 - \cos \theta). \quad (2.19)$$

Величина $\Lambda = h/(mc) = 2 \cdot 10^{-10}$ см называется *комптоновской длиной волны электрона*. Эта величина определяет масштаб изменения длины волны фотона при рассеянии:

$$\lambda - \lambda' = \Delta\lambda = \Lambda (1 - \cos \theta). \quad (2.20)$$

Из уравнения (2.16) следует, что, если $\hbar\omega/(mc^2) \ll 1$, то изменение частоты мало, т. е. чтобы наблюдать изменение частоты рассеянного фотона, надо работать с жесткими фотонами. Сам Комптон наблюдал это явление с рентгеновскими лучами, и результаты его опытов прекрасно согласуются с приведенными формулами. Эксперимент проводился на углероде (графите). В углероде есть и слабо связанные (внешние) электроны, на которых комптоновское рассеяние идет, как на свободных, и сильно связанные (внутренние), наличие которых приводит к рассеянию фотонов на атоме как целом, в результате чего в спектре рассеяния наблюдается несмещенная компонента. Наличие смещенной по энергии и несмещенной компонент отчетливо видно в приведенных на рис. 2.2 б результатах эксперимента.

В чем же заключается значение комптон-эффекта? В рамках принятого в XIX в. представления о чисто волновой природе электромагнитного излучения объяснить комптоновское рассеяние невозможно. С «классической» точки зрения электромагнитная волна должна воздействовать сразу на все электроны мишени. При этом доля энергии и импульса волны, передаваемая одному электрону, должна быть ничтожно малой. В комптоновском рассеянии, напротив, энергия и импульс передаются отдельному электрону, причем во вполне заметных количествах. Эксперимент показывает, что законы сохранения энергии и импульса выполняются не для волны «в целом», а в одиночном, так сказать, «элементарном» акте рассеяния, именно так, как это предписывает теория «бильярдных шаров»: следы электронов

отдачи, возникающих при рассеянии фотонов, отчетливо видны на фотографиях, сделанных с помощью камеры Вильсона еще в 20-х годах.

Не менее существенный вывод из эффекта Комптона состоит в том, что фотон не поддается расщеплению: фотон с частотой ω всегда имеет энергию $\hbar\omega$ и импульс $\hbar\omega/c$. Этот момент следует обсудить более подробно.

Итак, можно ли фотон с частотой ω расщепить на две части так, чтобы сумма их энергий была $\hbar\omega$, но частота каждой из них оставалась равной ω ? Поясним нашу задачу. Соотношение $p = E/c$ может быть получено в рамках классической теории. Но тогда позволительно сказать, что фотон есть просто волновой пакет или, иначе, цуг волн излучения.

Примем пока эту точку зрения. Получить классический цуг волн электромагнитного излучения легко: будем включать и выключать радиопередатчик на какое-то время τ . Попробуем сравнить реально существующий объект (фотон) с цугом электромагнитных волн, точно следующим законам классической электродинамики. Будем изучать наш объект — цуг волн — с помощью фотоэлемента, на который подается задерживающий потенциал V , а W — работа выхода (схема вакуумного фотоэлемента с задерживающим потенциалом изображена на рис. 2.3).

Фотоэлемент «срабатывает», если энергия пакета

$$\hbar\omega > E_{\min} = eV + W. \quad (2.21)$$

Выберем задерживающий потенциал таким, чтобы выполнялось неравенство $E_{\min} > (2/3)\hbar\omega$. В этом случае фотоэлемент работает, только если вся энергия цуга передается электрону, а если

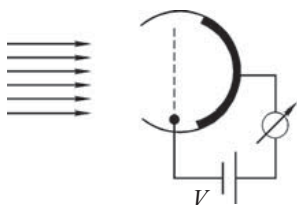


Рис. 2.3

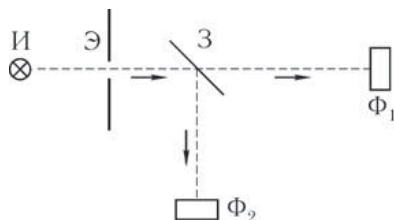


Рис. 2.4

лишь половина — он не срабатывает. Проведем теперь следующий эксперимент: расщепим свет от источника пополам с помощью полупрозрачного зеркала, как это обычно делается в оптике (рис. 2.4).

Что же произойдет при падении одного цуга на зеркало? Разделится ли он пополам (иными словами, расщепится ли фотон на два)? По классической модели цуг волн должен расщепиться на двое, и ни один из фотоэлементов не сработает. Опыт полностью

отвергает эту интерпретацию: без зеркала второй фотоэлемент срабатывает, поскольку $\hbar\omega > E_{\min}$, а при наличии полупрозрачного зеркала он тоже срабатывает, но вдвое реже (такая же скорость счета и первого фотоэлемента). Все дело в том, что энергия как прошедшего, так и падающего света существует только в виде порций-квантов $\hbar\omega$.

Проведем еще один мысленный эксперимент — будем измерять зависимость скорости счета фотоэлемента от расстояния до источника. Мы знаем, что возбужденные атомы излучают свет. Если атом подобен обычной антенне, то он должен испускать свет в виде цуга сферических волн, а интенсивность испущенного света $\propto 1/r^2$. При классическом подходе это означает, что энергия, переносимая одиночным цугом волн через единичную поверхность на расстоянии r , пропорциональна $1/r^2$. Иными словами, при больших расстояниях от фотоэлемента до источника энергия может быть как угодно мала, и следовательно, наш фотоэлемент на больших расстояниях перестанет срабатывать. Но этого не происходит! Астрономы прекрасно регистрируют одиночные фотоны от далеких звезд. Подобный эксперимент легко осуществить и в лабораторных условиях, регистрация одиночных фотонов сейчас — достаточно рутинный опыт. Срабатывание фотоэлемента означает, что вся энергия волны внезапно сконцентрировалась на фотоэлементе. Каким образом такое возможно? Чтобы, например, энергия с «дальнего конца» сферы распространяющейся волны от далекой звезды дошла до фотоэлемента, требуется значительное время, иначе нарушается принцип, по которому никакой сигнал не может распространяться со скоростью, большей скорости света.

В чем же ошибочность нашего рассмотрения? Мы молчаливо предположили, что плотность энергии электромагнитной волны пропорциональна Ω — квадрату амплитуды ее электрического поля E^2 . Сам собой напрашивается вывод о том, что E^2 волны — это не энергия, а вероятность обнаружения квантов света. Перенос энергии от атома к фотоэлементу управляется вероятностными законами. Как и в предыдущих экспериментах, излучение распространяется только в виде квантов, а то, что мы называли при классическом описании плотностью энергии, есть не что иное, как вероятность попадания кванта в данный элемент объема. Идею о том, что квадрат амплитуды оптической волны в каком-то месте можно интерпретировать как плотность вероятности появления в этом месте фотона, впервые высказал Эйнштейн.

Обратимся теперь к эксперименту другого типа, также связанному с проблемой «расщепления» фотона. Рассмотрим дифракцию волны на двух щелях (рис. 2.5).

Пусть ширина щелей мала по сравнению с длиной волны $\lambda = 2\pi c/\omega$, расстояние между ними $2a \sim \lambda$, но расстояние до экрана $d \gg a$. Распределение интенсивности будем измерять фотоэлементом. Вырождение для полной амплитуды от обеих щелей, если от одной она равна A_0 , по классической электромагнитной теории имеет вид

$$A = 2A_0 \cos \left(\frac{2\pi a}{\lambda} \sin \theta \right), \quad (2.22)$$

а для интенсивности

$$I(r, \theta) = 4A_0^2 \cos^2 \left(\frac{2\pi a}{\lambda} \sin \theta \right). \quad (2.23)$$

Мы показали, что фотон не может быть «расщеплен». Казалось бы, выражение (2.23) неверно,

поскольку фотон может пройти либо через одну щель, либо через другую, но тогда не будет интерференции, и интенсивность должна быть равна просто $2A_0^2$. Однако результаты опыта полностью противоречат последнему утверждению. Нет ни малейших указаний на то, что дифракционная картина при сколь угодно малой интенсивности источника света изменяется.

В результате мы опять стоим перед следующим вопросом: когда срабатывает фотоэлемент, регистрирующий отдельный фотон, можно ли сказать, через какую щель он прошел? Ответ оказывается однозначным. Так как мы наблюдаем интерференционную картину, то фотон прошел как волна через обе щели одновременно. Таким образом, вопрос о том, где прошел фотон, попав на систему из двух щелей, просто бессмыслен. Но тогда возникает парадокс: если фотон — частица, и в то же время — волна, у него есть импульс, но нет траектории.

Подытожим рассмотренные экспериментальные факты.

1. Почти монохроматическое излучение с частотой ω , испускаемое источником света, можно представить себе состоящим из «пакетов излучения», которые мы называем фотонами.

2. Распространение фотонов в пространстве правильно описывается классическими уравнениями Максвелла, при этом каждый фотон считается классическим цугом волн, определенным двумя векторными полями $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ и $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$.

3. Неправильно интерпретировать сумму квадратов амплитуд $\mathbf{E}$ и $\mathbf{B}$ как плотность энергии в пространстве, в котором движется фотон; вместо этого каждую величину, квадратично зависящую от амплитуды волны, следует интерпретировать как величину, пропорциональную вероятности какого-либо процесса. Скажем, $\int_V (E^2 + B^2) dV$ не равен энергии, вносимой фотоном в эту

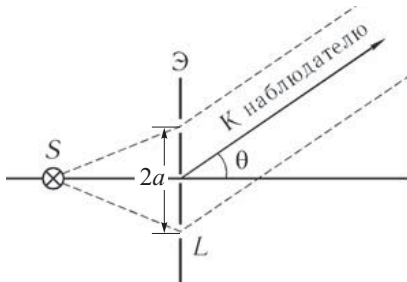


Рис. 2.5

область, а пропорционален вероятности обнаружить фотон в этой области.

4. Энергия, переданная в каком-либо месте пространства фотоном, всегда равна $\hbar\omega$. Тем самым

$$\int_V (E^2 + B^2) dV = N \cdot \hbar\omega \cdot W, \quad (2.24)$$

где W — вероятность нахождения фотона в данной области, а N — число фотонов.

2.4. Корпускулярно-волновой дуализм электромагнитного излучения

Итак, мы пришли к выводам о корпускулярных свойствах света (и вообще электромагнитного излучения). Означает ли это отказ от волновой теории света? Разумеется, нет. Мы показали только, что на самом деле природа электромагнитного излучения значительно богаче, чем просто волновая или просто корпускулярная картина. Мы пришли, в частности, к совершенно новому выводу о том, что величины, квадратично зависящие от амплитуд электромагнитного поля, должны интерпретироваться как вероятности. Введенная нами порция (квант) света, или фотон — странный, необычный объект, проявляющий, с одной стороны, свойства частицы, ибо он обладает определенной энергией и импульсом, а, с другой стороны, — волны с присущими ей интерференционными свойствами. Но не надо думать, что свет проявляет «свободу воли»: ведет себя как хочет. Современная наука позволяет точно предсказать, в каком эксперименте проявляются корпускулярные свойства света, а в каком — волновые. Грубо говоря, при больших длинах волн (радиоволны, видимый свет) на первый план выступают явления интерференции и дифракции, связанные с волновой природой излучения. Чем больше частота излучения, тем заметнее становятся явления, в которых электромагнитное излучение ведет себя не как набор волн, а как поток квантов — частиц, обладающих энергией $\hbar\omega$ и импульсом $\hbar\omega/c$. С точки зрения классических представлений корпускулярные и волновые свойства исключают друг друга. Но это говорит лишь о том, что классические представления нуждаются в пересмотре. Однако прежде, чем приступить к изложению основ новой, квантовой теории, позволительно спросить: «А как обстоит дело с обычными частицами (электронами, протонами и т. д.)? Не обнаруживают ли они наряду со своими корпускулярными свойствами еще и волновые?» Оказывается, что да, как мы увидим это в следующей главе.

Задачи

1. Уединенный цинковый шарик облучается ультрафиолетовым светом с длиной волны $\lambda = 250$ нм. До какого максимального потенциала зарядится шарик? Работа выхода электрона для цинка $W = 3,74$ эВ.

Решение. Выбитые электроны не должны уходить на ∞ , т. е. $eV_{\max} = E_{\text{кин}} = hc/\lambda - W$; следовательно, $V_{\max} = (hc/\lambda - W)/e = 1,22$ В.

2. Найти импульс фотона видимого света ($\lambda = 500$ нм) и сравнить его с импульсом молекулы водорода при комнатной температуре. При какой длине волны импульс фотона равен импульсу молекулы водорода при этой температуре? Масса молекулы водорода $M = 2,35 \cdot 10^{-24}$ г.

Решение. Импульс фотона $p = h\nu/c = h/\lambda \approx 1,3 \cdot 10^{-27}$ кг·м/с. Импульс молекулы водорода $p \approx \sqrt{3kTm} \approx 5,4 \cdot 10^{-24}$ кг·м/с. Импульсы будут равны при длине волны фотона $\lambda = h/\sqrt{3kTm} = 0,12$ нм.

3. Электромагнитная волна с круговой частотой $\Omega = 2 \cdot 10^{16}$ с⁻¹ промодулирована синусоидально по амплитуде с круговой частотой $\omega = 2 \cdot 10^{15}$ с⁻¹. Найти энергию E фотоэлектронов, выбиваемых этой волной из атомов с энергией ионизации $I_i = 13,5$ эВ.

Решение. Как известно из курса электричества, такая волна является суперпозицией синусоидальных волн с частотами Ω и $\Omega \pm \omega$. Энергии соответствующих фотонов равны $\hbar\Omega = 13,2$ эВ, $\hbar(\Omega - \omega) = 11,9$ эВ и $\hbar(\Omega + \omega) = 14,5$ эВ. А так как по условию энергия ионизации равна 13,5 эВ, то фотоэлектроны могут выбиваться только фотонами с энергией $\hbar(\Omega + \omega) = 14,5$ эВ. Следовательно, энергия фотоэлектронов равна $E = \hbar(\Omega + \omega) - I_i = 1$ эВ.

4. Фотоны с длиной волны $\lambda = 0,14$ нм испытывают комптоновское рассеяние на угол $\theta = 60^\circ$ к первоначальному направлению. Рассеянные фотоны попадают в рентгеновский спектрограф, работающий по методу интерференционного отражения, разработанному английским физиком Л. Брэггом (1890–1971) и русским кристаллографом В. Вульфом (1863–1925) (условие Брэгга–Вульфа). При какой минимальной толщине кристаллической пластинки спектрографа можно обнаружить изменение длины волны рассеянного излучения (комптоновское смещение) в первом порядке, если постоянная кристаллической решетки $d = 0,1$ нм?

Решение. Разрешающая способность R спектрографа должна быть больше, чем $\lambda/\Delta\lambda = (\lambda/\Lambda)(1 - \cos\theta)^{-1} = \lambda/(2\Lambda \sin^2 \theta/2)$, где Λ — комптоновская длина волны. Величину R можно оценить по формуле $R = mN$, где m — порядок интерференции (в нашем случае $m = 1$), N — число интерферирующих лучей, равное b/d , b — толщина кристаллической пластинки. Следовательно, $N \geq \lambda/(2\Lambda \sin^2 \theta/2)$, т. е. $b \geq \lambda m_e c d / (2h \sin^2 \theta/2) = 11,4$ нм.

5. Фотон с энергией $E_\gamma = 2m_e c^2$ (m_e — масса электрона) при рассеянии на покоящемся электроне теряет половину своей энергии. Найти угол разлета α между рассеянным фотоном и электроном отдачи.

Решение. В рассматриваемом случае полная энергия фотона и электрона до столкновения равна $E_\gamma + m_e c^2 = 3m_e c^2$, а после него $-\sqrt{p^2 c^2 + m_e^2 c^4} + E_\gamma/2 = \sqrt{p^2 c^2 + m_e^2 c^4} + m_e c^2$, где p — импульс фотона отдачи. Величина этого импульса определяется из закона сохранения энергии: $3m_e c^2 = \sqrt{p^2 c^2 + m_e^2 c^4} + m_e c^2$. Отсюда следует, что $p = \sqrt{3} m_e c$. А поскольку импульсы падающего и рассеянного фотонов равны $2m_e c$ и $m_e c$ соответственно, то отношение импульсов падающего фотона, электрона отдачи и рассеянного фотона составляет $2 : \sqrt{3} : 1$, что соответствует углу разлета, равному 90° .

Глава 3

ВОЛНЫ ДЕ БРОЙЛЯ. СООТНОШЕНИЯ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЕЙ

3.1. Волны де Бройля

В 1923 г. французский физик Луи де Бройль (1892–1987) опубликовал работу, посвященную исследованиям квантовой теории, которая начиналась словами: «История оптических теорий показывает, что научные взгляды долгое время колебались между механической и волновой концепцией света, однако эти две точки зрения, вероятно, менее противоречат одна другой, чем думали ранее». Рассуждения де Бройля были очень просты и крайне революционны одновременно. Весь опыт предшествующих поколений ученых показал, что свет представляет собой электромагнитную волну, но в ряде случаев он ведет себя как поток частиц — квантов с определенной энергией и импульсом. Квант света отличается от других частиц, скажем, от электронов, лишь тем, что его масса равна нулю. Вряд ли такое различие можно считать принципиальным.

В результате де Бройлем было выдвинуто чрезвычайно смелое утверждение, которое можно сформулировать в нескольких словах: «Известно, что фотон не только волна, но и частица. Почему же электрону, который является частицей, да и вообще любой частице, не быть также волной?». Таким образом, электрону должна соответствовать некоторая волна, характеризующаяся частотой колебаний и длиной волны λ . Поэтому де Бройль связал с движением всякой свободной частицы энергии E и импульса p плоскую волну

$$\psi(x, t) = C e^{i(kx - \omega t)}, \quad (3.1)$$

причем ее частота ω и волновое число k связаны с энергией и импульсом рассматриваемой частицы соотношениями, аналогичными тем, которые имеют место для световой волны, а именно:

$$E = \hbar \omega, \quad p = \hbar k. \quad (3.2)$$

Соотношения (3.2), выражающие по сути дела связь между волновыми и корпускулярными свойствами свободно движущейся частицы, одинаковы в релятивистской и нерелятивистской теориях. При этом под E в релятивистской теории понимается полная энергия, а в нерелятивистской — обычно только кинетическая

энергия частицы (последнее объясняется тем, что в нерелятивистской механике энергия определена с точностью до аддитивной постоянной). Таким образом, плоская волна для свободной частицы может быть записана в виде

$$\psi = Ce^{(i/\hbar)(\mathbf{p}\mathbf{r}-Et)}, \quad (3.3)$$

и такую волну мы будем называть *волной де Бройля*.

Соотношения де Бройля (3.2) представляют особенный интерес в трех отношениях. Во-первых, они как бы «узаконивают» корпускулярно-волновой дуализм, так как всякому телу, движущемуся с импульсом p , ставится в соответствие плоская волна длиной

$$\lambda = \frac{h}{p}. \quad (3.4)$$

Во-вторых, из этих соотношений видно, в каких явлениях волновые свойства существенны, а в каких нет. Для большинства макроскопических объектов импульс, как правило, очень велик по сравнению с h/λ , а длина волны де Бройля мала — много меньше размеров самого тела. Так, например, длина волны де Бройля стальной дробинки диаметра 1 мм (масса порядка 0,005 г), летящей со скоростью 100 м/с, составляет $\lambda \sim 10^{-25}$ мм (!). Естественно, что здесь волновые свойства становятся незаметными. В-третьих, соотношение (3.4) позволяет дать наглядную интерпретацию условия Бора для нахождения электронных орбит в атоме $rp = n\hbar$. Это условие эквивалентно требованию, чтобы на длине n -й орбиты уложилось ровно n длин волн де Бройля. Действительно, длина n -й орбиты равна $2\pi r$. Приравнявая ее величине $n\lambda$, находим

$$2\pi r = n\lambda = n \frac{h}{p}, \quad (3.5)$$

т. е. получаем условие квантования Бора (1.6).

Что представляют собой волны де Бройля, каков их физический смысл — об этом несколько позже. А пока отметим, что предполагая существование волновых свойств у материальных частиц, де Бройль исходил, в частности, из следующих соображений. Еще в двадцатых годах XIX столетия ирландский физик и математик У. Гамильтон (1805–1865) обратил внимание на замечательную аналогию между геометрической оптикой и механикой: основные законы этих двух различных областей физики можно представить в математически тождественной форме. Например, рассмотрение движения материальной частицы в поле сил, описываемых потенциалом $V(x, y, z)$, можно заменить рассмотрением распространения световых лучей в оптически неоднородной среде с выбранным соответствующим образом показателем преломления $n(x, y, z)$, и наоборот. В то же время хорошо известно, что геометрическая оптика не может объяснить

всех свойств света: для объяснения интерференции и дифракции следует пользоваться волновой оптикой, которая только в пределе очень коротких длин волн переходит в геометрическую. С другой стороны, известно, что и ньютонова механика имеет ограниченную применимость: она, например, не может объяснить существование дискретных уровней электронов в атоме и т. п. Идея де Бройля состояла в том, что необходимо расширить аналогию между механикой и оптикой, сопоставив при этом волновой оптике волновую механику.

До сих пор мы говорили о волнах де Бройля в чисто теоретическом аспекте. Не менее важным оказался тот факт, что гипотеза о наличии волновых свойств у электрона и других частиц, высказанная сперва чисто умозрительно, может быть проверена на опыте. Первыми доказательствами наличия волновых свойств у электрона были эксперименты по рассеянию электронов на кристаллах американских физиков Л. Джермера (1896–1971) и К. Дэвиссона (1881–1958) и, независимо, английского физика Дж.П. Томсона (1892–1975). Обе работы появились в 1927 г. в одном и том же выпуске журнала *Nature*.

На самом деле эти опыты имели интересную предысторию. Интерференционные явления при прохождении электронов через кристалл никеля наблюдались еще до опубликования работы де Бройля. В 1921–1923 гг. американские физики Дэвиссон и Кунсман исследовали рассеяние электронов в тонких металлических пленках. Стекланный аппарат, использовавшийся в их эксперименте, однажды лопнул, и находившаяся в нем никелевая пластинка окислилась. Чтобы снять слой окиси никеля, ее прокалили в вакууме. Во время этой операции в пластинке появилось несколько крупных монокристаллов никеля. Когда ее снова поставили на пути пучка электронов, то на кривой, показывавшей зависимость интенсивности от угла рассеяния, появились характерные интерференционные максимумы и минимумы. Понять такую картину было тогда невозможно. И только в 1925 г. немецкие физики М. Борн (1882–1970) и Дж. Франк (1882–1964) объяснили ее как результат интерференции волн де Бройля.

Последующие эксперименты ставились уже не вслепую, а с ясной целью — подтвердить существование волновых свойств у электрона. Результаты экспериментов Дэвиссона и Джермера показаны на рис. 3.1. Пучок электронов заданной скорости (энергия около 50 эВ) направлялся на од-

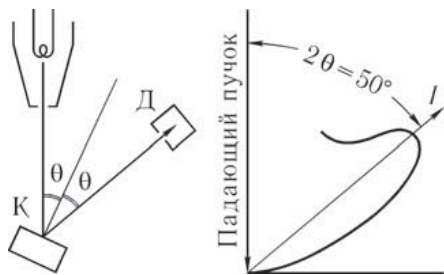


Рис. 3.1

ну из граней кристалла никеля, атомы которого образуют периодическую структуру, подобную дифракционной решетке. Максимум отражения соответствовал условию Брэгга–Вульфа $d \sin \theta = n\lambda$.

В опытах Дж.П. Томсона было показано, что пучок электронов, прошедших через тонкую металлическую пленку и попавших потом на фотопластинку, демонстрирует типичную интерференционную картину, состоящую из набора концентрических кругов. Картина поразительно напоминала дифракцию рентгеновских лучей, пропущенных через такую же пленку, однако ее можно было разрушить, поместив всю установку в магнитное поле. Последнее действовало на заряженные электроны, отклоняя их в сторону. В случае незаряженных рентгеновских лучей магнитное поле, разумеется, ничего не меняет.

Интерференционные и дифракционные явления были обнаружены позднее не только для электронов, но и для других частиц — протонов, нейтронов, α -частиц и т. д. Стало ясно, что корпускулярно-волновой дуализм является общим свойством всех микроскопических объектов. Развилась новая отрасль — электронная оптика, занимающаяся созданием, исследованием и использованием в практических целях электронных пучков.

Современная экспериментальная техника позволяет «напрямую увидеть» электронные волны. На рис. 3.2 приведена фотография электронных волн на поверхности кристалла меди (длина волны электрона равна $15 \text{ \AA}$). На ней имеется два дефекта

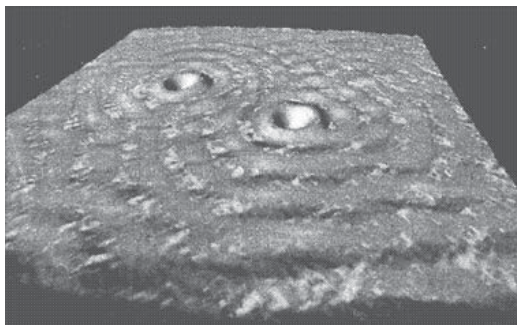


Рис. 3.2

структуры, и с помощью туннельного микроскопа, который фактически измеряет распределение плотности электронов по поверхности, видна образующаяся интерференционная картина — стоячие электронные волны, точно такие же, как на поверхности воды.

Какова же связь волны де Бройля с механическими законами движения частицы? Вычислим фазовую и групповую скорости

волн де Бройля для нерелятивистской частицы массы m :

$$\begin{aligned} v_{\Phi} &= \frac{\omega}{k} = \frac{E}{p} = \frac{p^2}{2mp} = \frac{\hbar k}{2m} = \frac{v}{2}, \\ v_{\Gamma} &= \frac{d\omega}{dk} = \frac{d}{dk} \left(\frac{\hbar k^2}{2m} \right) = \frac{\hbar k}{m} = \frac{p}{m} = v. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Итак, групповая скорость просто равна механической скорости частицы, в то время как фазовая скорость равна лишь половине механической. Покажем, что для релятивистского случая получается аналогичный результат:

$$\begin{aligned} v_{\Phi} &= \frac{\omega}{k} = \frac{E}{p} = \frac{\gamma m c^2}{\gamma m \beta c} = \frac{c^2}{v} > c, \\ v_{\Gamma} &= \frac{d\omega}{dk} = \frac{dE}{dp} = \frac{d}{dp} \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} = \\ &= \frac{pc^2}{\sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}} = \frac{pc^2}{E} = \frac{mv c^2}{m c^2} = v. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Получившееся различие в выражениях для фазовой скорости волн де Бройля в релятивистском и нерелятивистском случаях легко понять, если вспомнить, что в нерелятивистской механике энергия всегда определена с точностью до аддитивной постоянной. К тому же следует иметь в виду, что величина фазовой скорости волн де Бройля непосредственного физического смысла не имеет.

Волновые свойства частицы ярко проявляются тогда, когда их длина волны де Бройля порядка размеров системы, т. е. именно в таких случаях механическое описание электрона неправомерно. Это и есть критерий квантовости. Для наглядности оценим длину волны де Бройля частиц в некоторых случаях:

1. Электрон в атоме водорода: $E \sim 10 \text{ эВ}$, размер атома $\sim 10^{-8} \text{ см}$,

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} = \frac{6 \cdot 10^{-27}}{\sqrt{2 \cdot 10^{-27} \cdot 10 \cdot 1,6 \cdot 10^{-12}}} \approx 4 \cdot 10^{-8} \text{ см};$$

длина волны электрона оказалась порядка размера системы (атома водорода), а это значит, что рассмотрение поведения электрона в атомах должно вестись на квантовом языке.

2. Электрон в миниатюрной радиолампе размером $a \sim 5 \text{ мм}$ (напряжение на лампе порядка $V = 100 \text{ В}$):

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}} = \frac{6 \cdot 10^{-27}}{\sqrt{2 \cdot 10^{-27} \cdot 100 \cdot 1,6 \cdot 10^{-12}}} \approx 10^{-8} \text{ см} \ll a,$$

то есть поведение электрона в радиолампе (даже миниатюрной) чисто классическое.

3. Жидкий гелий: при нормальном давлении температура кипения жидкого гелия $T = 4,2$ К, кинетическая энергия атомов гелия определяется его температурой: $E \approx kT = 4 \cdot 10^{-4}$ эВ, $m \approx 10^{-23}$ г, плотность $\rho = 0,15$ г/см³; концентрация частиц в единице объема $n = \rho/m$, а среднее расстояние между атомами (характерный размер системы)

$$r = \frac{1}{\sqrt[3]{n}} = \left(\frac{\rho}{m}\right)^{-1/3} = \left(\frac{0,15}{10^{-23}}\right)^{-1/3} \approx 4 \cdot 10^{-8} \text{ см};$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} = \frac{6 \cdot 10^{-27}}{\sqrt{2 \cdot 10^{-23} \cdot 4 \cdot 10^{-4} \cdot 1,6 \cdot 10^{-12}}} \approx 5 \cdot 10^{-8} \text{ см};$$

как видно, жидкий гелий — квантовая система.

Итак, мы показали, что групповая скорость волны де Бройля равна механической скорости частицы. И тем не менее: волна де Бройля не является волной, движущейся вместе с классической частицей. *Волна де Бройля и частица — это один и тот же объект.* Просто частица обладает свойством волны, и если мы хотим это подчеркнуть, то говорим о дебройлевской длине волны.

Понятие длины волны де Бройля характеризует рассматриваемый объект с волновой точки зрения, в то время как понятие импульса определяет свойства объекта как частицы. Взаимосвязь между корпускулярной и волновой характеристиками одного и того же объекта отражает важнейшее свойство микромира: микрообъект может проявлять свойства как частицы, так и волны в зависимости от типа эксперимента.

3.2. Физический смысл волн де Бройля. Волновая функция

Как же следует трактовать волну де Бройля? Физически правильное толкование было найдено М. Борном. Оно гласит: «Интенсивность волны де Бройля в каком-либо месте пространства пропорциональна вероятности обнаружить частицу в этом месте.» Таким образом, волна де Бройля определяет вероятность обнаружения (локализации) частицы в данном месте пространства в данный момент времени. Как мы видим, такое толкование полностью эквивалентно тому, что мы говорили о фотоне.

В физике XIX в. понятие вероятности использовалось для описания лишь таких явлений, информация о которых была неполной. Согласно классической механике, созданной еще Галилеем и Ньютоном, движение всех частиц и предметов должно быть строго определенным, если только заданы все силы, действующие между телами, и в какой-то начальный момент времени известны их положения и скорости. Если отвлечься от непреодолимых, но чисто вычислительных трудностей, связан-

ных с необходимостью совместного решения огромного числа дифференциальных уравнений для сложной системы, состояние последней в любой момент времени может быть в принципе определено вполне однозначно. Именно из этого утверждения исходил французский астроном, физик и математик П. Лаплас (1749–1827) в своей концепции абсолютного детерминизма: поскольку в настоящий момент все тела имеют неизвестные, но вполне определенные положения и скорости, будущее мира предопределено на все времена. Если бы мы были всемогущими математиками и могли решать систему невероятно большого числа уравнений, можно было бы заранее вычислить, какая погода будет 1 января 3000 г., и где окажется воздушный шарик, выпущенный весной прошлого года из окна.

На самом деле, разумеется, человеческие возможности ограничены, и строгое решение задачи о движении очень многих тел невозможно даже в рамках классической механики. Именно по этой причине при рассмотрении сложных систем приходится применять статистические методы, использующие понятие вероятности. В классической физике такие методы рассматриваются как вспомогательные, к ним прибегают лишь в тех случаях, когда исследователям не хватает знаний о подробностях того или иного процесса.

В квантовой механике, согласно Борну, ситуация совсем иная. Даже задав все начальные условия в какой-то момент времени, т. е. произведя в этот момент максимально полный опыт и полностью решив систему уравнений для волновых функций, мы смогли бы только установить вероятность тех или иных процессов. Вероятность обнаружить электрон в данном месте, например, может оказаться в 5 раз больше вероятности попадания его в другую область пространства, однако предсказать его положение со стопроцентной достоверностью, как это было в классической механике, уже нельзя.

Это означает в первую очередь отказ от лапласовского детерминизма. То есть в будущем теперь может реализоваться не одна определенная возможность, а любая из бесчисленного множества, какая именно — заранее неизвестно. Можно лишь говорить о том, какая возможность более вероятна, а какая — менее. В этой связи приходится отказаться и от привычного представления об определенной и непрерывной траектории, по которой движется частица. Электрон в стационарном состоянии, например, может присутствовать в любом месте внутри атома, однако, как показывает вычисление, с наибольшей вероятностью он находится где-то около боровской орбиты. В этом смысле планетарная модель атома, созданная Резерфордом и Бором, представляет собой грубое приближение квантовой механики.

Отказ от однозначно предсказуемого будущего и от понятия о траекториях противоречит привычным представлениям большинства людей, которые складываются на основе так называемого «жизненного опыта». Поэтому имеет смысл произвести мысленный опыт, из которого будет видно, почему при рассмотрении процессов, происходящих в микромире, неизбежно приходится говорить о волнах вероятности.

Пусть пучок электронов от источника попадает на экран с двумя отверстиями 1 и 2; прошедшие сквозь них электроны регистрируются затем с помощью фотопластинки, расположенной позади экрана. Чтобы исключить какое бы то ни было воздействие одного электрона на другой, будем выпускать их из источника по очереди через достаточно большие интервалы времени (чтобы через систему проходила только одна частица).

Если сперва закрыть отверстие 2, то электроны, прошедшие через отверстие 1, попадут в некоторую точку фотопластинки. Собираясь там один за другим, они приведут к заметному почернению фотоэмульсии в точке, расположенной за отверстием 1. Если, напротив, закрыть отверстие 1, то на фотопластинке почернеет участок, расположенный за отверстием 2. Поочередно открывая и закрывая каждое из отверстий, мы должны получить фотоснимок с двумя черными пятнами.

Откроем теперь сразу оба отверстия 1 и 2. Пуская электроны один за другим, будем фиксировать место попадания каждого из них на фотопластинку. Всякий раз электрон попадает в одно определенное место фотоэмульсии; в этом отношении он с несомненностью ведет себя как точечная частица. Казалось бы, что как частица он должен пройти только через одно из двух открытых отверстий — либо через 1, либо через 2. Соответственно надо ожидать его попадания либо в точку, расположенную за отверстием 1, либо за отверстием 2, так что результатом прохождения достаточно большого числа частиц снова должна быть картина с двумя темными пятнами. На опыте, однако, возникает совсем иная, интерференционная картина, подобная картине интерференции света от двух щелей. Это значит, что электрон «чувствует», открыто ли только одно отверстие или же оба сразу. Иными словами, он способен «проходить» сразу через оба отверстия 1 и 2. Последнее свойство естественно для волнового процесса, тогда как электрон, попадая в строго определенное место пластинки, ведет себя как частица. Только пропустив через установку достаточно большое число электронов, мы смогли установить, что они «предпочитают» теперь не попадать в изолированные точки, а располагаются вдоль некоторых интерференционных полос.

Это может означать только одно: открыв отверстия 1 и 2 одно за другим или оба сразу, мы меняем вероятность попадания

частиц в разные места фотопластинки. Увы, мы никак не можем обойтись в данном случае без понятия вероятности. С другой стороны, как только оно появилось в нашем описании происходящих событий, все становится на свои места. Волна проходит по-разному через одно или через два отверстия, и потому распределение вероятности зарегистрировать электрон на фотопластинке зависит от условий эксперимента. Все это не мешает отдельному электрону попадать в одну и только одну точку пластинки. Совокупность же большого числа частиц создает на ней распределение темных и светлых полос в строгом соответствии с законом распределения вероятности. Понятно, что, говоря о волне, мы не можем сохранить понятие непрерывной траектории частицы, так как волна проходит сразу через оба отверстия, а частица — только через одно. Сказать, через какое из двух открытых отверстий прошла частица, невозможно.

В таком опыте отчетливо проявляется отличие квантовой концепции вероятности от классической. Согласно последней вероятностное распределение возникает лишь по причине большого числа событий и их неупорядоченности. В квантовой механике приходится говорить уже о вероятности одиночных, элементарных событий. Даже прохождение отдельного электрона через монокристалл управляется законом вероятности.

В настоящее время экспериментально установлено, что волновые свойства обнаруживают (в определенных условиях) все без исключения частицы (протоны, нейтроны, мезоны и т. д.), а не только электроны.

Для иллюстрации волновых свойств частиц на рис. 3.3 приведена картина дифракции нейтронов на монокристалле NaCl.

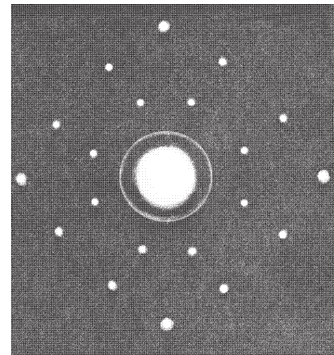


Рис. 3.3

Итак, будем характеризовать состояние частицы функцией $\psi = \psi(x, y, z, t)$, называемой волновой или просто ψ -функцией. Мы принимаем, что вероятность местонахождения частицы определяется интенсивностью волны, т. е. квадратом амплитуды ψ , которая может быть и комплексной, так что $|\psi|^2 = \psi^* \psi$. Вероятность dW найти частицу в области dv в момент времени t

$$dW(x, y, z, t) = |\psi|^2 dv, \quad (3.8)$$

а вероятность обнаружения частицы в объеме V в момент времени t равна

$$W(V, t) = \int_V |\psi|^2 dv. \quad (3.9)$$

Какими свойствами обладает ψ -функция? Ясно, что при вероятностной трактовке она должна удовлетворять условию нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dv = 1. \quad (3.10)$$

Интегрирование здесь проводится по всему пространству. Это условие означает, что частица обязательно (с вероятностью 1) находится в каком-то месте пространства. В частности, отсюда следует, что волновая функция должна на бесконечности стремиться к нулю:

$$\psi(\pm \infty) \rightarrow 0, \quad (3.11)$$

причем так, чтобы интеграл (3.10) сходился. Например, если волновая функция сферически симметрична, т. е. зависит только от радиуса, то интеграл (3.10) можно переписать в виде

$$4\pi \int |\psi|^2 r^2 dr,$$

и значит, в данном случае волновая функция должна убывать с расстоянием быстрее, чем $1/r$.

Особым случаем является плоская волна де Бройля, для которой вероятность обнаружения частицы одинакова во всех точках пространства, и нормировка типа (3.10) невозможна. Это затруднение (на самом деле кажущееся) является результатом идеализации реальной ситуации, поскольку «настоящей» плоской волны, простирающейся от $-\infty$ до $+\infty$, не существует: такая волна не отвечает физически реализуемому состоянию частиц. Математически расходимость интеграла (3.10) в случае плоской волны легко устраняется выбором рациональной нормировки волновой функции.

Одним из фундаментальных свойств волновой функции является принцип суперпозиции состояний:

Если какая-либо система способна находиться в состояниях как с волновой функцией ψ_1 , так и ψ_2 , то она может находиться и в состоянии с волновой функцией

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2, \quad (3.12)$$

где c_1, c_2 — любые числа, для которых функция ψ удовлетворяет условию нормировки (3.10). Примером, демонстрирующим этот принцип, может служить волновая функция электрона после отражения от поверхности кристалла: она представляет собой совокупность дифрагированных плоских волн, но в то же время эта совокупность есть единое волновое поле. Иными словами, состояние электрона, возникающее в результате дифракции в кристалле, может быть представлено суперпозицией состояний свободного движения.

Подчеркнем, что описывая поведение электрона (или какой-либо другой частицы), мы, вообще говоря, не можем указать точно положение этой частицы в пространстве. Она может находиться в любом месте в пределах размеров волны, ее описывающей. Будем в таком случае говорить, что положение частицы «неопределенно» или «неточно», в отличие от случаев, когда некоторая величина принимает «точное» значение, как, например, скорость электрона в эксперименте с дифракцией. Тот факт, что точные значения не всегда могут быть сопоставлены каждой физической величине, представляет фундаментальную особенность квантовой механики. Как мы видели, это вызвано двоякой природой частиц (волновой и корпускулярной), подтверждаемой многочисленными экспериментами. Необходимость примирения такой «двоякой природы» непосредственно приводит к вероятностному истолкованию $|\psi|^2$ и фундаментальному принципу неопределенностей физических величин.

3.3. Соотношения неопределенностей и принцип дополнительности

Мы не всегда можем приписать точное значение данной физической величине; часто можно указать лишь вероятность того, что она принимает те или иные определенные значения. С другой стороны, существуют, конечно, физические величины, которые в конкретных случаях принимают точные значения. Примером может служить длина волны свободно движущегося электрона. Так как $\lambda = h/p$, то отсюда следует, что p (или v) также имеют точные значения (они могут быть определены по ускоряющей электронах разности потенциалов). Однако координата свободно движущегося электрона, которому соответствует плоская волна де Бройля, полностью неопределенна. Это сразу следует из вероятностного смысла волновой функции. Свободной частице соответствует волна де Бройля $\psi(x) = e^{ikx}$. Квадрат ее модуля $|\psi(x)|^2 = \psi^*(x)\psi(x)$ представляет собой плотность вероятности найти частицу в точке x , т. е. $|\psi(x)|^2 dx$ есть вероятность того, что значение координаты частицы заключено между x и $x + dx$. Поскольку $|e^{ikx}| = 1$ и не зависит от координаты, волновая функция соответствует постоянной плотности вероятности. Другими словами, у свободной частицы координата полностью неопределенна, а импульс известен точно.

Разобранный нами случай свободной частицы на самом деле является частным случаем общего принципа неопределенностей, связывающего между собой неопределенности в значениях так называемых сопряженных координат (здесь это были пространственная координата и импульс). Как показал немецкий физик-теоретик В. Гейзенберг (1901–1976), необходимость описывать

поведение частиц волновыми функциями приводит к соотношениям неопределенностей как математическому следствию теории.

Анализируя возможности измерения координаты и импульса электрона, Гейзенберг пришел к заключению, что условия, благоприятные для измерения положения, затрудняют нахождение импульса, и наоборот, — в этом смысле понятия координаты и импульса дополняют друг к друга. Для доказательства он пользовался мысленными экспериментами. Вот краткая схема одного из них.

Для того чтобы определить положение электрона, нужно осветить его и посмотреть в «микроскоп». Такой способ определения координаты дает неопределенность Δx порядка длины волны λ использованного света, т. е. $\Delta x \sim \lambda$. Действительно, дифракция на краях линзы диаметра D приводит к угловому расхождению светового пучка $\sim \lambda/D$; в результате в фокусе линзы получается световое пятно размера $\Delta \sim \lambda f/D$ (где f — фокусное расстояние линзы); а так как обычно $f \sim D$, то $\Delta \sim \lambda$. Для уточнения положения электрона надо брать возможно меньшую длину световой волны. Но это — палка о двух концах. При взаимодействии с электроном свет передает ему импульс. Чтобы уменьшить передаваемый импульс, можно ослабить интенсивность света так, чтобы с электроном взаимодействовал только один фотон. То есть минимальный передаваемый импульс будет порядка импульса одного кванта. Последний связан с длиной волны соотношением $p_\phi = h/\lambda$, поэтому неопределенность импульса электрона вдоль той же оси x : $\Delta p_x > h/\lambda$. Умножая обе части неравенства на λ и подставляя Δx вместо λ , получаем

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h. \quad (3.13)$$

Это и есть *соотношение неопределенностей Гейзенберга*.

Следует отметить, что связанными соотношением неопределенностей оказались сопряженные величины — координата x и проекция импульса на ту же ось p_x . Такие же неравенства справедливы для неопределенностей в значении координаты и импульса по двум другим осям y и z :

$$\Delta y \cdot \Delta p_y \geq h, \quad \Delta z \cdot \Delta p_z \geq h. \quad (3.14)$$

Особо подчеркнем, что здесь речь идет о принципиальном ограничении, которое природа накладывает на понятия координаты и импульса частицы. Этого ограничения не знала классическая физика. Однако оно не вносит сколько-нибудь заметных изменений в классическое описание макрообъектов из-за очень малой величины постоянной Планка.

Соотношение неопределенностей не мешает проведению физических экспериментов в микромире. Более того, оно правильно

отражает ситуацию, возникающую в таких экспериментах вследствие корпускулярно-волнового дуализма. Выше мы рассмотрели опыт по определению положения электрона с помощью рассеяния света на нем. Подчеркнем еще раз, что квант света, сталкиваясь с электроном, испытывает комптоновское рассеяние, передавая при этом электрону часть своего импульса. Чем точнее определяется положение электрона, тем более коротковолновый измерительный квант мы должны использовать и тем больший импульс ему сообщается. В пределе, когда электромагнитный квант имеет бесконечно малую длину волны и бесконечно большую энергию, электрон сможет получить какой угодно импульс. Последний становится совершенно неопределенным. Таким образом, в микромире получение информации о координате частицы неизбежно связано с потерей информации о ее импульсе из-за влияния измерительного прибора, который приводит к неконтролируемому изменению этого импульса.

Обсудим с точки зрения соотношения неопределенностей приведенный выше пример с прохождением электронов через два отверстия. По интерференционной картине на фотопластинке можно найти длину волны электронов, а значит, и связанный с ней, согласно де Бройлю, импульс $p = h/\lambda$. При этом, однако, мы уже не можем сказать, через какое из двух отверстий прошла частица. Всякая попытка локализовать электрон — например, закрыв одно из отверстий в мысленном опыте, — немедленно приводит к ликвидации интерференционной картины и невозможности определить импульс. Таким образом, соотношение неопределенностей правильно отражает физическую ситуацию. По сути дела, оно представляет собой математическое выражение корпускулярно-волнового дуализма, а последний должен рассматриваться как экспериментальный факт.

Следует отметить, что соотношения неопределенностей часто записывают в форме, несколько отличной от (3.13) и (3.14), а именно

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar, \quad \Delta y \cdot \Delta p_y \geq \hbar, \quad \Delta z \cdot \Delta p_z \geq \hbar. \quad (3.15)$$

Бессмысленно ставить вопрос, какая из записей более правильная. Дело в том, что в рассуждениях или мысленных опытах, которые используются для получения этих соотношений, неопределенности координаты и импульса вводятся обычно достаточно произвольным образом. Поэтому получаемые неравенства можно считать справедливыми лишь по порядку величины. В этой связи необходимо упомянуть строгие соотношения, полученные немецким математиком Г. Вейлем (1885–1955) для средних квадратичных отклонений координат и импульсов от их средних значений:

$$\sqrt{(\Delta x)^2} \cdot \sqrt{(\Delta p_x)^2} \geq \frac{\hbar}{2} \text{ и т. д.} \quad (3.16)$$

Соотношение, аналогичное соотношению неопределенностей Гейзенберга для координаты и импульса частицы, существует, как показал Бор, и для произведения неопределенности энергии ΔE и неопределенности времени взаимодействия Δt объекта с измерительным прибором

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar. \quad (3.17)$$

Для пояснения последнего утверждения проведем еще один мысленный эксперимент.

Допустим, что в экране, на который падает частица, имеется отверстие, достаточно широкое, чтобы пренебречь неопределенностью поперечного импульса, возникающего при прохождении частицы через экран. Пусть отверстие закрывается заслонкой на определенное время Δt . Поскольку момент взаимодействия частицы с краями отверстия тем самым имеет такую же неопределенность Δt , то неопределенность координаты частицы в продольном направлении $\Delta x = v\Delta t$, где v — скорость частицы. Предполагается, что при прохождении отверстия скорость мало изменилась. Согласно соотношению Гейзенберга неопределенность импульса частицы $\Delta p \geq \hbar/\Delta x = \hbar/(v\Delta t)$. Но неопределенность импульса создает неопределенность энергии $\Delta E = v\Delta p \geq \hbar/\Delta t$, а это и есть соотношение Бора.

Соотношение неопределенностей для энергии и времени может быть получено и другим путем. Предположим, что мы измеряем время при помощи частицы, движущейся с известной скоростью. Для этого нужно просто знать, когда частица пройдет расстояние $x = vt$ относительно ее первоначального (точно известного) положения. Неопределенность во времени тогда дается выражением $\Delta t \approx \Delta x/v$. Но для Δx минимум неопределенности равен $\hbar/\Delta p$. Следовательно, $\Delta t \approx \hbar/v\Delta p$. А поскольку $\Delta E \approx v\Delta p$, получаем $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$. Отметим, что соотношение неопределенностей энергия–время приводит к выводу о возможности нарушения закона сохранения энергии на величину $\sim \Delta E$ в течение времени $\sim \Delta t$.

Приведем теперь два примера, демонстрирующие некоторые физические следствия, к которым приводят соотношения неопределенностей.

Пусть частица находится в определенном состоянии, описываемом соответствующей волновой функцией. В этом состоянии интервалы возможных значений дополнительных величин (например, средние квадратичные отклонения импульса и координаты частицы от их средних значений) будут удовлетворять соотношению неопределенностей. Так, в основном состоянии атома водорода волновая функция дает интервал возможных значений координаты электрона, который связан с интервалом возможных значений импульса соотношением $\Delta p_x \cdot \Delta x \geq \hbar$. Отсюда можно

оценить радиус атома a , характеризующий интервал возможных значений координаты $\Delta x \sim a$. В основном состоянии потенциальная энергия электрона равна $-e^2/(4\pi\epsilon_0 a)$, а кинетическая — $p^2/(2m)$, где p по порядку величины равно возможному значению импульса $p \sim \hbar/a$. Таким образом, полная энергия электрона $E = -e^2/(4\pi\epsilon_0 a) + \hbar^2/(2ma^2)$, и находя ее минимум в зависимости от a , получаем оценку для радиуса $a \sim 4\pi\epsilon_0 \hbar^2/(me^2)$ и для энергии ионизации $I \sim me^4/(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2$ атома водорода.

Рассмотрим другой пример. Атом в возбужденном состоянии имеет неопределенную энергию: эта неопределенность объясняется возможностью перехода на нижние уровни, сопровождающегося испусканием кванта света. Неопределенность энергии связана соотношением Бора со временем жизни атома τ по отношению к испусканию света: $\Delta E \tau \geq \hbar$.

Соотношения неопределенностей — частный случай и конкретное выражение общего принципа дополнительности, сформулированного Бором в 1927 г. Именно этот принцип позволяет примирить, казалось бы, непримиримое: ведь электрон проявляет себя в разных экспериментах то как частица, то как волна. Квантовая механика осуществляет синтез этих понятий и дает возможность предсказывать исход любого опыта, в котором проявляются как корпускулярные, так и волновые свойства частиц. В качестве объединяющей основы здесь выступает концепция вероятности. Причем в квантовой механике она гораздо глубже связана с фундаментальными физическими принципами, чем в классической теории (например, в кинетической теории газов). Выявлением этой взаимосвязи мы обязаны Н. Бору и В. Гейзенбергу. Следуя им, необходимо прежде всего задать себе вопрос: какой, собственно говоря, смысл мы вкладываем в слова «описание процесса в терминах частиц» или «описание процесса в терминах волн»? До сих пор о частицах и волнах говорилось как о чем-то само собой разумеющимся. Мы несколько не сомневались в правомерности этих понятий и не задумывались над вопросом, есть ли какие-либо основания считать, что волны и частицы действительно существуют. Все это несколько напоминает ситуацию, предшествовавшую созданию специальной теории относительности: никто не сомневался в разумности и однозначности утверждения о том, что некоторые два события произошли одновременно. Не возникал вопрос, можно ли экспериментально проверить факт одновременности двух событий, происшедших в различных точках пространства, и имеет ли, вообще, смысл понятие одновременности. Но хорошо известно, что именно глубокий анализ этих вопросов привел Эйнштейна к созданию теории относительности. Точно так же для создания

квантовой теории пришлось подвергнуть критическому анализу понятия волны и частицы.

С классическим понятием частицы неразрывно связано предположение, что она обладает строго определенным импульсом и находится в строго определенной точке пространства. Однако действительно ли возможно точно измерить и положение частицы, и ее скорость в данный момент времени? Если это невозможно (а так оно и есть на самом деле) или, иначе говоря, если мы в лучшем случае можем определить одну из этих величин и если, определив ее, мы тем самым теряем право судить о значении другой, то у нас нет ни малейшего основания утверждать, что изучаемый объект является частицей в обычном смысле этого слова. Столь же мало оснований для такого утверждения и в случае, когда значения обеих величин могут быть измерены одновременно лишь с ограниченной степенью точности, и при этом речь идет не о несовершенстве измерительных приборов, а о принципиальной неточности одновременного измерения координаты и импульса исследуемого объекта.

Причина возникающей неточности в определениях заключается в том, что пытаясь объяснить то или иное явление с помощью наглядной картины, мы вынуждены оперировать словами используемого нами языка. Но наш язык — это слепок с повседневного опыта человека. Классическая физика как раз и ограничивается рассмотрением явлений, имеющих в нем адекватный эквивалент. Так, в результате анализа движений, доступных прямому наблюдению, она научилась сводить все процессы к двум элементарным явлениям — движению частиц и распространению волн. Не существует иного способа наглядно описать движение. На самом деле, даже в области атомных масштабов, где классическая физика терпит крах, мы тем не менее вынуждены пользоваться классическими образами.

Итак, в квантовой механике все процессы можно интерпретировать либо в терминах частиц, либо в терминах волн. Но с другой стороны, нельзя доказать, что в каком-либо конкретном случае мы имеем дело с волной, а не с частицей, или наоборот. Ведь мы оказываемся не в состоянии определить одновременно именно те свойства объекта, которые в своей совокупности позволяют сделать выбор между двумя представлениями. Поэтому можно утверждать, что к волновому и корпускулярному описаниям следует относиться как к равноправным и дополняющим друг друга точкам зрения на один и тот же объективный процесс, который лишь в каких-то предельных случаях допускает адекватную наглядную интерпретацию. Граница, разделяющая две концепции (волн и частиц), определяется именно ограниченными возможностями измерения. Подчеркнем еще раз, что речь идет не о технических возможностях, а о принципиаль-

ной ограниченности физических измерений. По своему существу, корпускулярное описание означает, что измерения имеют целью установить энергетические и импульсные соотношения для исследуемого объекта (как, например, в комптон-эффекте). Эксперименты же, в которых нас интересуют место и время каких-то событий (например, опыты по прохождению электронных пучков через тонкие пленки с последующей регистрацией отклоненных электронов) всегда можно осмыслить, опираясь на волновые представления. Таким образом, волновое и корпускулярное описания микрообъектов совместно дают полную картину их свойств. В этой двузначности поведения микрообъектов и заключается принцип дополнительности Бора — один из краеугольных камней фундамента квантовой теории.

Из принципа дополнительности вообще и из боровского толкования процесса измерения в частности следуют все непривычные особенности квантовой теории. Предсказания квантовой механики дают не однозначный ответ, а лишь вероятность того или иного результата. Как бы точно мы ни определяли состояние частицы до ее падения на экран со щелью, нельзя предсказать, в какой именно точке фотопластинки, помещенной за экраном, она окажется. Эта неоднозначность противоречит детерминированности классической физики. Успехи небесной механики XVII–XVIII вв. внушили глубокую веру в возможность однозначных предсказаний. В квантовой механике задать «координаты и скорости всех частиц» невозможно. Самое большее, что можно сделать, — задать в начальный момент волновую функцию. Волновая функция есть максимально полное допустимое описание состояния частицы. Она заменяет классическое описание, которое задается координатами и скоростями. Квантовая механика позволяет однозначно найти волновую функцию и в любой более поздний момент.

Вероятностное описание физических явлений (статистическая физика) до квантовой механики возникало в сложных системах, где малое изменение начальных условий приводит за достаточно большое время к сильному изменению состояния. Такие системы описываются строго однозначными уравнениями классической механики, и вероятность появляется при усреднении по интервалу начальных состояний.

В противоположность этому, согласно квантовой механике, вероятностное описание справедливо как для сложных, так и для простых систем и не требует никакого дополнительного усреднения начальных условий. Доквантовая физика знала только относительность, связанную с движением, — относительность скорости, относительность формы. В квантовой теории результат измерения зависит от того, как и что измерить в одной и той же системе координат.

И, наконец, как уже говорилось, невозможность одновременного определения координаты и импульса частицы не связана с несовершенством наших знаний или измерительной аппаратуры. Причина совсем иная. Сама по себе микроскопическая частица, как правило, не обладает никакой координатой или импульсом, а характеризуется величиной другого типа — волновой функцией. Только в результате физического контакта — взаимодействия частицы с макроскопическим прибором — появляется возможность говорить о ее положении или скорости. Очевидно, что точность, с какой могут быть найдены эти или другие величины, зависит от вида макроскопического прибора. Соотношение неопределенностей Гейзенберга устанавливает общие ограничения на такую точность, вытекающие из квантовой теории и лежащего в ее основе корпускулярно-волнового дуализма. При этом волновая функция характеризует вероятность любого результата эксперимента, а поскольку она описывает свойства микроскопического объекта самого по себе, одна и та же функция позволяет судить о вероятности результатов самых разных экспериментов, в которых определяются неодинаковые (в том числе и взаимно дополняющие) величины, и которые производятся с помощью разных макроскопических приборов.

В заключении этой главы мы рассмотрим вопрос о том, как же развивалась квантовая теория, и чем отличалось ее развитие от классического развития науки. Всякая теория состоит из двух моментов:

1. Устанавливается связь символов теории (величин) с физическими объектами; эта связь (соответствие) осуществляется по конкретным рецептам — время измеряется часами, координаты — линейками и т. д.

2. Строятся теоретические уравнения, то есть математический аппарат, в который входят некие символы, отождествляемые с физическими величинами ($t, g, x, y, E, F, \dots$). Это, в частности, уравнения Ньютона, Максвелла, Шрёдингера.

Например, пусть мы имеем уравнение

$$\frac{d^2x}{dt^2} = g. \quad (3.18)$$

Пока это только математика, но когда мы связываем константу g с тяготением, t — со временем, x — с координатой, то интеграл данного уравнения $f(x, t, C_1, C_2) = 0$ становится физическим законом — все пары измеренных x_i и t_i связаны этим соотношением.

В классической физике установление связи математических величин с реальными вещами, как правило, предшествовало уравнениям, т. е. установлению законов, причем последнее составляло главную задачу, ибо содержание величин заранее пред-

ставлялось ясным, независимо от законов. Иначе говоря, мы просто свыклись с такими величинами, как длина, время, и т. д., и для них искали уравнения.

Современная теоретическая физика исторически пошла по другому пути. Теперь прежде всего пытаются угадать закон, т. е. подмечая в физических явлениях, часто качественно, характерные особенности, ищут математический аппарат, который отражал бы эти особенности. Так поступал австрийский физик-теоретик Э. Шрёдингер (1887–1961) в поисках математических уравнений, которым была бы присуща дискретность решений.

Вообще говоря, такой путь ничуть не хуже первого. В любом случае — до или после нахождения уравнений — необходимо установление связи «чисел с природой». В отношении микромира, к сожалению, ситуация далеко не так проста. Для классики координата x — это число на том делении масштабной линейки, с которым в данный момент совпадает рассматриваемая точка. Тем самым установлен рецепт перехода от символа x к реальным объектам, этот рецепт мы и называем измерением. Назвав в микромире x координатой, мы не установили связь с природой, а лишь провели аналогию, сославшись на макромир. Такое же положение и с импульсом. Мы взяли прежнее слово, что создает видимость содержания. Всякое измерение изменяет x и p , и в этом вся сложность.

Соотношение неопределенностей нас потому и смущает, что мы называем x и p координатой и импульсом, и думаем, что речь идет о соответствующих классических величинах.

Задачи

1. Оценить минимальное расстояние d , которое можно разрешить в электронном микроскопе при ускоряющем напряжении $V = 100$ кВ и числовой апертуре $A = 0,1$.

Указание. Числовой апертурой объектива называется величина $n \sin \psi$, где n — абсолютный показатель преломления среды, находящейся между предметом и объективом, а 2ψ — апертурный угол, то есть угол, под которым диаметр входного зрачка виден из точки пересечения главной оптической оси прибора с плоскостью предмета.

Решение. Как известно из оптики, предельное расстояние, разрешаемое в оптическом микроскопе $d = 0,61 \lambda / A$. В случае электронного микроскопа в качестве «освещения» используется пучок ускоренных электронов, и таким образом, в формулу для d в качестве λ следует подставить дебройлевскую длину волны электрона, т. е. $d = 0,61 h / (Ap) = 0,61 h / (A\sqrt{2meV})$, где m и e — масса и заряд электрона соответственно. В результате $d \approx 0,03$ нм. В оптическом микроскопе такое расстояние $\sim 0,1$ мкм.

2. С помощью соотношения неопределенностей оценить размеры и энергию атома водорода в основном состоянии.

Решение. Полная энергия электрона в атоме водорода $E = p^2 / (2m) - e^2 / (4\pi\epsilon_0 r)$. Поскольку неопределенность положения электрона порядка размеров атома (т. е. $\Delta r \sim r$), а $\Delta p \sim p$ (так как в основном состоянии кинети-

ческая энергия минимальна), то $p \sim \hbar/r$, и $E \sim \hbar^2/(2mr^2) - e^2/(4\pi\epsilon_0 r)$. В основном состоянии энергия минимальна, т. е. $\partial E/\partial r = 0$. Отсюда получаем, что для этого состояния

$$r \sim \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} = 0,5 \cdot 10^{-8} \text{ см} \quad \text{и} \quad E \sim -\frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} = -13,6 \text{ эВ},$$

что по абсолютной величине совпадает с постоянной Ридберга (1.17).

3. Оценить минимальный размер пятна, создаваемого на детекторе пучком атомов серебра, испускаемых печью с температурой $T = 1200^\circ\text{C}$. Расстояние от выходной щели печи до детектора $L = 1 \text{ м}$.

Решение. Диаметр пятна D складывается из ширины выходной щели X и уширения пучка за счет его непараллельности. Последняя определяется как $L\Delta p_\perp/p$, где p — импульс атома, $\Delta p_\perp$ — его поперечная составляющая. Согласно соотношению неопределенностей $\Delta p_\perp \sim \hbar/X$, и таким образом, $D \sim X + \hbar L p/X$. Отсюда видно, как размер пятна зависит от ширины щели. Его минимальное значение определяется из условия

$$\frac{dD}{dX} = 0,$$

откуда немедленно следует, что ширина щели, при которой пятно минимально,

$$X_{\min} \approx \sqrt{\frac{\hbar L}{p}},$$

где $p \approx \sqrt{3MkT}$ — импульс атома серебра, M — его масса.

В результате получаем

$$D_{\min} \approx 2\sqrt{\frac{\hbar L}{p}} \approx 2\sqrt{\frac{\hbar L}{\sqrt{3MkT}}} \approx 3 \text{ мкм}.$$

Глава 4

УРАВНЕНИЕ ШРЁДИНГЕРА. ТУННЕЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ

4.1. Уравнение Шрёдингера и его основные свойства

В квантовой механике описание состояния частицы осуществляется заданием ее волновой функции ψ , причем квадрат модуля этой функции дает распределение плотности вероятности нахождения частицы в пространстве. Задание ψ -функции полностью определяет не только положение частицы, но и все ее динамические характеристики. Все, что мы хотим узнать о ее поведении, мы должны научиться получать на основе ее волновой функции.

Теперь поставим вопрос о том, как находить волновую функцию. Ведь если волновая функция описывает физическое состояние, то надо найти уравнение, которому она удовлетворяет. По сути дела, такое уравнение должно играть роль уравнения Ньютона в классической механике. И, разумеется, подобно уравнению Ньютона, оно не может быть строго выведено. Мы и не будем пытаться это сделать, а просто проиллюстрируем, как можно получить такое уравнение в частном случае свободно движущейся частицы, описываемой плоской волной

$$\psi = Ae^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)} = Ae^{i(k_x x + k_y y + k_z z - \omega t)}.$$

Здесь ψ — плоская волна, $\mathbf{k}$ — волновой вектор, равный по модулю $2\pi/\lambda$, A — амплитуда волны. Эта волна может описывать как электромагнитные поля, так и частицы (волны де Бройля). В случае электромагнитного поля, как мы знаем, из уравнений Максвелла следует волновое уравнение

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}.$$

Подставив сюда выражение для плоской волны, получаем связь между ω и составляющими вектора $\mathbf{k}$

$$\frac{\omega^2}{c^2} = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2,$$

т. е. закон дисперсии (напомним, что в оптике законом дисперсии называется зависимость ω от k , или скорости распространения

сигнала v от длины волны λ). Теперь при помощи закона дисперсии и выражения для плоской волны запишем уравнение для волновой функции свободной частицы массы m . В общем случае связь между энергией и импульсом для таких частиц имеет вид

$$\frac{E^2}{c^2} = m^2 c^2 + p_x^2 + p_y^2 + p_z^2. \quad (4.1)$$

А поскольку для волн де Бройля $E = \hbar\omega$ и $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, то разделив (4.1) на $\hbar^2$, получаем

$$\frac{\omega^2}{c^2} = \frac{\omega_0^2}{c^2} + k_x^2 + k_y^2 + k_z^2, \quad \omega_0 = \frac{mc^2}{\hbar}. \quad (4.2)$$

Если же ограничиться нерелятивистским случаем ($pc \ll mc^2$), то тогда

$$E = mc^2 + \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2),$$

откуда получается закон дисперсии для нерелятивистских частиц:

$$\omega = \omega_0 + \frac{\hbar}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2). \quad (4.3)$$

В нерелятивистской механике начало отсчета энергии несущественно, т. е. замена $E - mc^2 \rightarrow E$ (а следовательно, и $\omega - \omega_0 \rightarrow \omega$) ни на что не влияет. Поэтому в (4.3), не теряя общности, можно отбросить несущественную константу ω_0 и переписать закон дисперсии как

$$\omega = \frac{\hbar}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2). \quad (4.4)$$

Пусть ψ — плоская волна де Бройля, т. е.

$$\psi = A e^{i(k_x x + k_y y + k_z z - \omega t)}.$$

Тогда, замечая, что

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -i\omega \psi, \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -k_x^2 \psi \text{ и т. д.,}$$

с учетом (4.4) легко получить

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \right)^2 \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right). \quad (4.5)$$

Это и есть уравнение Шрёдингера для свободной частицы. Его можно переписать в более компактном виде:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi, \quad \text{или} \quad i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi. \quad (4.6)$$

Физический смысл волновой функции уже подробно обсуждался в предыдущей главе: квадрат ее модуля $|\psi(x)|^2 = \psi^*(x)\psi(x)$ представляет собой плотность вероятности найти частицу в точке x , т. е. $|\psi(x)|^2 dx$ есть вероятность того, что значение координаты частицы заключено между x и $x + dx$ (мы рассматриваем для простоты одномерный случай). Для того чтобы найти среднее значение какой-либо величины, надо просуммировать все ее возможные значения, умноженные на вероятность их появления. Так как координата частицы принимает непрерывный ряд значений, то в нашем случае среднее значение координаты x частицы, состояние которой описывается волновой функцией ψ , определяется интегралом

$$\bar{x} = \int x|\psi|^2 dx = \int \psi^* x \psi dx. \quad (4.7)$$

Аналогичные выражения имеют место как для $\bar{y}$ и $\bar{z}$, так и для x^2 , y^2 , z^2 , x^3 и т. д. Отсюда следует, что среднее значение произвольной функции координат $f(x, y, z)$, которая всегда может быть представлена в виде ряда по степеням x , y и z , вычисляется по формуле

$$\overline{f(x, y, z)} = \int \psi^* f(x, y, z) \psi dx dy dz. \quad (4.8)$$

Состояние частицы характеризуется не только координатой, но и импульсом, значение которого определяет ее кинетическую энергию. Посмотрим внимательно на правую часть уравнения Шрёдингера (4.5), которую в одномерном случае можно переписать в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) \psi = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right)^2 \psi = \frac{\hat{p}^2}{2m} \psi. \quad (4.9)$$

Здесь мы символически обозначили двукратное последовательное применение операции дифференцирования с умножением на $-i\hbar$ как квадрат этой операции, которая в конце формулы (4.9) кратко обозначена как $\hat{p}$ и называется оператором.

Поясним более подробно, что означает слово «оператор». Математики различают два основных способа действия на функцию, если «действие» понимать в самом широком смысле слова. В результате одного способа из функции получается также функция от той же самой переменной, но другая. Тогда говорят, что на функцию подействовали оператором. Например, функцию $\psi(x)$ умножили на число A , отличное от единицы, и получили новую функцию $A\psi(x)$. Это называется оператором умножения на число. От функции $\sin kx$ взяли первую производную — применили к ней оператор дифференцирования — и получили функцию $k \cos kx$.

При другом способе той функции, на которую действуют, сопоставляется не какая-то функция, а единственное число. Такой способ называется вычислением функционала от функции. Функционалом может быть значение функции в определенной точке, например, в начале координат, или площадь под кривой, образуемой участком графика этой функции. Последний есть ни что иное как определенный интеграл от функции.

В операторном представлении уравнение Шрёдингера (4.5) записывается в виде

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\hat{p}^2}{2m} \psi. \quad (4.10)$$

Такая запись наводит на мысль о том, что воздействие на волновую функцию с помощью операции $-i\hbar(d/dx)$ имеет какое-то отношение к определению импульса квантовой частицы. Действительно, правая часть уравнения (4.10) полностью аналогична выражению для кинетической энергии нерелятивистской частицы, но вместо импульса частицы в него входит оператор $\hat{p}$. Поэтому величину $\hat{p}^2/2m$ естественно назвать оператором кинетической энергии, а $\hat{p}$ — оператором импульса. Однако нам необходимо знать величину импульса частицы.

Переход от операторов непосредственно к самим значениям физических величин производится в квантовой механике следующим образом. Обратимся к выражению (4.7) для среднего значения координаты и перепишем его в несколько другом виде:

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{x} \psi dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* x \psi dx. \quad (4.11)$$

Мы здесь сделали с математической точки зрения формальную запись, введя оператор координаты $\hat{x}$, тождественно равный самому значению координаты. На основе тех же соображений, которые приводились при обсуждении вычисления среднего значения любой функции от координаты $f(x)$, можно утверждать, что

$$\hat{f}(x) \equiv f(x), \quad (4.12)$$

т. е. оператор любой функции от координат $f(x)$ совпадает с самой функцией.

Соотношение (4.11) является, на самом деле, определением оператора. В квантовой механике каждой физической величине g , характеризующей состояние частицы, описываемой волновой функцией ψ , ставится в соответствие оператор $\hat{g}$ такой, что среднее значение $\bar{g}$ вычисляется по формуле

$$\bar{g} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{g} \psi d\mathbf{r}, \quad (4.13)$$

где $d\mathbf{r} = dx dy dz$, а интегрирование проводится по всему пространству.

Таким образом, среднее значение импульса должно вычисляться по формуле

$$\bar{p} = \int \psi^*(\mathbf{r}, t)(-i\hbar \nabla) \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}, \quad (4.14)$$

где знак ∇ означает векторный дифференциальный оператор, компонентами которого являются производные по трем декартовым координатам, то есть

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right).$$

Если же в рассматриваемом состоянии некоторая величина L имеет определенное значение L_0 , т. е. $\bar{L} = L_0$, то из (4.13) следует, что $\hat{L}\psi = L_0\psi$. В этом случае ψ есть собственная функция оператора $\hat{L}$, обладающая собственным значением L_0 . Так, например, плоская волна

$$\psi = A \exp \left[\frac{i}{\hbar} (p x - E t) \right],$$

описывающая свободное движение частицы с импульсом p вдоль оси x , является собственной функцией оператора $\hat{p}_x = -i\hbar \partial / \partial x$ с собственным значением p .

Покажем, что, величина p является для плоской волны собственным значением оператора импульса, т. е. решением уравнения

$$\hat{p} \psi = p_0 \psi.$$

Для плоской волны $\psi = \exp[i(kx - \omega t)]$, и это уравнение принимает вид

$$-i\hbar \frac{d\psi}{dx} = p_0 \psi \rightarrow (-i\hbar)ik\psi = p_0 \psi \rightarrow p_0 = \hbar k = p.$$

Обратимся опять к уравнению Шрёдингера (4.6). Его правая часть представляет собой оператор кинетической энергии $\hat{T} \equiv \hat{p}^2 / 2m$, действующий на волновую функцию ψ . А поскольку полная энергия свободной нерелятивистской частицы тождественна энергии кинетической, то вполне естественно рассматривать оператор, стоящий в левой части уравнения (4.6), как оператор полной энергии частицы:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \equiv \hat{E}. \quad (4.15)$$

В самом деле, по крайней мере для плоской волны

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hbar \omega \psi = E \psi,$$

иными словами, ψ является собственной функцией определенного таким образом оператора энергии с соответствующим собственным значением. Отсюда, между прочим, ясно, что для состояния с определенной энергией зависимость волновой функции от времени выражается множителем, пропорциональным $\exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right)$. К этому вопросу мы вернемся позднее.

Теперь попытаемся разумно обобщить полученное нами уравнение (4.6), которому подчиняется волновая функция свободной частицы, на случай частицы, движущейся в силовом поле. В классической механике полная энергия такой частицы есть сумма кинетической и потенциальной энергий: $E = T + U$. Поэтому естественным обобщением уравнения (4.14) является добавление в правую его часть члена $\hat{U}\psi$. Если потенциальная энергия является функцией только координат частицы (а именно такие случаи мы здесь и будем рассматривать), то, как указывалось выше, действие оператора $\hat{U}$ на волновую функцию ψ сводится к умножению на $U(x, y, z)$. Таким образом, уравнение Шрёдингера для частицы в силовом поле, характеризуемом потенциальной энергией $U(x, y, z)$, имеет вид

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + U\psi. \quad (4.16)$$

В классической механике функция Гамильтона консервативной системы $H(p, q)$ равна полной ее энергии E . Уравнение Шрёдингера представляет собой по сути это же утверждение для операторов, действующих в пространстве волновых функций: $\hat{E}\psi = \hat{H}\psi$. Оператор $\hat{H}$, который, как мы видели, для случая одной частицы во внешнем силовом поле равен

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + U(x, y, z),$$

в квантовой механике называют *оператором Гамильтона* или *гамильтонианом*.

Заметим, что в приведенном здесь рассуждении можно было бы воспользоваться плоской волной вида

$$e^{i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})},$$

т. е. вместо ψ оперировать с функцией ψ^* . В этом случае мы получили бы

$$-i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi^* + U\psi^*, \quad (4.17)$$

т. е. уравнение, сопряженное (4.16). Разумеется, безразлично, что искать — ψ или ψ^* , так как найдя одно, мы одновременно находим другое, и, что самое главное, физический смысл имеет лишь произведение $\psi\psi^*$. Если теперь выполнить несложное ма-

тематическое упражнение, а именно: умножить уравнение (4.16) слева на ψ^* , а уравнение (4.17) — на ψ , вычесть из первого второе, то после простых преобразований мы придем к соотношению

$$\frac{\partial(\psi\psi^*)}{\partial t} + \frac{i\hbar}{2m} \nabla(\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) = 0. \quad (4.18)$$

Фактически (4.18) представляет собой уравнение непрерывности для плотности вероятности $\rho = \psi\psi^*$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0,$$

в котором роль плотности потока вероятности играет вектор

$$\mathbf{j} = \frac{i\hbar}{2m} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi). \quad (4.19)$$

Теперь посмотрим, какова, согласно (4.19), будет плотность потока свободно распространяющейся частицы, описываемой, как мы уже знаем, плоской волной. Пусть частица массы m , обладающая импульсом $p = \hbar k$, движется вдоль оси x . Ее волновая функция имеет вид

$$\psi = A \exp i(kx - \omega t). \quad (4.20)$$

Подставляя это выражение в (4.19), получаем

$$j = \frac{\hbar k}{m} AA^* = \frac{p}{m} AA^* = v\psi\psi^* = v\rho,$$

где $v = p/m$ — скорость частицы. Таким образом, в случае свободно движущейся частицы формула (4.19) находится в полном соответствии с классикой.

Сравним теперь уравнение Шрёдингера (ограничившись случаем свободных частиц) с уравнением для электромагнитных волн

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = \nabla^2 \psi. \quad (4.21)$$

Решением этого уравнения является функция типа $\psi \propto \cos(\mathbf{kr} - \omega t)$. Но такое решение уравнению Шрёдингера не удовлетворяет, поскольку последнее, в отличие от (4.21), содержит лишь первую производную по времени, и поэтому его решение принципиально комплексно. Данный факт является весьма существенным для понимания смысла квантовомеханического уравнения. Хотя в дальнейшем мы и будем говорить о волнах бегущих или стоячих, о пучностях или узлах, но будем делать это исключительно для наглядности. Никаких реальных волн, распространяющихся в физической среде, волновая функция не описывает. Истинный смысл решения уравнения Шрёдингера — $\psi\psi^*$ — есть плотность вероятности нахождения частицы в данной точке пространства.

Перечислим основные свойства волновых функций. По своему смыслу волновая функция должна быть ограниченной, непрерывной и однозначной. Из того факта, что плотность потока вероятности выражается через градиент ψ , следует непрерывность первых производных волновой функции. Величина $U\psi$ (U — потенциал) всегда должна быть конечной. Поэтому $\psi = 0$ в тех точках, где $U = \infty$. И наконец, как уже указывалось выше, волновая функция должна быть нормированной.

Для состояния с определенной энергией E зависимость волновой функции от времени описывается множителем $\exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right)$, т. е.

$$\psi_E(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right). \quad (4.22)$$

Как было показано выше, для свободной частицы

$$\psi(x, y, z) = Ae^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}.$$

Подставляя (4.22) в уравнение Шрёдингера (4.16) и сокращая временной множитель, получаем уравнение для пространственной части волновой функции (4.22)

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U\right) \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z). \quad (4.23)$$

Состояния с определенной энергией называются в квантовой механике *стационарными состояниями*, а уравнение (4.23) — *стационарным уравнением Шрёдингера*, которое может быть записано в виде

$$\hat{H}\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z), \quad (4.24)$$

где оператор $\hat{H}$ — уже знакомый нам гамильтониан.

С математической точки зрения решение стационарного уравнения Шрёдингера представляет собой задачу на отыскание собственных функций оператора $\hat{H}$ и их собственных значений. Как известно из теории дифференциальных уравнений, конечные и однозначные во всей рассматриваемой области решения уравнения (4.24), вообще говоря, возможны лишь при определенных значениях энергии E . Но «вообще говоря» не означает «всегда». На самом деле, бывает и так, что стационарное уравнение Шрёдингера (4.23), или (4.24), имеет решения, соответствующие любым значениям E . Примером может служить волновая функция свободного движения (плоская волна), удовлетворяющая уравнению

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = E\psi \quad (4.25)$$

при любых значениях E . Такой случай носит название *случая сплошного спектра*. К нему относятся квантовомеханические задачи о рассеянии частиц, т. е. задачи об инфинитном движе-

нии. Задачи же о финитном движении (или, что то же самое, задачи о связанных состояниях) приводят к решениям, существующим лишь при определенных значениях E , т. е. к существованию дискретных уровней энергии. Проиллюстрируем этот важный результат (пока полученный только в принципе) на одном весьма простом примере. Рассмотрим движение электрона вдоль оси x между двумя отражающими стенками, которые для электрона являются «идеальными зеркалами». С волновой точки зрения — это случай стоячих волн, подобных колебаниям закрепленной на концах струны скрипки. Поскольку электрон не может пройти через стенки, амплитуда ψ должна быть нулем вне последних, а, значит, и на самих стенках. Таким образом, амплитуда ψ обращается в нуль при $x = 0$ и, скажем, a . Это — новые дополнительные условия, называемые *граничными условиями*. Итак, стоячие волны должны иметь узлы у каждой из стенок. Отсюда следует, что возможны волны не всех длин, а только те, для которых $\lambda = 2a$ или $2a/2$, $2a/3$, $2a/4$ и т. д. Дискретные волновые функции показаны на рис. 4.1 (электрон между двумя стенками). Аналогичное условие имеет, например, место для определенного тона звучания струны скрипки. Длина волны $\lambda = 2a$ дает главный тон, а другие длины волн $\lambda = 2a/2, 2a/3, \dots$ дают обертоны.

Волновая функция формально полностью совпадает с зависимостью амплитуды колебаний струны от координаты

$$\psi = A \sin \frac{2\pi x}{\lambda},$$

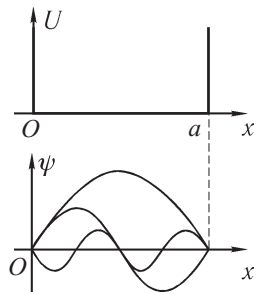


Рис. 4.1

однако в этом выражении $\lambda = h/p = h/(2mE)^{1/2}$ — дебройлевская длина волны электрона. Эта волновая функция удовлетворяет граничному условию $\psi = 0$ при $x = 0$. Второе граничное условие — равенство ψ нулю на второй границе, т. е. $\sin[(2\pi/\lambda)a] = 0$, выполняется только для определенных значений λ , а именно:

$$\frac{2\pi}{\lambda} a = n\pi, \quad (4.26)$$

где n — целое число.

Последнее условие (4.26) непосредственно дает «разрешенные» значения λ

$$\lambda_1 = 2a, \quad \lambda_2 = \frac{2a}{2}, \quad \dots \quad \lambda_n = \frac{2a}{n}. \quad (4.27)$$

Итак, мы видим, что существует бесчисленное множество возможных волновых функций электрона

$$\psi_n = A_n \sin \frac{\pi n}{a} x. \quad (4.28)$$

Амплитуда A_n может быть, конечно, различной для разных n .

Чтобы показать дискретность энергетических уровней, введем вместо λ энергию

$$E = \frac{mv^2}{2} = \frac{m}{2} \left(\frac{p}{m} \right)^2 = \frac{m}{2} \left(\frac{h}{m\lambda} \right)^2.$$

Заменяя λ ее разрешенными значениями λ_n из (4.27), получим

$$E_n = \frac{m}{2} \frac{h^2}{m^2} \frac{n^2}{4a^2} = \frac{h^2}{8ma^2} n^2. \quad (4.29)$$

Таким образом, возможны только определенные значения E , а именно — E_n . Наинизшим значением энергии будет

$$E_1 = \frac{h^2}{8ma^2} \quad (n = 1), \quad (4.30)$$

а ее более высокие значения оказываются в 4, 9, 16 и т. д. раз больше. Промежуточных значений энергии быть не может. Значения энергии E_n называют *собственными значениями*, а ψ_n — *собственными функциями*.

Если для энергии в стационарных состояниях мы имеем вполне определенные значения, то этого нельзя сказать об импульсе. Определенной является только величина p_x^2 . Импульс p_x не имеет определенного значения. Волновая функция частицы с точным заданным значением импульса всегда по необходимости комплексна, как это имеет место в плоской волне. Таково общее свойство квантовой механики.

На только что рассмотренном примере видно, что дискретность энергетических уровней вызвана граничными условиями. Этот пример показывает, как дискретные квантовые состояния могут быть поняты с точки зрения волновой механики. Нечто подобное должно иметь место и в атоме. Однако здесь положение оказывается существенно сложнее, чем в нашем примере, так как в атоме нет определенных границ. С другой стороны, в атоме водорода, например, электрон движется в электрическом поле протона (заряд e); потенциальная энергия электрона в таком поле определяется формулой $e^2/(4\pi\epsilon_0 r)$. На рис. 4.2 показана потенциальная энергия электрона в поле с кулоновским потенциалом.

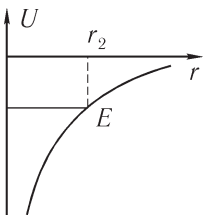


Рис. 4.2

Поскольку электрон притягивается ядром (и связан с ним), то его энергия должна быть отрицательной. Но его кинетическая энергия всегда положительна. Поэтому, если мы рассматриваем движение электрона классически, он может двигаться только в области, на границах которой его кинетическая энергия обращается в нуль (на рис. 4.2 эти границы задаются для ядра с зарядом Ze условиями $r_1 = 0$ и

$r_2 = Ze^2/(4\pi\epsilon_0 E)$). Данное условие подобно граничным условиям, рассмотренным ранее. По существу, оно означает, что электрон не может покинуть атом, если его энергия отрицательна (связанный электрон). В волновой картине это будет означать, что амплитуда волны должна обращаться в нуль на больших расстояниях от атома. Последнее условие приводит к существованию только дискретных уровней энергии электрона в атоме, но, конечно, расстояния между энергетическими уровнями будут совершенно иными, чем в приведенном выше примере.

4.2. Движение частицы в поле «прямоугольной ступеньки»

С помощью стационарного уравнения Шрёдингера мы теперь можем приступить к решению конкретных задач. Начнем с задачи о движении частицы в ступенчатом потенциале высотой U_0 , т. е. решим так называемую задачу об отражении от барьера. Будем для простоты рассматривать одномерное движение в потенциале вида

$$U(x) = \begin{cases} 0 & \text{при } x \leq 0; \\ U_0 & \text{при } x > 0. \end{cases} \quad (4.31)$$

Такая прямоугольная одномерная потенциальная ступенька изображена на рис. 4.3.

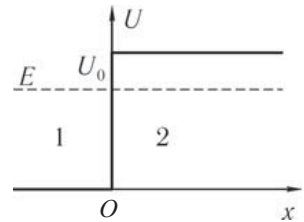


Рис. 4.3

Пусть полная энергия частицы $E < U_0$. Согласно классической механике область $x > 0$ для нее недоступна. Будем искать решение отдельно в областях 1 и 2.

В первой области ($x < 0$) уравнение Шрёдингера принимает вид

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0. \quad (4.32)$$

Введем обозначение $k_1^2 = 2mE/\hbar^2$. Общее решение этого уравнения имеет вид

$$\psi_1 = 1 \cdot e^{ik_1x} + Ae^{-ik_1x}. \quad (4.33)$$

Таким образом, фактически имеется падающая волна (ее амплитуду мы приняли равной единице) и отраженная с амплитудой A .

Во второй области ($x > 0$):

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - \frac{2m}{\hbar^2} (U_0 - E) \psi = 0. \quad (4.34)$$

Введем аналогичное обозначение $k_2^2 = 2m(U_0 - E)/\hbar^2$. Уравнение (4.34) имеет два решения: одно — вида e^{-k_2x} , а другое —

вида $e^{k_2 x}$. Второе решение физически неприемлемо, поскольку на бесконечности волновая функция должна обращаться в нуль, как указывалось ранее. Поэтому решение уравнения (4.34) имеет вид

$$\psi_2 = B e^{-k_2 x}. \quad (4.35)$$

где B — пока неизвестная постоянная.

Итак, мы получили два решения в разных областях, и нам надо согласовать их на границе, или, как говорят математики, надо сшить два решения. Выше указывалось, что волновая функция и ее первая производная должны быть непрерывны. Поэтому мы можем потребовать выполнения такой непрерывности в точке $x = 0$:

$$\begin{aligned} \psi_1(0) &= \psi_2(0); \\ \psi'_1(0) &= \psi'_2(0). \end{aligned} \quad (4.36)$$

Отсюда сразу следуют соотношения для амплитуд A и B :

$$\begin{aligned} 1 + A &= B; \\ ik_1(1 - A) &= -k_2 B. \end{aligned} \quad (4.37)$$

В результате

$$ik_1(1 - A) = -k_2(1 + A), \quad (4.38)$$

и это значит, что амплитуда отраженной волны A равна

$$A = \frac{1 + ik_2/k_1}{1 - ik_2/k_1}. \quad (4.39)$$

Интересно вычислить модуль отраженной волны, который определяет ее энергию (для простоты введем обозначение $k_2/k_1 = \alpha$):

$$\begin{aligned} |A| &= \left| \frac{1 - i\alpha}{1 + i\alpha} \right| = \frac{|1 - i\alpha|^2}{1 + \alpha^2} = \frac{1}{1 + \alpha^2} |1 - \alpha^2 - 2i\alpha| = \\ &= \frac{1}{1 + \alpha^2} \sqrt{(1 - \alpha^2)^2 + 4\alpha^2} = 1. \end{aligned} \quad (4.40)$$

Итак, модуль отраженной волны равен единице. В установившемся (стационарном) состоянии вся энергия падающей волны отражается, однако «под ступенькой» существует экспоненциально затухающая волновая функция с амплитудой

$$B = 1 + A = \frac{2}{1 + i\alpha}, \quad (4.41)$$

модуль которой равен

$$|B| = \left| 2 \cdot \frac{1 - i\alpha}{1 - \alpha^2} \right| = \frac{2}{1 + \alpha^2} \sqrt{1 + \alpha^2} = \frac{2}{\sqrt{1 + \alpha^2}}. \quad (4.42)$$

Полученный результат аналогичен случаю полного внутреннего отражения в оптике.

Рассмотрим теперь случай надбарьерного прохождения частицы массы m , (при этом ее энергия E должна быть больше высоты ступеньки U_0). Решение уравнения Шрёдингера

$$\psi'' + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U_0)\psi = 0 \quad (4.43)$$

аналогично предыдущему, и мы получаем

$$\begin{aligned} x < 0: \quad \psi'' + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi &= 0, \quad \psi_1 = e^{ik_1x} + Ae^{-ik_1x}, \\ x > 0: \quad \psi'' + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U_0)\psi &= 0, \quad \psi_2 = Be^{ik_2x}, \end{aligned} \quad (4.44)$$

где введены обозначения

$$k_1^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \quad k_2^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E - U_0). \quad (4.45)$$

Производим сшивку решений:

$$\begin{aligned} \psi_1(0) &= \psi_2(0): \quad 1 + A = B; \\ \psi_1'(0) &= \psi_2'(0): \quad ik_1 - ik_1A = ik_2B. \end{aligned} \quad (4.46)$$

Отсюда легко найти выражение для амплитуды прошедшей волны:

$$A = B - 1, \quad k_1 - k_1(B - 1) = k_2B, \quad B = \frac{2k_1}{k_1 + k_2}. \quad (4.47)$$

Таким образом, теперь, в отличие от подбарьерного отражения, волна частично отражается, а частично проходит над барьером. Для характеристики этого явления вводится коэффициент прохождения D , равный отношению потоков J_2/J_1 прошедшей и падающей волн.

Поток, как известно, равен произведению $v\rho$ (т. е. скорости на плотность). В области $x < 0$ кинетическая энергия частицы $T_1 = mv_1^2/2 = E$, а в области $x > 0$ — $T_2 = mv_2^2/2 = E - U_0$. Вспомнив, что, согласно введенным обозначениям, $E = k_1^2\hbar^2/(2m)$, а $E - U_0 = k_2^2\hbar^2/(2m)$, получим следующее выражение для отношения скоростей: $v_2/v_1 = k_2/k_1$. Кроме того, так как амплитуда падающей волны нами принята равной единице, то $\rho_2/\rho_1 = B^2$. Таким образом

$$D = \frac{J_2}{J_1} = \frac{v_2\rho_2}{v_1\rho_1} = \frac{k_2B^2}{k_1}. \quad (4.48)$$

Следовательно, несмотря на то, что энергия частицы больше высоты ступеньки, имеется не только прошедшая, но и отраженная волна, то есть частица «неполностью» проходит над

ступенькой. В самом деле, коэффициент прохождения равен

$$D = \frac{4k_1 k_2}{(k_1 + k_2)^2},$$

а коэффициент отражения

$$R = \left(\frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \right)^2.$$

При этом $R + D = 1$. Полученный результат существенно отличается от соответствующего результата классической механики, согласно которой в случае $E > U_0$ всегда $D = 1$, а $R = 0$. В квантовой механике, как мы видим, коэффициент прохождения равен единице только при $k_1 = k_2$, но последнее означает, что ступеньки просто нет. Необходимо также заметить, что смена направления движения частицы не влияет на ответ в силу симметричности полученного решения.

4.3. Прямоугольный барьер. Туннельный эффект

Теперь мы легко можем рассмотреть задачу о прохождении частицы под прямоугольным барьером конечной ширины (рис. 4.4).

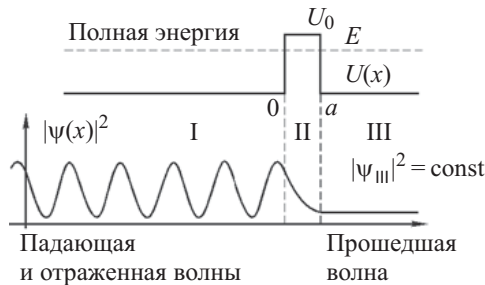


Рис. 4.4

Запишем уравнение Шрёдингера в различных областях, как это делалось выше:

$$\text{область I и III} \quad \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0, \quad (4.49)$$

$$\text{область II} \quad \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U_0) \psi = 0. \quad (4.50)$$

Решения этих уравнений имеют вид

$$\psi_I = 1 \cdot e^{i\sqrt{2mE} x/\hbar} + B e^{-i\sqrt{2mE} x/\hbar}, \quad \psi_{III} = C e^{i\sqrt{2mE} x/\hbar}, \quad (4.51)$$

$$\psi_{II} = \alpha e^{\sqrt{2m(U_0-E)} x/\hbar} + \beta e^{-\sqrt{2m(U_0-E)} x/\hbar}. \quad (4.52)$$

Здесь B — амплитуда отраженной волны, амплитуда падающей волны принята равной 1, C — амплитуда волны, прошедшей в область III («сквозь» барьер), α и β — амплитуды двух вещественных экспонент, через которые выражается волновая функция в области II (под барьером).

Коэффициент прозрачности барьера D представляет собой отношение потоков вероятностей прошедшей и падающей волн:

$$D = C^2. \quad (4.53)$$

Нетрудно показать, что за исключением случая, когда энергия частицы мало отличается от высоты барьера, определяющим в (4.52) является второй член, т. е. $\alpha \ll \beta$. Иными словами, можно считать, что в области II, под барьером, волновая функция спадает экспоненциально:

$$\psi_{II} \approx \beta E^{-\sqrt{2m(U_0-E)} x/\hbar}. \quad (4.54)$$

Тогда коэффициент прозрачности D прямоугольного барьера высотой U_0 и шириной a можно получить непосредственно из (4.54):

$$D = |\psi_{II}(a)|^2 \approx e^{-2\sqrt{2m(U_0-E)} a/\hbar}. \quad (4.55)$$

Полученный результат легко обобщается на случай барьера произвольной формы, который можно разбить на ряд прямоугольных барьеров (рис. 4.5).

Суммируя действие этих элементарных барьеров, получим

$$D = \exp \left(-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(U-E)} dx \right). \quad (4.56)$$

Строго говоря, под знаком корня должна стоять приведенная масса

$$\mu = \frac{mM}{m+M},$$

где M — масса тела, образующего потенциальный барьер.

Прохождение частицы под потенциальным барьером представляется на первый взгляд парадоксальным. Действительно, частица, находящаяся внутри потенциального барьера при полной энергии E , меньшей

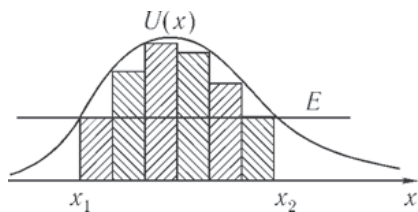


Рис. 4.5

высоты барьера U_0 , должна иметь отрицательную кинетическую энергию $p^2/(2\mu)$, ибо в классической механике

$$E = \frac{p^2}{2m} + U(x).$$

В нашем случае $U(x) > E$, а значит $p^2/(2m) < 0$, что бессмысленно, поскольку p — действительная величина. Именно поэтому такие области и недоступны для классической частицы. Однако, согласно квантовой механике, частица может быть обнаружена в этой «запретной» зоне, т. е. квантовая механика как бы разрешает кинетической энергии быть отрицательной, а импульсу — мнимой величиной.

На самом деле последнее заключение неверно. Рассматривать полную энергию как сумму потенциальной и кинетической энергии можно только в классической механике, ведь это означает, что мы знаем одновременно импульс p и координату x частицы. Деление энергии на кинетическую и потенциальную в квантовой механике бессмысленно, а потому и нет парадокса. Таков формальный ответ. Обнаружить частицу внутри барьера при $E < U_0$ конечно можно. Однако при этом мы вносим по принципу неопределенностей дополнительную дисперсию импульса (Δp^2), и уже нельзя утверждать, что энергия частицы равна E . Какова же она? Туннельный эффект (так называют в квантовой механике возможность «просачивания» частицы под барьером) замечен при $D \sim 1$, т. е. на таких расстояниях l , что

$$\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)} l \approx 1. \quad (4.57)$$

Тем самым мы должны фиксировать координату частицы с точностью $\Delta x < l$, а при этом неизбежно появляется дисперсия импульса

$$\overline{\Delta p^2} > \frac{\hbar^2}{4\Delta x^2} = \frac{\hbar^2}{4l^2}.$$

Из соотношения (4.57) следует, что

$$l^2 \sim \frac{\hbar^2}{8m(U_0 - E)},$$

и значит

$$\overline{\Delta p^2} > \frac{\hbar^2 8m(U_0 - E)}{4\hbar^2} = 2m(U_0 - E) \quad \text{или} \quad \frac{\overline{\Delta p^2}}{2m} > (U_0 - E),$$

то есть изменение кинетической энергии частицы, вносимое при нашей попытке обнаружить частицу под барьером, больше той энергии, которой ей недостает до высоты барьера U_0 .

Прохождение частицы под потенциальным барьером называют *туннельным переходом* — название как бы означает, что «частица роет туннель под горой потенциального барьера».

Чтобы наши выводы стали понятнее, поясним, что понимается под термином «вероятность проникновения под барьером», который определяется выражением (4.56). В соответствии с вероятностным толкованием волновой функции это значит, что

если к барьеру слева подходит N частиц с энергией E (или скоростью $v = \sqrt{2E/m}$), то в среднем лишь их доля w (т. е. wN частиц) от полного числа пройдет через барьер, а доля $(1 - w)$ (т. е. $(1 - w)N$ частиц) отразится от него и начнет двигаться налево.

Очевидно, что в силу экспоненциальной зависимости, туннельный эффект реален только для очень легких частиц на очень маленьких расстояниях.

Рассмотрим конкретный пример. Поместим на близком расстоянии друг от друга две металлические, например, железные, пластинки. Зависимость потенциальной энергии и атома, и электрона от координаты примерно соответствует прямоугольному барьеру. Высоту потенциального барьера для атома можно считать приблизительно равной той энергии, которую нужно затратить, чтобы оторвать его от кристалла, т. е. энергии сцепления атома в кристалле. Для железа это 3,7 эВ. Пусть расстояние между пластинками втрое больше атомного $d = 10\text{Å} = 10^{-7}\text{ см}$. Вероятность туннелирования атома железа (его масса $M_{\text{Fe}} = 56 \times 1,6 \cdot 10^{-24} \approx 9 \cdot 10^{-23}\text{ г}$, а кинетическая энергия — порядка тепловой $E \sim k_{\text{Б}}T \sim 0,03\text{ эВ}$, $U_0 - E = 3,7\text{ эВ}$) будет

$$w = \exp\left(-\frac{2 \cdot 10^{-7}}{10^{-27}} \sqrt{2 \cdot 9 \cdot 10^{-23} \cdot 3,7 \cdot 1,6 \cdot 10^{-12}}\right) = \\ = \exp\left(-2 \cdot 10^{20} \cdot 3,5 \cdot 10^{-17}\right) \approx \exp(-6000) \approx 10^{-2000}.$$

Таким образом, атом перейдет из одной пластинки в другую за время порядка $1/w = 10^{2000} = 10^9$ лет, т. е. все время существования Вселенной слишком мало, чтобы можно было дожидаться туннельного перехода хотя бы одного атома.

Ну а для электрона в той же ситуации? Его потенциал почти такой же (потенциал ионизации у железа равен 4,2 эВ), но масса — в 10^5 раз меньше. Для вероятности туннелирования сразу же получается увеличение в экспоненте в $\sqrt{10^5} \approx 300$ раз, т. е. $w \sim 10^{-10}$. Кажется, что и этого слишком мало. Проведем вычисления: число электронов в $1\text{ см}^3 \sim 10^{23}$, их скорость $v \approx 3 \cdot 10^7\text{ см/с}$, следовательно за 1 с на 1 см^2 поверхности налетает 10^{30} частиц, т. е. число протуннелировавших в 1 с будет $\sim wN = 10^{20}\text{ см}^{-2}$. Это уже очень много. Если к тому же еще приложить напряжение $\sim 1\text{ В}$, то можно получить токи порядка нескольких амперов. Но стоит щель увеличить вдвое — до 20Å — как $w \sim 10^{-20}$, и ток упадет в 10^{10} раз.

Явление туннелирования «частицы» аналогично полному отражению от границы двух сред в оптике. Следует упомянуть,

что оптическое туннелирование наблюдал еще Ньютон. Он брал треугольную призму и прижимал к одной из ее граней сферическую линзу. Оказалось, что свет проходит не только в месте соприкосновения, а в небольшом кольце вокруг него.

Задачи

1. Найти плотность потока вероятности для плоской волны $\psi = e^{ip_z/\hbar} = e^{ikz}$ и сферической волны $\psi = 1/(kr) e^{ikr}$.

Решение. По определению комплексно-сопряженная волновая функция плоской волны $\psi^* = e^{-ikz}$, для сферической волны $\psi^* = 1/(kr) e^{-ikr}$. Поэтому для плоской волны по определению потока получается: $j_x = j_y = 0$ и $j_z = \hbar k/m = p_z/m = v_z$, где v_z — скорость частицы, описываемой плоской волной ψ . В случае сферической расходящейся волны $\psi = (1/kr) e^{ikr}$ вектор плотности потока направлен по радиусу-вектору $\mathbf{r}$. Так как радиальная компонента вектора ∇ есть $\partial/\partial r$, то по определению потока получаем

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar k}{m} \frac{1}{(kr)^2} \frac{\mathbf{r}}{r} = \frac{v}{(kr)^2} \frac{\mathbf{r}}{r},$$

или что то же самое: (так как $\mathbf{k} \parallel \mathbf{r}$),

$$\mathbf{j} = \frac{1}{(kr)^2} \frac{\mathbf{p}}{m} = \frac{\mathbf{v}}{(kr)^2}.$$

Тот же результат можно получить и в декартовых координатах:

$$j_x = \frac{i\hbar}{2m} \left(\psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} - \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = \frac{\hbar k}{m} \frac{1}{(kr)^2} \frac{x}{r} = \frac{1}{(kr)^2} \frac{p}{m} \sin \vartheta \cos \varphi = \frac{1}{(kr)^2} \frac{p_x}{m} = \frac{v_x}{(kr)^2}.$$

Аналогично получаются выражения для j_y и j_z .

2. Найти коэффициент прозрачности прямоугольного потенциального барьера высоты U_0 и ширины a для частицы массы m и энергии $E < U_0$.

Решение. Фактически в задаче требуется получить формулу (4.55). Будем считать, что $U = 0$ при $x < 0$ и $x > a$, и $U = U_0$ при $0 < x < a$ (см. рис. 4.4). Пусть частица движется в положительном направлении оси x (т. е. из $-\infty$). Тогда, согласно (4.51) и (4.52), волновая функция имеет вид: $\psi = e^{ikx} + B e^{-ikx}$ в области $x < 0$, $\psi = \alpha e^{\kappa x} + \beta e^{-\kappa x}$ под барьером (т. е. в области $0 < x < a$), и $\psi = C e^{ikx}$ за барьером (при $x > a$). Здесь $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$ и $\kappa = \sqrt{2m(U_0 - E)/\hbar^2}$. Сшивая волновые функции и их производные в точках $x = 0$ и $x = a$, получаем систему уравнений относительно B , α , β и C :

$$\begin{aligned} 1 + B &= \alpha + \beta, \\ ik(1 - B) &= \kappa(\alpha - \beta), \\ \alpha e^{\kappa a} + \beta e^{-\kappa a} &= C e^{ika}, \\ \kappa(\alpha e^{\kappa a} - \beta e^{-\kappa a}) &= ik C e^{ika}. \end{aligned}$$

Решая эту систему, находим интересующий нас коэффициент C (согласно (4.53) коэффициент прозрачности $D = |C|^2$):

$$C = \frac{4ik\kappa e^{-ika}}{(k + i\kappa)^2 e^{\kappa a} - (k - i\kappa)^2 e^{-\kappa a}}.$$

Отсюда получаем, что коэффициент прозрачности

$$D = \left[1 + \frac{(k^2 + \kappa^2)^2}{4k^2\kappa^2} \operatorname{sh}^2 \kappa a \right]^{-1}.$$

Если ширина барьера достаточно велика, а именно $\kappa a \gg 1$, то

$$D \approx \frac{16k^2\kappa^2}{(k^2 + \kappa^2)^2} e^{-2\kappa a} = \frac{16E(U_0 - E)}{U_0^2} \exp\left(-\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)}\right),$$

т. е. приходим к выражению (4.55) (с точностью до предэкспоненциального множителя).

3. При какой энергии электрон беспрепятственно пройдет над прямоугольным барьером высотой $U_0 = 5$ эВ и шириной $a = 0,1$ нм?

Ответ: $E = U_0 + (\pi^2 \hbar^2 n^2 / (2ma^2)) = (5 + 37,62n^2)$ эВ, где $n = 1, 2, 3, \dots$

4. Электрон, находившийся в основном состоянии в одномерной прямоугольной потенциальной яме ширины $a = 0,4$ нм и глубины $U_0 = 10$ эВ, переведен в возбужденное состояние с энергией $E \approx 10^{-2}$ эВ (нуль отсчета энергии — состояние покоя электрона вне ямы). Оценить время жизни возбужденного состояния, считая, что оно определяется вылетом электрона из ямы, а не переходом в основное состояние.

Решение. В соответствии с условиями задачи считаем, что потенциал $U = 0$ при $x < 0$ и $x > a$, и $U = -U_0$ при $0 < x < a$. Вероятность вылета электрона в 1 с оценим как nD , где n — частота ударов электрона о стенку, а D — коэффициент прозрачности ступеньки высоты U_0 для частицы с энергией E . Как известно, $D = 4kk'/(k + k')^2$, где $k = \sqrt{2m(U_0 + E)}/\hbar$, $k' = \sqrt{2mE}/\hbar$ — волновые числа электрона в яме и вне ее. Следовательно, $D = 4\sqrt{E(U_0 + E)}/(\sqrt{U_0 + E} + \sqrt{E})^2 \approx 4\sqrt{EU_0}/U_0 \approx 0,13$; $n \sim v/a = \sqrt{2U_0/m}a \approx 5 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$. В результате $\tau \approx (nD)^{-1} \sim 10^{-15} \text{ с}$. Следует, однако, иметь в виду, что приведенная здесь оценка является оценкой по порядку величины, поскольку, как видно из полученного результата, электрон вылетает из ямы после 2–4 столкновений с краем ямы, а в этом случае используемый метод является весьма приближенным.

5. Волновая функция основного состояния частицы в одномерной бесконечно глубокой яме ширины a имеет вид: $\psi = \sqrt{2/a} \sin(\pi x/a)$ при $0 \leq x \leq a$ и $\psi = 0$ при $x < 0$ и $x > a$. Найти средние значения координаты x , ее квадрата, импульса и квадрата импульса частицы.

Решение. По правилу вычисления квантовомеханических средних имеем

$$\overline{x} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* x \psi dx = \frac{2}{a} \int_0^a x \sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right) dx = \frac{a}{2}; \quad \overline{x^2} = \frac{2}{a} \int_0^a x^2 \sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right) dx = \frac{a^2}{3};$$

$$\overline{p} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \frac{\hbar}{i} \frac{d\psi}{dx} dx = \frac{2\pi\hbar}{ia^2} \int_0^a \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right) dx = 0;$$

$$\overline{p^2} = -\frac{2\hbar^2}{a} \int_0^a \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \frac{d^2}{dx^2} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) dx = \frac{\pi^2 \hbar^2}{a^2}.$$

Теперь можно рассчитать $\overline{\Delta x^2} = \overline{x^2} - \overline{x}^2$ и $\overline{\Delta p^2} = \overline{p^2} - \overline{p}^2$ и сравнить их произведение с тем, что следует из соотношения неопределенностей. Нетрудно получить, что

$$\overline{\Delta x^2} \cdot \overline{\Delta p^2} \sim \hbar^2.$$

Глава 5

ДИСКРЕТНОСТЬ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ. ГАРМОНИЧЕСКИЙ ОСЦИЛЛЯТОР. КУЛОНОВСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

5.1. Частица в потенциальной яме

Согласно классической физике финитное движение частицы происходит в ограниченной области пространства — потенциальной яме, определяемой физической природой взаимодействия частиц. Иными словами, потенциальная яма есть область, в которой на частицу действует сила, удерживающая ее в этой области. Термин «потенциальная яма» происходит от вида графика, изображающего зависимость потенциальной энергии частицы от координат, и применяется как в классической, так и в квантовой теории. Основное свойство потенциальной ямы — удерживать частицу, кинетическая энергия которой меньше глубины ямы; такая частица внутри потенциальной ямы будет находиться в связанном состоянии.

Связанное состояние — это состояние системы частиц, при котором их относительное движение происходит в ограниченной области пространства (т. е. является финитным) в течение длительного времени по сравнению с характерными для данной системы периодами. В природе существует огромное число связанных систем: от звездных скоплений и макроскопических тел до микрообъектов — молекул, атомов, ядер.

В классической механике частица с энергией, меньшей глубины потенциальной ямы, попав в нее, не сможет выйти и будет двигаться внутри ямы; положение частицы на дне ямы отвечает устойчивому равновесию и соответствует нулевой кинетической энергии. Если же энергия частицы превышает глубину потенциальной ямы, то она преодолевает действие сил притяжения и свободно покидает яму. Примером

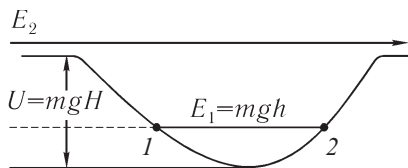


Рис. 5.1

может служить движение упругого шарика, находящегося в поле сил земного притяжения, в обычной яме с жесткими стенками (рис. 5.1). Шарик массы m с энергией $E_1 < U$ не может покинуть

потенциальную яму глубиной $U = mgH$, где g — ускорение свободного падения, а H — высота ямы (обычной), в которую попал шарик, и будет совершать колебания между точками 1 и 2 (если пренебречь трением), поднимаясь лишь до высоты $h = E_1/mg$. Если же энергия шарика $E_2 > U$, то он покинет яму и уйдет на бесконечность с постоянной скоростью v , определяемой из соотношения $mv^2/2 = E_2 - U$.

В отличие от классической механики, в квантовой механике энергия, которой может обладать частица, находясь в потенциальной яме в связанном состоянии, принимает не непрерывные, а дискретные значения, т. е. существуют дискретные уровни энергии, причем наименьший (основной) уровень лежит выше дна ямы. Действительно, вследствие квантовомеханического соотношения неопределенностей между координатой x и импульсом p частицы $\Delta p \cdot \Delta x \sim \hbar$ локализация частицы ($\Delta x \rightarrow 0$) вблизи минимума потенциала приводит к большому значению ее средней кинетической энергии частицы (из-за большого разброса в значениях импульса $\Delta p \sim \hbar/\Delta x$). С другой стороны, уменьшение степени локализации ($\Delta x \neq 0$) приводит к увеличению средней потенциальной энергии, так как частица проводит значительное время в области пространства, где потенциал превышает минимальное значение. Энергия основного состояния соответствует наименьшей возможной полной энергии квантовомеханической системы, совместимой с соотношением неопределенностей.

В предыдущей главе уже упоминалось, что дискретность энергетических уровней микрочастицы, находящейся в какой-либо потенциальной яме, отчетливо проявляется в спектрах излучения и поглощения атомов, молекул, ядер. Ярким подтверждением дискретности атомных уровней являются эксперименты по возбуждению и ионизации атомов электронным ударом, впервые проведенные в 1913 г. Д. Франком и Г. Герцем (см. гл. 3). В этой главе мы рассмотрим ряд примеров стационарных состояний микрочастицы, находящейся во внешнем потенциальном поле.

Начнем наше рассмотрение с простейшей квантовомеханической задачи о частице массы m в одномерном потенциальном «ящике» с бесконечными стенками и шириной a (см. рис. 4.1). Фактически, мы эту задачу уже решали, когда обсуждали в предыдущей главе движение электрона между двумя абсолютно отражающими стенками. Посмотрим, как ее решение получается непосредственно из уравнения Шрёдингера.

Стационарное уравнение Шрёдингера (4.23) в данном случае имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = (E - U) \psi(x), \quad \text{или} \quad \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0. \quad (5.1)$$

Решением этого уравнения является функция

$$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \quad \text{где} \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}. \quad (5.2)$$

Физические условия на ψ -функцию на границах $(0, a)$ совершенно понятны — сквозь бесконечный потенциальный барьер частица не может даже протуннелировать, и, в силу непрерывности волновой функции, это приводит к условиям на границах потенциала

$$\psi \Big|_{x=0, a} = 0. \quad (5.3)$$

Значит, решение (5.2) уравнения (5.1) можно записать в виде

$$\psi = C \sin(kx) \quad (5.4)$$

со следующим из (5.3) и (5.4) условием $ka = n\pi$. Последнее определяет возможные значения k , а следовательно, и дискретные значения энергии E , которые в силу связи k и E (см. (5.2)) равны

$$E_n = \frac{\pi^2 (\hbar/a)^2}{2m} n^2, \quad (5.5)$$

где $n = 1, 2, 3 \dots$

Случай $n = 0$ означает, что частицы нет вообще, т. е. этот случай решением не является. Напомним, что именно граничные условия определяют дискретность допустимых значений энергии частицы.

Константу C найдем из условия нормировки ψ -функции:

$$\begin{aligned} 1 = \int \psi^2 dx &= \int_0^a C^2 \sin^2(kx) dx = \frac{C^2}{k} \int \sin^2(kx) d(kx) = \\ &= \frac{C^2}{k} \int_0^a \frac{1 - \cos 2kx}{2} d(kx) = \frac{C^2}{2k} ka, \end{aligned} \quad (5.6)$$

откуда следует, что $C = \sqrt{2/a}$ и, таким образом, решение уравнения (5.1) имеет вид

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \left(n \frac{\pi x}{a} \right). \quad (5.7)$$

Здесь необходимо отметить, что в стационарном состоянии k не есть волновое число волны де Бройля, ибо ψ -функция в данном случае не является плоской волной. Дело в том, что у частицы нет определенного импульса, имеется лишь распределение по k , а в основном состоянии ($n = 1$) вообще $\Delta p \sim p$. В этом смысле $p \neq \hbar k$, хотя k строго определено. Это и есть проявление корпускулярно-волнового дуализма. Мы уже подчеркивали, что

в квантовой механике можно говорить лишь о полной энергии системы, но нельзя делить ее на кинетическую и потенциальную.

Посмотрим, как выглядит наше решение (волновая функция и ее квадрат) при разных n . На рис. 5.2а изображена волновая функция частицы в одномерной потенциальной яме с бесконечными стенками; на рис. 5.2б — вероятность нахождения частицы в пространстве (на этом рисунке масштаб энергий уровней не соблюден).

Из полученного результата можно сделать следующие выводы:

1. Энергия частицы E в потенциальной яме не может быть произвольной, она принимает ряд дискретных значений.

2. Наименьшая возможная энергия $E_1 = \hbar^2 \pi^2 / (2ma^2)$ не соответствует «классическому» минимуму — дну ямы. Она называется *нулевой энергией*, и ее существование есть следствие принципа неопределенностей: ограничив частицу областью возможных значений координат $(0, a)$, мы вносим разброс по импульсам, т. е. минимальная энергия всегда отлична от нуля. Исходя из приведенных ранее соображений, что энергия основного состояния соответствует наименьшей возможной полной энергии квантовомеханической системы, совместимой с принципом неопределенностей, легко оценить энергию основного состояния частицы в прямоугольной яме ширины a с бесконечными стенками. В данном случае $\Delta x \approx a$, а потому импульс частицы $p \approx \Delta p \sim \hbar/a$. Если отсчитывать, как это принято, энергию частицы от дна ямы, то ее минимальная энергия будет равна

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2ma^2}, \quad (5.8)$$

Что, естественно, совпадает с выражением (5.5) для энергии при $n = 1$.

3. Спектр возможных значений энергии частицы в прямоугольной яме с бесконечными стенками квадратичный ($E_n \propto n^2$).

4. Дискретность энергетических уровней с необходимостью приводит к дискретности спектров излучения и поглощения энергии.

5. Как видно из рис. 5.2, по мере увеличения энергии (числа n) максимумы кривой $|\psi|^2$ располагаются все ближе и ближе и картина «сливается», становясь классическим равномерным распределением, при котором частица с равной вероятностью

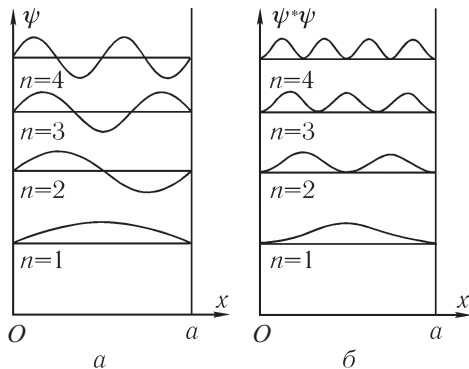


Рис. 5.2

может находиться в любой точке от 0 до a . Это еще одна иллюстрация уже упоминавшегося критерия: классическая механика соответствует условию $a \gg \lambda$, т. е. при длинах волн, много меньших размеров системы, в которой движется (локализована) частица, квантовомеханические особенности частиц оказываются несущественными.

Рассмотренный нами случай потенциальной ямы с бесконечными стенками имеет скорее методическое, нежели практическое значение. Реально мы имеем дело с ямами со стенками конечной высоты, и, разумеется, наиболее интересен вариант, когда потенциальная яма не одномерна, а трехмерна. Рассмотрим простой трехмерный случай, когда потенциальная яма сферически симметрична относительно некоторого силового центра. Это означает, что $U = U(r)$, где $r \equiv |\mathbf{r}|$. Ограничимся нахождением только сферически симметричных решений — решений, зависящих только от r , т. е. $\psi = \psi(r)$. Тогда в уравнении Шрёдингера для нашего случая

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad \text{или} \quad \frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi + (E - U)\psi = 0 \quad (5.9)$$

радиальная часть лапласиана, записанного в сферических координатах, имеет вид

$$\Delta = \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr}. \quad (5.10)$$

В отличие от одномерного уравнения, здесь появился новый член $2/r \cdot d/dr$.

Сделаем в (5.9) замену переменных: $\psi = \xi/r$. Тогда

$$\frac{d}{dr} \left(\frac{\xi}{r} \right) = \frac{1}{r} \frac{d\xi}{dr} - \frac{1}{r^2} \xi, \quad \frac{d^2}{dr^2} \left(\frac{\xi}{r} \right) = -\frac{1}{r^2} \frac{d\xi}{dr} + \frac{1}{r} \frac{d^2\xi}{dr^2} - \frac{1}{r^2} \frac{d\xi}{dr} + \frac{2}{r^3},$$

и мы имеем

$$\frac{d^2(\xi/r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d(\xi/r)}{dr} = \frac{1}{r} \frac{d^2\xi}{dr^2}.$$

Получается, что уравнение (5.9) для ψ свелось к следующему уравнению для функции ξ :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\xi}{dr^2} + (E - U)\xi = 0. \quad (5.11)$$

Это уравнение математически тождественно уравнению для одномерного движения, но с одним отличием — при $r = 0$ функция $\xi(r)$ должна не только быть конечной, но и обращаться в нуль, так как в противном случае функция $\psi = \xi/r$ обращалась бы в бесконечность при $r = 0$. Поэтому задача о движении частицы в трехмерном сферически симметричном потенциале эквивалентна

одномерной задаче с потенциалом, определяемым выражением

$$U(x) = \begin{cases} \infty & \text{при } x = 0; \\ -U_0 & \text{при } x < a; \\ 0 & \text{при } x > a. \end{cases} \quad (5.12)$$

Нас будут интересовать состояния финитного движения, относящиеся к дискретному спектру энергий $0 < E < U_0$. Так как функция $U(x)$ является ступенчатой, то для решения задачи удобно разбить область изменения x , как мы это делали при решении задачи о прохождении частицы через потенциальный барьер, на два участка с постоянными значениями U .

В области $0 < x < a$ уравнение Шрёдингера имеет вид

$$\psi'' + k_1^2 \psi = 0, \quad k_1^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E, \quad (5.13)$$

а в области вне ямы

$$\psi'' - k_2^2 \psi = 0, \quad k_2^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (U_0 - E). \quad (5.14)$$

Общие решения этих уравнений можно записать в виде

$$\psi_1(x) = a \sin(k_1 x + \alpha), \quad \psi_2(x) = b e^{-k_2 x} + c e^{k_2 x}, \quad (5.15)$$

где индексами 1 и 2 обозначены решения внутри и вне ямы соответственно. Из граничного условия $\psi_1(0) = 0$ следует, что $\alpha = 0$. Чтобы волновая функция оставалась всюду конечной, необходимо соблюдение условия $c = 0$. И, наконец, из условия непрерывности волновой функции и ее производной по координате в точке $x = a$ найдем

$$\operatorname{tg}(k_1 a) = -\frac{k_1}{k_2}, \quad (5.16)$$

откуда получаем, что

$$\sin(k_1 a) = \pm \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m a^2 U_0}} k_1 a. \quad (5.17)$$

При выводе этого соотношения мы использовали тригонометрическое равенство $\sin^2 \alpha = \operatorname{tg}^2 \alpha / (1 + \operatorname{tg}^2 \alpha)$ и следующую из формул (5.13) и (5.14) связь $k_1^2 + k_2^2 = 2m U_0 / \hbar^2$.

Изобразив графически левую и правую части последнего уравнения (рис. 5.3), найдем точки пересечения прямых с синусоидой. При этом корни данного уравнения,

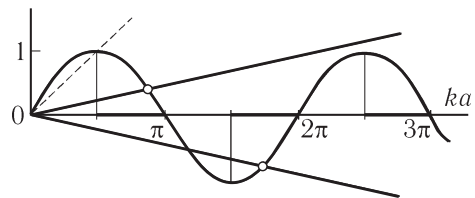


Рис. 5.3

отвечающие собственным значениям E , будут соответствовать тем точкам пересечения, для которых $\operatorname{tg}(k_1 a) < 0$, то есть будут находиться в четных четвертях окружности (эти участки оси абсцисс выделены на рисунке жирными отрезками).

Из графика видно, что корни уравнения (т. е. связанные состояния) существуют не всегда; штриховой линией показано предельное положение прямой, соответствующей условию $k_1 a = \pi/2$. Именно этим условием определяется минимальное значение энергии частицы в яме конечной глубины — ее нулевая энергия, равная величине

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2}. \quad (5.18)$$

Стационарные уровни возникают только в том случае, если $E < U_0$. Поэтому уровни в потенциальной яме рассматриваемого типа возникают лишь при выполнении неравенства

$$Ua^2 > \frac{\pi^2 \hbar^2}{8m}. \quad (5.19)$$

В левой части последнего неравенства стоят параметры потенциальной ямы, а в правой — только постоянные числа и универсальные постоянные. Если полученное нами условие не выполнено (потенциальная яма слишком узкая или слишком мелкая), в ней не помещается ни одного энергетического уровня. Иными словами, в таком случае, несмотря на то, что потенциал является для частицы притягивающим, связанного состояния не образуется. Подобная ситуация реально встречается. Например, силы взаимодействия между двумя нейтронами являются силами притяжения, однако ядра, состоящего из двух нейтронов, в природе не существует. Аналогичным образом не существует и ядра, состоящего из двух протонов.

Следует отметить еще одно отличие классического и квантового поведения частицы в потенциальной яме. Согласно квантовой механике частица, находящаяся в потенциальной яме со «стенками» конечной толщины (типа кратера вулкана), в результате туннельного эффекта может покинуть последнюю, даже если ее энергия меньше высоты стенок потенциальной ямы. В этом случае говорят, что уровни энергии частицы являются *квазистационарными*, так как частица «живет» в таком состоянии конечное время. О подобных уровнях также говорят как о *метастабильных*. Все уровни частицы в потенциале со стенками конечной толщины имеют конечную ширину, т. е. энергия такого состояния точно не определена (состояние не является строго стационарным); при этом ширина состояния зависит, естественно, от его энергии и формы потенциала.

Форма потенциальной ямы и ее размеры (глубина и ширина), определяемые физической природой взаимодействия частиц,

могут быть различными. Два частных случая формы потенциальных ям имеют очень большое значение в физике:

1. Кулоновская потенциальная яма ($U = -Ze^2 / (4\pi\epsilon_0 r)$), описывающая притяжение атомного электрона ядром с зарядом Z .

2. Потенциал гармонического осциллятора ($U = kx^2/2$), играющий важную роль в физике твердого тела, электромагнитного излучения, колебательных спектров молекул и являющийся одной из моделей ядерного потенциала.

Для одномерного движения справедлива так называемая *осцилляционная теорема*: волновая функция $\psi_n(x)$ дискретного спектра, соответствующая $(n + 1)$ -му по величине собственному значению E_n , обращается в нуль (при конечных значениях x) n раз. Примером может служить рассмотренная выше задача о частице в прямоугольной яме (см. рис. 5.2).

Обсуждая вопрос о поведении системы при больших квантовых числах, мы показали, что при этих условиях поведение частицы утрачивает особенности, характерные для микромира, — оно скорее напоминает ее классическое поведение. Это является частным случаем более общего принципа — *принципа соответствия*, выдвинутого Бором, который гласит:

«Любая новая теория, претендующая на большую общность, чем общепринятые теории, обязательно должна переходить в «старую» в тех условиях, в которых была построена и проверена на опыте «старая физика».

5.2. Квантовый осциллятор

Перейдем теперь к рассмотрению характерных задач квантовой механики, и прежде всего к задаче о квантовом осцилляторе. Общее для всех осцилляторов заключается в том, что их энергия складывается из двух частей. Одно слагаемое пропорционально квадрату отклонения осциллятора от положения равновесия — это потенциальная энергия. Если q — величина такого отклонения, то потенциальная энергия равна

$$U = \gamma \frac{q^2}{2}. \quad (5.20)$$

Коэффициент γ называется *жесткостью* осциллятора. Второе слагаемое — кинетическая энергия — может быть записано в виде

$$T = \beta \frac{\dot{q}^2}{2}, \quad (5.21)$$

где $\dot{q}$ — скорость изменения величины q во времени. Величину β называют *массой осциллятора*. Как бы ни был конкретно устроен осциллятор, его угловая частота $\omega = 2\pi\nu$ и период коле-

баний T выражаются через жесткость γ и массу β следующим образом:

$$\omega = \sqrt{\frac{\gamma}{\beta}}, \quad T = 2\pi \sqrt{\frac{\beta}{\gamma}}. \quad (5.22)$$

В случае маятника можно считать, что роль жесткости играет ускорение свободного падения g , а массы — длина маятника l (поскольку для маятника как кинетическая, так и потенциальная энергия — обе пропорциональны реальной механической массе).

Таким образом можно рассмотреть сразу все осцилляторы независимо от их физической природы. Иначе говоря, осциллятором является частица, движущаяся в потенциале вида

$$U = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2, \quad (5.23)$$

где ω — частота классического осциллятора (на рис. 5.4 изображен потенциал гармонического осциллятора и дано схематичное изображение волновой функции стационарного состояния). В общем случае это задача о малых колебаниях вблизи положения устойчивого равнове-

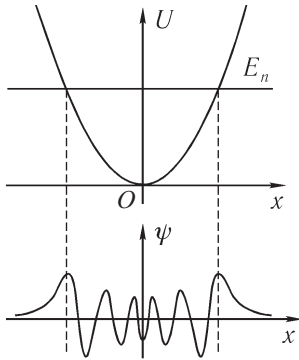


Рис. 5.4

сия. Нам несущественно, как реализован осциллятор: представляет ли он собой груз на пружинке или колебательный контур.

Согласно осцилляционной теореме, если частица движется в области размером L , то на этой длине должно укладываться целое число полувольт (т. е. должна образоваться стоячая волна):

$$L(E_n) \approx n \frac{\lambda}{2}. \quad (5.24)$$

Поскольку длина волны де Бройля

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}, \quad (5.25)$$

то, если энергию отсчитывать от дна ямы, получаем

$$L(E_n) \approx \frac{\pi \hbar}{\sqrt{2mE_n}} n. \quad (5.26)$$

Найдем, как зависит в нашем конкретном гармоническом потенциале характерный размер L от энергии уровня E_n . Характерная область находится из условия

$$U(L) = E_n. \quad (5.27)$$

Из выражения для потенциала (5.23) получаем

$$E_n \approx \frac{1}{2} m \omega^2 L_n^2 \longrightarrow L_n \propto \frac{\sqrt{E_n}}{\omega}. \quad (5.28)$$

С учетом (5.26) находим следующее соотношение:

$$\frac{\sqrt{E_n}}{\omega} \propto \frac{n \hbar}{\sqrt{2mE_n}} n \quad (5.29)$$

или

$$E_n = C n \hbar \omega, \quad (5.30)$$

где C — константа. Чтобы отыскать ее величину, воспользуемся принципом соответствия Бора, который в нашем случае означает, что при больших квантовых числах расстояние между соседними уровнями должно равняться классической частоте движения, т. е.

$$\frac{dE_n}{dn} = \hbar \omega_{\text{кл}}. \quad (5.31)$$

Отсюда сразу следует, что $C = 1$.

Точное решение задачи о гармоническом осцилляторе приводит к спектру его состояний

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega. \quad (5.32)$$

Таким образом, при $n = 0$ энергия равна не нулю, а $E_0 = \hbar \omega / 2$. Это связано с соотношением неопределенностей, и, как мы уже неоднократно подчеркивали, используя его, легко получить оценку нулевой энергии. Учитывая, что

$$p \sim \frac{\hbar}{2x}, \quad U = \frac{kx^2}{2}, \quad E = \frac{kx^2}{2} + \frac{\hbar^2}{8mx^2}, \quad (5.33)$$

и минимизируя полную энергию, находим характерную амплитуду нулевых колебаний осциллятора

$$\frac{dE}{dx} = kx - \frac{\hbar^2}{4mx} = 0, \longrightarrow x_0 = \sqrt[4]{\frac{\hbar^2}{4km}}. \quad (5.34)$$

Подставляя (5.34) в выражение для энергии (5.33), получаем

$$E_0 = \frac{\hbar \omega}{2}. \quad (5.35)$$

Отметим, что спектр оказался эквидистантным. Кроме того, легко записать уравнение квантования энергии трехмерного осциллятора как сумму трех одномерных:

$$E_n = \hbar \omega \left(n_1 + n_2 + n_3 + \frac{3}{2}\right) = \hbar \omega \left(n + \frac{3}{2}\right), \quad (5.36)$$

где $n = n_1 + n_2 + n_3$ называют *главным квантовым числом* осциллятора.

Мы применили к осциллятору, не интересуясь его устройством, принципы квантовой механики, установленные первоначально для некой частицы, находящейся в потенциальной яме (электрона). Естественно ожидать, что общие принципы должны быть такими же и для других частиц.

Особо следует подчеркнуть одно важное свойство квантового осциллятора. Когда энергия минимальна, классический осциллятор находится в покое в положении равновесия, между тем как квантовый в наинизшем состоянии при $n = 0$ совершает колебания — «нулевые колебания». Кинетическая и потенциальная энергии этих колебаний $\sim \hbar\omega$. Среднее значение координаты осциллятора равно нулю, а среднее значение квадрата координаты дается приведенной выше формулой. Это замечательное свойство квантовых осцилляторов хорошо проверено на опыте и чрезвычайно важно для современной физики.

Если мы рассмотрим звуковые колебания твердого тела как набор квантовых осцилляторов, то получим, что при абсолютном нуле температуры все атомы твердого тела не неподвижны, а совершают нулевые колебания. Если же рассматривать электромагнитные волны как набор осцилляторов в пустом пространстве, то мы придем к заключению, что в пустоте, даже когда в ней нет частиц или квантов, должны происходить «нулевые колебания» электромагнитного поля, и эти колебания были обнаружены экспериментально.

5.3. Заряженная частица в кулоновском поле

Перейдем к задаче о движении заряженной частицы в кулоновском потенциале (рис. 5.5). Для нас это одна из самых интересных задач, поскольку она описывает состояния электрона в атоме.

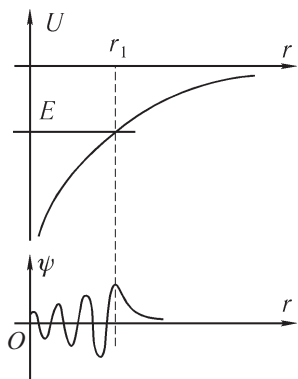


Рис. 5.5

Мы уже не раз обсуждали вопрос о том, как найти основное состояние квантовой системы: надо минимизировать, с учетом соотношения неопределенностей, полную энергию. Для электрона, находящегося в кулоновском поле ядра с зарядом Ze , полная энергия определяется выражением

$$E = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2}{2mr^2}. \quad (5.37)$$

Дифференцирование этого выражения по r приводит к следующему условию

для минимального значения энергии:

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} - \frac{\hbar^2}{mr^3} = 0 \quad (5.38)$$

или

$$r_{\text{Б}} = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{Ze^2}. \quad (5.39)$$

Мы получили значение боровского радиуса для электрона в поле ядра с зарядом Ze . Такой атом называется *водородоподобным*. Энергию основного состояния можно найти, подставляя (5.39) в (5.37):

$$E = -\frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} Z^2. \quad (5.40)$$

Аналогичным образом могут быть найдены возбужденные состояния. Волновые функции высших квантовых состояний, согласно осцилляционной теореме, имеют n узлов. Поэтому характерная длина волны λ такого состояния будет равна $2\pi r/n$, что приводит к увеличению кинетической энергии этих состояний по сравнению с (5.40). Действительно, импульс электрона с длиной волны λ , согласно де Бройлю, может быть оценен как

$$p \sim \frac{h}{\lambda} = \frac{n\hbar}{r}, \quad (5.41)$$

а кинетическая энергия

$$T = \frac{p^2}{2m} \sim \frac{n^2 \hbar^2}{2mr^2}. \quad (5.42)$$

Если провести минимизацию полной энергии, как это делалось выше, то мы получим для состояния с квантовым числом n

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{mZe^2} n^2, \quad (5.43)$$

что соответствует радиусу его боровской орбиты, а для энергии этого состояния:

$$E_n = -\frac{mZ^2 e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}. \quad (5.44)$$

Фактически, дискретные значения энергии электрона в атоме следуют из условия, что на длине орбиты, по которой движется электрон, должно укладываться целое число волн. Если радиус орбиты r , то n -му состоянию электрона соответствует условие

$$2\pi r = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad \text{или} \quad mv_n = n \frac{h}{2\pi r}. \quad (5.45)$$

Мы предположили, что радиус орбиты r имеет фиксированное значение. Согласно квантовой механике радиусы орбит «разбросаны» в окрестности классически устойчивой орбиты. В каче-

стве оценки взято значение r , которое соответствует минимуму энергии $E(r)$.

В действительности электрон может находиться с разной вероятностью на любом расстоянии от ядра. Наше упрощение состоит в предположении, что это определенное, равное r расстояние находится из условия минимальности полной энергии. Поэтому нельзя доверять числовому множителю впереди полученной формулы, хотя он случайно и оказался правильным. Однако всему остальному, а главное, зависимости от квантового числа n , доверять можно.

Отметим также, что в формулу (5.44) для уровней энергии атома водорода, строго говоря, входит не масса электрона, а приведенная масса системы протон–электрон. Поэтому спектры энергии, например, обычного водорода и его тяжелого изотопа — дейтерия несколько отличаются друг от друга (так называемый *изотопический сдвиг*).

Существование данного эффекта экспериментально наблюдается не только для водорода, что вполне понятно, поскольку полученное решение справедливо для любой «водородоподобной» системы — системы из двух частиц с противоположными зарядами, связанных лишь электростатическими силами. Это — однократно ионизованный гелий, двукратно ионизованный литий, Be^{+++} и т. д. Сюда же относятся позитроний — система e^+e^- , мюонные и пионные атомы (или, как их еще называют, *мезоатомы*), т. е. атомы, в которых один из электронов замещен на отрицательный мюон μ^- или пион π^- (их массы составляют соответственно $\approx 207 m_e$ и $\approx 274 m_e$). В этих и других такого рода водородоподобных системах эффект изотопического сдвига сказывается особенно заметно.

Почти водородоподобные спектры наблюдаются у щелочных металлов, в которых один слабосвязанный с атомом наружный электрон движется в поле ядра и $(Z - 1)$ электронов, образующих замкнутую оболочку благородных газов. Различие заключается в том, что если в атоме водорода электростатическое поле является полем точечного заряда, то в щелочных металлах это не так. Формула для энергии n -го уровня имеет вид

$$E_n = -AZ_{\text{эф}}^2 \frac{1}{(n - \sigma_l)^2}, \quad (5.46)$$

где σ_l — поправка на неточность, зависящая от орбитального движения электрона (от типа симметрии его движения), а $Z_{\text{эф}}$ — эффективный заряд ядра, учитывающий экранирующее действие электронов замкнутой оболочки.

Одно замечание: при решении мы считали, что ψ -функция — это функция только расстояния частицы от кулоновского центра, а не угловых переменных, т. е. искали сферически симметричные

решения. Позже мы выясним, чему соответствуют решения, не обладающие сферической симметрией. Сейчас лишь отметим, что решение полной задачи не приводит к появлению новых уровней энергии.

Задачи

1. Потенциальную энергию взаимодействия $U(z)$ атома гелия с плоской поверхностью твердого тела можно аппроксимировать прямоугольной ямой типа (5.12) ширины $a = 0,5$ нм. Полагая, что волновая функция адсорбированного атома в основном состоянии достигает максимума при $z = 0,99a$, определить среднее значение координаты z для адсорбированных атомов в основном состоянии.

Решение. Внутри ямы ($0 \leq z \leq a$) волновая функция $\psi = A \sin(kx)$, а вне ее ($z > a$) — $\psi = B \exp(-\kappa z)$. Условие сшивания при $z = a$ дает $\operatorname{ctg}(ka) = -\kappa/k$. Так как максимум ψ достигается при $z_1 = 0,99a$, то $kz_1 = \pi/2$, или $k = (\pi/2a)(1 + \delta)$, где $\delta = 0,01$. Тогда условие сшивания можно переписать в виде

$$\frac{\cos(\pi/2 + \delta\pi/2)}{\sin(\pi/2 + \delta\pi/2)} \approx -\frac{\pi\delta}{2} = -\frac{\kappa}{k}, \quad \text{т. е.} \quad \kappa = \frac{\pi\delta k}{2} \approx \left(\frac{\pi}{2}\right)^2 \frac{\delta}{a}.$$

Отсюда видно, что $\kappa \ll 1/a$, поэтому плотность вероятности нахождения атома вне ямы $|\psi|^2 dz \propto \exp(-2\kappa z) dz$ заметно убывает на расстояниях, значительно больших a , и с хорошей точностью можно положить $\bar{z} \sim 1/(2\kappa) \approx 10$ нм.

2. Частица массы m находится в одномерной прямоугольной яме с абсолютно непроницаемыми стенками ($0 < x < a$). Найти вероятность нахождения частицы с наименьшей энергией в области $a/3 < x < 2a/3$ и число энергетических уровней в интервале $(E, E + dE)$.

$$\text{Ответ: } w = \frac{1}{3} + \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \approx 0,61; \quad dN = \frac{a}{\pi\hbar} \sqrt{\frac{m}{2E}} dE.$$

3. Показать, что в основном состоянии гармонического осциллятора $\Delta p \times \Delta x = \hbar/2$, где Δp и Δx — среднеквадратичные отклонения импульса и координаты от их средних. Волновая функция этого состояния имеет вид $\psi_0 = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \exp(-\alpha x^2/2)$, где $\alpha = m\omega/\hbar$.

Решение. Легко убедиться, что для рассматриваемого состояния $\bar{p}$ и $\bar{x}$ равны нулю. Поэтому $\overline{\Delta p^2} = \overline{p^2}$ и $\overline{\Delta x^2} = \overline{x^2}$. Находя $\overline{p^2}$ и $\overline{x^2}$ по правилу вычисления квантовомеханических средних (имея в виду, что $\hat{p} = (\hbar/i) d/dx$, а $\hat{x} = x$), получаем

$$\overline{p^2} = -\hbar^2 \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\alpha x^2}{2}\right) \frac{d^2}{dx^2} \exp\left(-\frac{\alpha x^2}{2}\right) dx = \frac{\alpha \hbar^2}{2},$$

$$\overline{x^2} = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp(-\alpha x^2) dx = \frac{1}{2\alpha},$$

и таким образом,

$$\overline{p^2} \cdot \overline{x^2} = \frac{\hbar^2}{4} \quad \text{или} \quad \sqrt{\overline{\Delta p^2}} \cdot \sqrt{\overline{\Delta x^2}} = \frac{\hbar}{2}.$$

4. В угарном газе СО из-за возбуждения колебаний молекул наблюдается пик поглощения инфракрасного излучения на длине волны $\lambda = 4,61$ мкм. Опре-

делить амплитуду A_0 нулевых колебаний молекул СО. Оценить температуру, при которой амплитуда тепловых колебаний превзойдет A_0 .

Решение. Для осциллятора $\overline{E_{\text{кин}}} = \overline{E_{\text{пот}}} = E/2$, т. е. в основном состоянии

$$\frac{E_0}{2} = \frac{\hbar\omega}{4} = \frac{1}{2} \frac{k A_0^2}{2}, \quad k = \mu\omega^2, \quad \omega = \frac{2\pi c}{\lambda},$$

$$\mu = \frac{m[\text{O}] m[\text{C}]}{m[\text{O}] + m[\text{C}]} = 11,3 \cdot 10^{-24} \text{ г}, \quad A_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega}} = 3,3 \cdot 10^{-10} \text{ см}.$$

Амплитуда тепловых колебаний превзойдет A_0 , когда средняя энергия теплового движения, приходящаяся на одну степень свободы, станет больше энергии нулевых колебаний, т. е. $k_B T \geq \hbar\omega$, или $T \geq 3000 \text{ К}$.

5. Позитроний представляет собой связанную систему из электрона и позитрона, вращающихся вокруг центра масс этой системы. Найти уровни энергии позитрония.

Решение. Отличие позитрония от водорода сказывается только в приведенной массе: для водорода $\mu_{\text{H}} = m_e M_p / (m_e + M_p) \approx m_e$, а для позитрония $\mu_{\text{п}} = m_e / 2$, так как массы электрона и позитрона равны.

Отсюда следует, что уровни энергии позитрония по абсолютной величине практически в два раза меньше уровней энергии водорода для одних и тех же значений квантового числа n , т. е.

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{4(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}.$$

Глава 6

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ КВАНТОВАНИЕ. СПИН ЭЛЕКТРОНА

6.1. Пространственное квантование

Энергия физической системы в зависимости от формы потенциальной кривой может иметь либо непрерывный, либо дискретный спектр. В то же время другая физическая величина — момент импульса $\mathbf{L}$ — для любой системы может принимать только определенный, дискретный ряд значений. Момент импульса характеризует вращательное (угловое) движение. При изучении такого движения удобно пользоваться полярной системой координат (рис. 6.1). В этой системе положение точки характеризуется расстоянием r от начала отсчета, полярным углом θ между полярной осью z и радиусом-вектором $\mathbf{r}$ и азимутальным углом φ , отсчитываемым в плоскости xy от оси x .

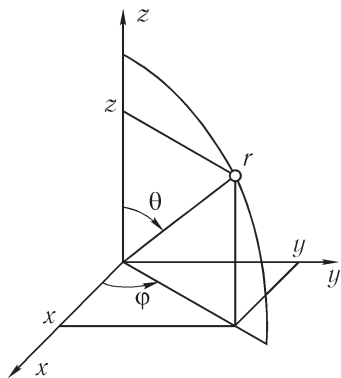


Рис. 6.1

Волновая функция ψ_{L_z} , описывающая состояние с определенным значением проекции L_z на ось z аналогична плоской волне де Бройля $\exp[i(p_x/\hbar)z]$: роль координаты играет азимутальный угол φ (угол поворота вокруг оси z), а роль проекции импульса — проекция момента импульса на эту ось; оператор проекции момента импульса имеет вид: $\hat{L}_z = -i\hbar (\partial/\partial\varphi)$, и, таким образом,

$$\psi_{L_z} \propto e^{i(L_z/\hbar)\varphi}. \quad (6.1)$$

При этом по смыслу угловой переменной углы φ и $\varphi + 2\pi$ описывают одно и то же положение частицы относительно оси z : если систему повернуть вокруг оси z на угол 2π , то она перейдет сама в себя. Поэтому волновые функции должны удовлетворять условию периодичности

$$\psi_{L_z}(\varphi) = \psi_{L_z}(\varphi + 2\pi). \quad (6.2)$$

Как следует из (6.1), это условие выполняется лишь в том

случае, если $L_z/\hbar$ принимает целочисленные значения. Следовательно, L_z , в отличие от проекции импульса p_z , может принимать только дискретные значения:

$$L_z = m_l \hbar, \quad \text{где} \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (6.3)$$

Таким образом, проекция момента импульса на любую ось квантуется и равна целому числу постоянных Планка (на рис. 6.2 дано схематическое изображение квантования проекции L_z момента импульса $\mathbf{L}$ на ось z).

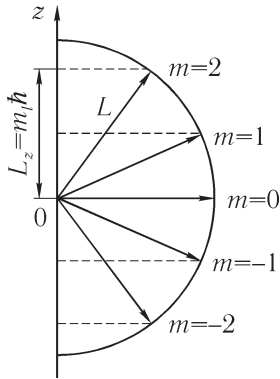


Рис. 6.2

Квантование проекции момента означает, что вектор квантового момента импульса не может иметь произвольного направления по отношению к любому фиксированному направлению в пространстве. Этот факт получил название *пространственного квантования*. Оно выглядит крайне необычно: поскольку направление оси z можно выбрать произвольно, то проекции момента на два различных направления (z и z') квантуются одинаково. Возможные значения проекции момента на оси x и y также определяются формулой (6.3).

Может показаться, что квантование проекции L_z приводит к тому, что вектор $\mathbf{L}$ составляет лишь определенные углы с осью, как это схематично показано на рис. 6.2. Однако полученный результат имеет совсем другой смысл. Формула (6.3) показывает, что при измерении проекции момента импульса мы в результате опыта обязательно получим число, являющееся кратным $\hbar$. Однако значение L_z до этого вовсе не должно быть равно целому числу $\hbar$. До и после опыта ψ -функции вовсе не обязаны совпадать. Мы вправе лишь утверждать, что ψ -функция состояния, имевшегося до опыта, т. е. ψ -функция любого физического состояния, может быть представлена в виде суперпозиции собственных решений:

$$\psi = \sum_m c_m \psi_m = \sum_m c_m \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}, \quad (6.4)$$

где множитель $1/\sqrt{2\pi}$ возникает как результат нормировки функций ψ_m .

Система, описываемая такой ψ -функцией, не обладает определенной проекцией момента $\mathbf{L}$. Вектор $\mathbf{L}$ может быть направлен произвольным образом, но при измерении L_z всегда будет найдено какое-то одно из m значений, входящих в сумму (6.4). Вероятность найти значение $L_z = m\hbar$ определяется, как всегда, величиной $|c_m|^2$.

Таким образом, вектор момента импульса не имеет определенного направления в пространстве. В этом смысле рис. 6.2 является условным. При фиксированном значении проекции момента на ось z вектор момента импульса как бы прецессирует вокруг этой оси, из-за чего проекции L_x и L_y не имеют определенных значений (рис. 6.3). В данном случае мы снова сталкиваемся с действием квантовомеханического принципа неопределенностей.

Проекция момента не может быть больше его абсолютного значения. Поэтому при фиксированной величине модуля момента возможные значения числа m_l ограничены сверху числом l . Если l задано, то проекция момента может принимать $2l + 1$ значений.

Найдем возможные значения момента импульса. Средние значения проекций L_x , L_y и L_z , как и любых других величин, могут иметь в данном состоянии определенные значения. Если никаких предварительных операций для фиксации проекции момента на какое-либо направление не производилось (нет выделенной поляризации частиц), то все направления равноправны и средние значения квадратов проекций момента импульса одинаковы:

$$\langle L_x^2 \rangle = \langle L_y^2 \rangle = \langle L_z^2 \rangle. \quad (6.5)$$

Это утверждение вместе с правилом квантования проекции момента (6.3) позволяет определить возможные значения квадрата момента импульса.

Среднее значение квадрата момента, как и в классической механике, равно сумме средних значений квадратов проекций. Учитывая равенство (6.5), получим

$$\langle L^2 \rangle = \langle L_x^2 \rangle + \langle L_y^2 \rangle + \langle L_z^2 \rangle = 3\langle L_z^2 \rangle. \quad (6.6)$$

При любой ориентации момента его квадрат имеет одну и ту же величину. Следовательно,

$$L^2 = \langle L^2 \rangle = 3\langle L_z^2 \rangle. \quad (6.7)$$

Все значения L_z равновероятны, если никакого отбора по возможным состояниям не производилось. Поэтому среднее значение $\langle L_z^2 \rangle$ равно сумме всех $2l + 1$ возможных значений $\langle L_z^2 \rangle$ от $l\hbar$ до $-l\hbar$, деленной на их полное число:

$$\begin{aligned} \langle L_z^2 \rangle &= \hbar^2 \frac{l^2 + (l-1)^2 + \dots + (-l)^2}{2l+1} = \frac{2\hbar^2}{2l+1} (1^2 + 2^2 + 3^2 + \dots + l^2) = \\ &= \frac{2\hbar^2}{2l+1} \frac{l(l+1)(2l+1)}{6} = \frac{\hbar^2}{3} l(l+1). \end{aligned}$$

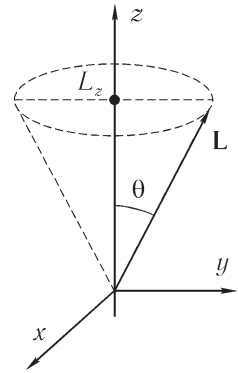


Рис. 6.3

Здесь мы использовали известное выражение для суммы квадратов целых чисел от 1 до l . Подставив полученное значение $\langle L_z^2 \rangle$ в (6.6), найдем

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1). \quad (6.8)$$

Равенство (6.8) определяет закон квантования квадрата момента импульса, т. е. его длину.

Число m_l , от которого зависят значения проекции момента, называется *магнитным квантовым числом*. Этот термин обусловлен тем, что, как мы увидим в дальнейшем, проекция магнитного момента, создаваемого движением заряженной частицы, пропорциональна проекции момента импульса этой частицы, определяемого числом m_l . Максимальное значение магнитного квантового числа $m_{\max} = l$, а минимальное $m_{\min} = -l$. Число l , определяющее возможные значения квадрата момента, называется *орбитальным квантовым числом*.

Отметим еще одно отличие квантового момента от классического. Максимальное значение проекции квантового момента $\hbar l$ не равно модулю момента $\hbar \sqrt{l(l+1)}$, а меньше его. Мы уже подчеркивали, что в силу соотношения неопределенностей у микрочастицы не могут быть одновременно известны проекции момента на две различные оси. Зафиксировав состояние с определенным L_z , мы вносим неопределенность в проекции L_x и L_y . В квантовой механике задание L^2 и одной из проекций момента импульса полностью определяет вращательное состояние тела.

6.2. Состояния атомных электронов с разными моментами импульса

Зная закон квантования момента импульса, мы можем теперь полностью классифицировать состояние электрона в атоме. Действительно, электрон в атоме может обладать и ненулевым моментом импульса $\mathbf{l}$, таким, что

$$|\mathbf{l}|^2 = \hbar^2 l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad (6.9)$$

а его проекция на заданную ось принимает при этом значения

$$l_z = \hbar m_l, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l. \quad (6.10)$$

Как уже упоминалось, вектор $\mathbf{l}$ принято называть *орбитальным моментом импульса*, l — орбитальным квантовым числом, а m_l — магнитным квантовым числом (оно определяет возможные значения проекции орбитального момента $\mathbf{l}$ на какую-либо ось). Отметим, что при обозначении m_l индекс « l » часто опускают, однако мы вводим его, чтобы не путать магнитное квантовое число с массой электрона.

Исторически (это пришло из оптики) состояния с различными l имеют соответственно следующие наименования:

$l = 0$ называется *s-состоянием* (от английского слова *sharp*),

$l = 1$ называется *p-состоянием* (от английского слова *principal*),

$l = 2$ называется *d-состоянием* (от английского слова *diffuse*), и так далее по алфавиту (*f, g, h, ...*).

Раньше мы искали стационарное состояние атома водорода, предполагая, что решение является сферически-симметричным, т. е. зависит только от радиуса, но не от угловых переменных. Теперь снимем это ограничение. Представим ψ -функцию в виде произведения угловой и радиальной компонент (что, оказывается, возможно):

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y(\theta, \varphi). \quad (6.11)$$

В механике доказывается, что кинетическая энергия тела, движущегося в поле центральных сил, может быть представлена как сумма кинетических энергий радиального и вращательного движений, т. е.

$$\frac{p^2}{2m} = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{L^2}{2mr^2}, \quad (6.12)$$

где момент импульса L является интегралом движения (сохраняющейся величиной) в центральном поле. Поэтому, если у тела есть ненулевой угловой момент, то эффективную потенциальную энергию радиального движения удобно представить в виде

$$U_{\text{эф}} = U(r) + \frac{L^2}{2mr^2} = U(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}, \quad (6.13)$$

где $U(r)$ — обычная потенциальная энергия (в атоме — энергия кулоновского взаимодействия). Таким образом, формально уравнение Шрёдингера имеет такой же вид, как и в радиально-симметричном поле, но с другим потенциалом (к кулоновскому потенциалу теперь добавляется центробежный).

Поскольку величина момента импульса тела, находящегося в поле центральных сил, сохраняется, то волновые функции частицы в таком поле являются собственными функциями оператора квадрата момента импульса:

$$\widehat{L^2} \psi = L^2 \psi = \hbar^2 l(l+1) \psi, \quad (6.14)$$

а уравнение Шрёдингера имеет следующий вид:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r \psi + \left(E - U - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right) \psi = 0. \quad (6.15)$$

Радиальная волновая функция $R(r)$ квантуется так же, как и ψ -функция симметричного состояния (*s-состояние*). Обозначим

соответствующие радиальные квантовые числа через n_r . Согласно вычислениям в *чисто кулоновском поле* энергия электрона зависит только от квантового числа n , такого что $n = n_r + l$, $n_r = 1, 2, 3, \dots$, $l = 0, 1, 2, 3, \dots$

Поэтому

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad (6.16)$$

Это число называется *главным квантовым числом*.

Отметим, что радиальное квантовое число однозначно связано с числом узлов радиальной волновой функции (т. е. точек, в которых эта функция обращается в нуль) *внутри* области, в которой эта функция определена, а именно: число таких узлов равно $n_r - 1$. Как нетрудно убедиться, квантовое число n состояний частицы в бесконечно глубокой прямоугольной потенциальной яме (§ 5.1) точно так же связано с числом узлов соответствующей волновой функции внутри интервала ее определения.

На рис. 6.4 показаны угловые распределения плотности s -, p - и d -электронов в атоме при различных значениях магнитного

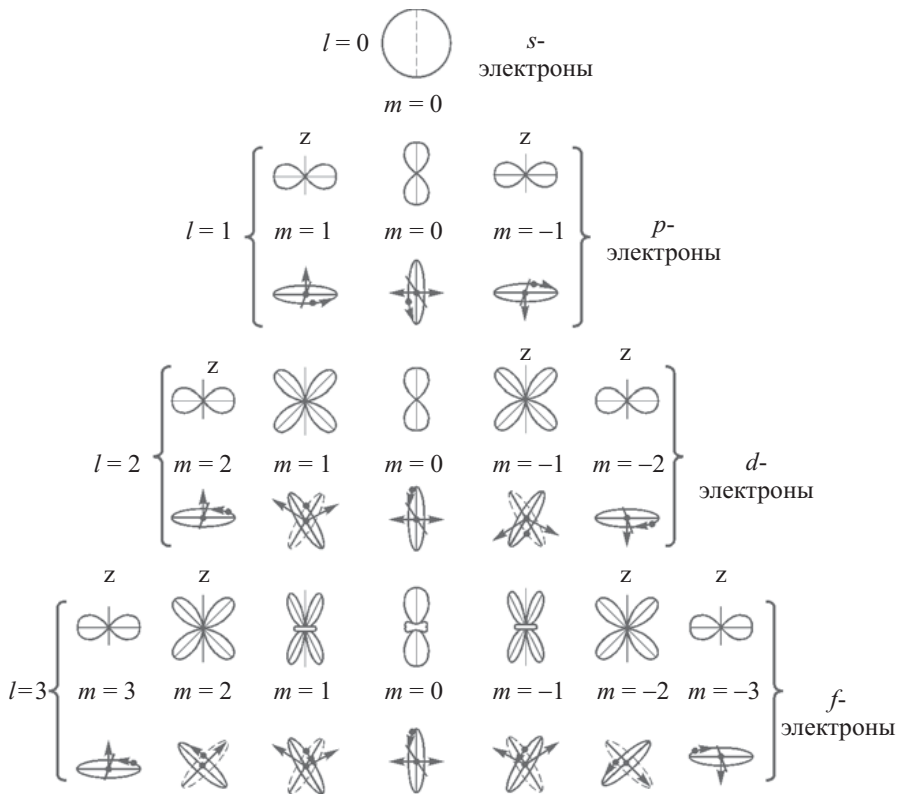


Рис. 6.4

квантового числа m_l . Одновременно показано, какому движению электрона такие состояния соответствуют в боровской модели атома.

Распределение по углам обладает симметрией тела вращения около той оси, на которую фиксирована проекция момента импульса (на рисунке это ось z). При $l = 0$ электрон может находиться лишь в s -состоянии, которому соответствует полная шаровая симметрия. Следует заметить, что в модели атома Бора такого состояния просто нет. При $l = 1$ симметрия состояния соответствует симметрии типа диполя, при $l = 2$ возможна и симметрия типа квадруполь, когда максимум вероятности нахождения электрона соответствует углу $\theta = \pi/4$.

Распределение заряда по радиусу определяется радиальной волновой функцией $R(r)$. Так, для сферически симметричных состояний заряд сферического слоя радиуса r и толщины dr равен

$$dQ(r) = \rho(r) dr = 4\pi r^2 R^2(r) dr. \quad (6.17)$$

У s -состояния волновая функция $R(r)$ максимальна в нуле, а с ростом радиального квантового числа максимум ее смещается все дальше от центра (рис. 6.5). Поскольку распределение заряда определяется согласно формуле (6.17) произведением $r^2 R^2(r)$, то его максимум всегда смещен от центра атома, но чем больше радиальное квантовое число, тем больше это смещение, то есть, грубо говоря, тем дальше расположен электрон от ядра.

Обратим еще раз внимание на следующий факт: в теории Бора электроны движутся по плоским орбитам, т.е. они не могут быть сферически симметричными. Согласно этой теории нулевым моментом импульса обладал бы электрон,

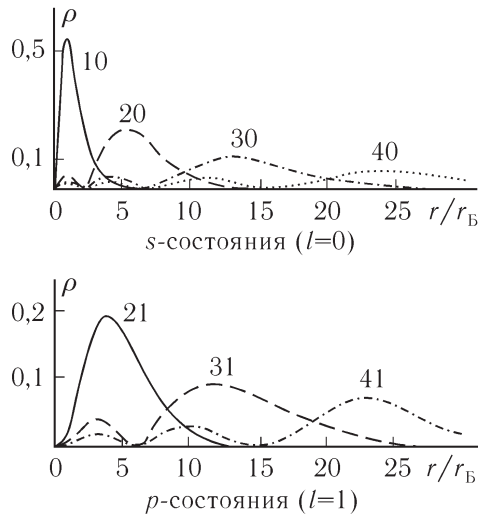


Рис. 6.5

движущийся прямолинейно вдоль радиуса, но тогда по классическим законам он бы натолкнулся на ядро. В квантовой механике, в которой нет представления о движении электронов по орбитам, нет и никаких препятствий для реализации сферически симметричных состояний атома. Поэтому волновая функция электрона в атоме может быть сферически симметричной, т.е.

зависит только от радиуса. В таком случае, как мы уже говорили, энергия определяется выражением

$$E_n = -\frac{mZ^2e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2n^2}. \quad (6.18)$$

На рис. 6.6 показано распределение электронной плотности по радиусу в боровской модели и при квантовомеханическом описании. Как указывалось выше, радиальная волновая функция имеет число узлов, на единицу меньшее, чем номер соответствующего стационарного состояния. Это хорошо видно из рис. 6.5.

Итак, при заданной энергии (данном значении n) возможны состояния со всеми l , удовлетворяющими условию $0 \leq l \leq n-1$, а всего квантовое число l может принимать n различных значений. Однако при данном l электрон может находиться в $2l+1$ состояниях с различными значениями квантового числа m_l . Таким образом, нетрудно расчитать число различных состояний, соответствующих одной и той же энергии, и оно равно

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = \frac{1+(2n-1)}{2} n = n^2. \quad (6.19)$$

В этом случае говорят, что уровень вырожден, а число состояний, соответствующих одной и той же энергии, определяет кратность вырождения. В нашем случае получается n^2 -кратное вырождение. Несколько забегаая вперед, отметим, что для стационарных состояний электрона в кулоновском поле имеет место еще дополнительное двукратное вырождение, связанное со спином электрона, так что на самом деле в кулоновском поле электронный уровень оказывается $2n^2$ -кратно вырожденным.

Обратимся теперь к вопросу о магнитном квантовом числе m_l . Если заряженная частица (в нашем случае — электрон) обладает ненулевым моментом импульса, то это означает, что в системе имеются токи, следовательно, система должна обладать и магнитным моментом.

Рассмотрим классическую задачу о магнитном моменте электрона, движущегося по окружности (рис. 6.7). С движением заряженной частицы массой m со скоростью v по окружности радиуса r связаны как механический момент $\mathbf{L}$, так и магнитный $\boldsymbol{\mu}$.

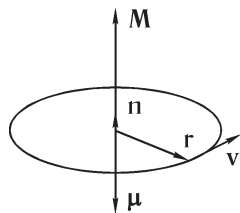


Рис. 6.7

Момент импульса

$$\mathbf{L} = m[\mathbf{r} \mathbf{v}], \quad (6.20)$$

а магнитный момент

$$\mu = IS, \quad (6.21)$$

где I — протекающий ток, равный $-ev/(2\pi r)$, а $S = \pi r^2$ — площадь кольца, охватываемого током. Но поскольку $[\mathbf{r} \mathbf{v}] = \mathbf{L}/m$, то

$$\mu = -\frac{e}{2} [\mathbf{r} \mathbf{v}] = -\frac{e}{2m} \mathbf{L}. \quad (6.22)$$

Коэффициент связи между μ и $\mathbf{L}$ называется *гиромагнитным отношением*. Последнее не всегда равно $e/(2m)$, и поэтому соотношение между μ и $\mathbf{L}$ обычно записывается в виде

$$\mu = -g \frac{e}{2m} \mathbf{L}, \quad (6.23)$$

где коэффициент g называется g -фактором; для орбитального движения электрона он равен 1. Ясно, что такая же связь справедлива для проекций:

$$\mu_z = -\frac{e}{2m} L_z. \quad (6.24)$$

Как уже не раз говорилось, чтобы найти выражение для операторов физических величин, надо просто заменить численные равенства операторными, т. е. для оператора магнитного момента мы имеем

$$\hat{\mu}_z = -\frac{e}{2m} \hat{L}_z. \quad (6.25)$$

Отсюда сразу можно сказать, что правила квантования проекции магнитного момента электрона с заданным значением орбитального числа l такие же, как и для L_z :

$$\mu_z = -\hbar \frac{e}{2m} m_l. \quad (6.26)$$

Итак, проекция момента импульса электрона L_z и связанного с ним магнитного момента μ_z определяется одним и тем же квантовым числом m_l . Разница лишь в единицах: L_z выражается в единицах $\hbar$, а μ_z — в единицах $e\hbar/(2m) = 0,927 \times 10^{-23}$ Дж/Тл. Эта величина называется *магнетоном Бора* и обозначается через μ_B . Таким образом, закон квантования проекции магнитного момента может быть записан в форме

$$\mu_z = -\mu_B m_l. \quad (6.27)$$

Теперь становится ясным происхождение названия m_l как магнитного квантового числа.

Квантование орбитального момента импульса, задаваемого формулой

$$\mathbf{L} = [\mathbf{r} \mathbf{p}], \quad (6.28)$$

приводит к целым значениям l , а, значит, к нечетным значениям числа возможных ориентаций момента в пространстве (оно равно $2l + 1$). Если энергия зависит от ориентации момента, то в спектре как излучения, так и поглощения мы должны наблюдать расщепление основного перехода на $2l + 1$ линий. Следовательно, появление в спектре нескольких близко расположенных по энергии линий (их называют *мультиплетами*) естественно связывать с таким расщеплением, т. е. рассматривать как результат существования зависимости энергии состояния от магнитного квантового числа m_l . Однако одно из наиболее легко наблюдаемых подобных расщеплений — дуплеты в спектре щелочных металлов, и, в частности, дуплет натрия — не укладывается в эту простую схему. В самом деле, наличие двух ориентаций означает, что должно выполняться условие $2l + 1 = 2$, откуда сразу следует, что $l = 1/2$; но по правилу квантования момента l может быть лишь целым числом, и этот факт никак не соответствует приведенным выше аргументам. Данное противоречие естественным образом снимается, если учесть существование собственного момента импульса, или спина, электрона.

6.3. Спин электрона. Сложение моментов

В 1920 г. советские физики П.Л. Капица и Н.Н. Семенов (1896–1986) опубликовали в журнале Русского физико-химического общества статью под названием «О возможности экспериментального определения магнитного момента атома», в которой было предложено пропускать молекулярный или атомный пучок через неоднородное магнитное поле. В неоднородном поле на магнитный момент действует сила, пропорциональная $\partial B / \partial y$ (B — магнитное поле, а направление y перпендикулярно направлению движения пучка), и под действием этой силы происходит отклонение движущихся частиц, так что если магнитные моменты не имеют выделенной ориентации в пространстве (сейчас мы бы сказали, что имеем дело с пучком неполяризованных частиц), то на экране (фотопластинке) появляется широкая полоса. Максимальное отклонение частиц будет соответствовать величине их магнитного момента. В конце статьи указывалось, что опыты такого рода начаты. Увы, эти эксперименты так и не были сделаны — в трудное послереволюционное время нельзя было достать соответствующие материалы и оборудование. Однако приведенные в этой статье расчеты показали, что опыт такого рода вполне реален — в магнитном поле с градиентом $dB/dy = 300 \text{ Тс/м}$ отклонение должно составлять порядка 2 см.

Совершенно не зная о работе Капицы–Семенова, именно такой эксперимент провели в 1922 г. немецкие физики О. Штерн

(1888–1969) и В. Герлах (1889–1979). Вначале эти опыты проводились с пучками атомов серебра, а затем и водорода. Схема экспериментов Штерна–Герлаха и одна из полученных ими фотографий распределения атомов после прохождения магнитного поля показаны на рис. 6.8.

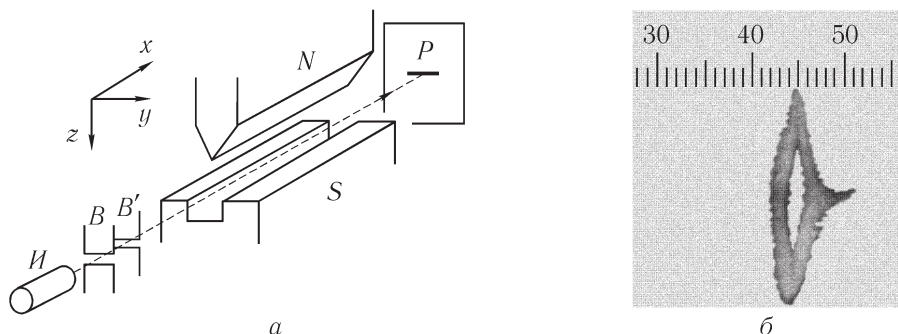


Рис. 6.8

Пучок атомов из источника И формируется двумя горизонтальными щелями, проходит через отклоняющее магнитное поле и падает на фотопластинку. Магнитное поле создается электромагнитом, один полюс которого плоский, а другой сделан в виде ножа. Вблизи ножа поле имеет практически только z -компоненту, величина которой B_z очень сильно зависит от z -координаты. Сила, действующая на магнитный момент в таком поле, равна

$$F_z = \mu_y \frac{\partial B_z}{\partial z}. \quad (6.29)$$

Полученные Штерном и Герлахом результаты обладают двумя особенностями, полностью противоречащими классическим воззрениям:

1. Нет непрерывного распределения атомов по вертикали, а наблюдается дискретность, т. е. возможны лишь некоторые из состояний.

2. Компонент всего две.

Что можно было бы ожидать, например, в случае водорода? Если атомы водорода находятся только в s -состоянии ($l = 0$), то никакого расщепления пучка вообще не должно быть, поскольку их магнитный момент в этом состоянии равен нулю. Если же атомы водорода находятся в p -состоянии ($l = 1$), то следовало ожидать расщепления на три компоненты, соответствующие трем возможным проекциям магнитного момента на ось z , т. е. состояниям со значениями магнитного квантового числа $m_l = 0, \pm 1$. В то же время, эксперимент показал, что пучок расщепляется лишь на две компоненты. А это свидетельствует о наличии у атомов водорода еще какого-то момента импульса, назовем его s , равного $1/2$.

В 1925 г. американские физики-теоретики Дж. Уленбек (1900–1988) и С. Гаудсмит (1902–1979), анализируя строение оптических спектров (мы уже говорили о трудностях интерпретации дуплетов в спектрах щелочных металлов), пришли к выводу о наличии у электрона собственного механического момента, равного $\hbar/2$ (соответственно магнитное квантовое число $m_s = \pm 1/2$), и назвали его *спином*. Это название происходит от английского слова *spin*, означающего вращение. Уленбек и Гаудсмит исходили из грубой классической модели электрона в виде вращающегося заряженного шарика. Конечно, в квантовой механике, как мы это неоднократно подчеркивали, нельзя говорить ни о каком вращении электрона. Наличие у него собственного механического момента импульса (спина) есть чисто квантовое явление. Собственным моментом импульса обладают так же и другие элементарные частицы, в частности — нейтрон, протон и т. д.

Еще одной неожиданностью результатов опытов Штерна и Герлаха явилось значение магнитного момента электрона, которое легко вычислить из величины расщепления. Оказалось, что проекция магнитного момента электрона на выделенную ось, если ее записать аналогично орбитальному движению (6.24), равна

$$\mu_{sz} = -2 \frac{e}{2m} s_z = -2m_s \mu_B = \pm \mu_B. \quad (6.30)$$

Таким образом, проекция спинового магнитного момента электрона равна одному магнетону Бора. Для спина оказалось иным (вдвое большим!) гиромангнитное отношение, или другими словами, g -фактор электрона равен 2. Однако, точные измерения последнего показали, что на самом деле это равенство — приблизительное. Современная величина g -фактора равна

$$\frac{1}{2} g(e^-) = 1,001\,159\,652\,188\,4(43). \quad (6.31)$$

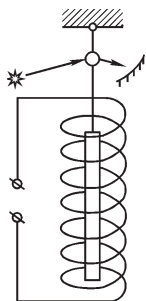


Рис. 6.9

Следует отметить, что опыт Штерна–Герлаха на электронах невозможен, поскольку на движущиеся электроны, в силу их малой массы, действует не только градиент магнитного поля, но и само поле (сила Лоренца), и при этом оказывается, что смещение электронного пучка в результате действия силы Лоренца сравнимо со спиновым расщеплением.

К изучаемому нами классу явлений относятся также опыты Эйнштейна и де Гааза (1878–1960) в 1915 г., которые мы и рассмотрим (рис. 6.9).

В этих экспериментах образцы парамагнитных или ферромагнитных веществ в форме цилиндров подвешивались на тонкой нити внутри соленоида. Пропускание тока сопровождалось

вращением цилиндра. Таким образом, определялась связь между механическим и магнитным моментом вещества. Вращение цилиндра при включении магнитного поля обусловлено тем, что магнитные моменты атомов μ ориентируются вдоль поля. Это ведет к изменению суммы их механических моментов $\mathbf{L}$, и по закону сохранения момента импульса цилиндр закручивается. Как было показано в более поздних работах С. Барнетта (1873–1956), Дж. Стюарта и других, для образцов из Fe, Ni, Co

$$\frac{\mu}{L} = -\frac{e}{m}, \quad (6.32)$$

т. е. вдвое больше, чем должно было быть для магнитного и механического моментов, связанных с орбитальным движением электронов (6.24). Следовательно, магнетизм у этих веществ (ферромагнетиков) имеет спиновое происхождение, т. е. имеет чисто квантовомеханическую природу.

Электрон в атоме кроме спинового может обладать также орбитальным моментом, поэтому естественно возникает вопрос о том, по какому правилу складываются моменты в квантовой механике. Угловые моменты — векторные величины, и складываться они должны по правилам сложения векторов.

Рассмотрим для простоты систему, состоящую только из двух частиц, имеющих орбитальные моменты $\mathbf{l}_1$ и $\mathbf{l}_2$. Пусть их суммарный момент равен $\mathbf{L}$ (рис. 6.10). Отметим, что если система состоит из многих частиц, то результирующий момент находится путем последовательного сложения двух векторов. Квантовый характер угловых моментов проявляется в квантовании как самой их абсолютной величины, так и их проекций. Для суммарного момента это означает следующее:

$$\begin{aligned} |\mathbf{L}|^2 &= \hbar^2 L(L+1), \\ L_z &= \hbar m_L, \quad L = 0, 1, 2, 3, \dots, \\ m_L &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm L. \end{aligned} \quad (6.33)$$

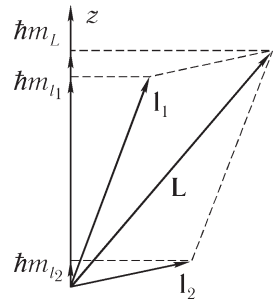


Рис. 6.10

Надо помнить, что у вектора $\mathbf{L}$ можно одновременно определить только его квадрат и проекцию момента на одну из координатных осей (мы выбираем ось z). Наша задача — найти связь между квантовыми числами L и m_L и квантовыми числами складывающихся векторов l_1 и m_{l1} , l_2 и m_{l2} . Для этого рассмотрим проекции моментов на ось z (рис. 6.10).

Наибольшее возможное значение орбитального квантового числа L равно наибольшему значению m_L , т. е.

$$L_{\max} = m_{L_{\max}} = m_{l1_{\max}} + m_{l2_{\max}} = l_1 + l_2. \quad (6.34)$$

Значение L минимально, когда проекции m_{l1} и m_{l2} максимальны, но имеют разные знаки. Из рис. 6.10 ясно, что

$$L_{\min} = l_1 - l_2. \quad (6.35)$$

Но поскольку отрицательные значения L бессмысленны, то вместо (6.35) выражение для $L_{\min}$ следует писать в виде

$$L_{\min} = |l_1 - l_2|. \quad (6.36)$$

Это совсем не значит, что $L_{\min}$ соответствует антипараллельной ориентации векторов $\mathbf{l}_1$ и $\mathbf{l}_2$, а $L_{\max}$ — их параллельной ориентации, поскольку ни один из этих векторов не может быть направлен строго по какой-либо оси в силу соотношения неопределенностей.

Итак, возможные значения квантового числа суммарного момента лежат в диапазоне

$$|l_1 - l_2| \leq L \leq l_1 + l_2, \quad (6.37)$$

следовательно, L может принимать $2l_2 + 1$ значений, если $l_1 > l_2$, и $2l_1 + 1$ значений, если $l_2 > l_1$.

Но этим не ограничивается полное число возможных состояний системы двух частиц с моментами $\mathbf{l}_1$ и $\mathbf{l}_2$. Дело в том, что для каждого L (но разных m_l) имеется $2L + 1$ различных проекций (различных ориентаций в пространстве), поэтому полное число возможных состояний системы равно $\sum_{l_1-l_2}^{l_1+l_2} (2L + 1)$.

Это арифметическая прогрессия с разностью, равной 2, и общим числом членов

$$(2l_2 + 1) = \frac{[2(l_1 + l_2) + 1] + [2(l_1 - l_2) + 1]}{2} (2l_2 + 1) = (2l_1 + 1)(2l_2 + 1). \quad (6.38)$$

Это соотношение можно получить и иначе: число возможных состояний для первой частицы равно $(2l_1 + 1)$, для второй — $(2l_2 + 1)$, а для системы двух независимых частиц число состояний просто равно произведению возможных состояний каждой частицы, т. е. $(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)$.

Итак, квантовомеханические векторы можно складывать также, как обычные, но модуль любого из них равен $\hbar\sqrt{l(l+1)}$. Полученный результат называется *квантовым правилом сложения угловых моментов*. По этому же правилу находится суммарный момент частицы, если она участвует одновременно в двух вращениях.

Теперь можно перейти к вопросу о полных механическом и магнитном моментах электрона. В силу наличия у электрона как

спинового, так и орбитального моментов, полный механический момент равен их сумме

$$\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}. \quad (6.39)$$

Квантовое число j полного момента

$$j = |l \pm s| = \left| l \pm \frac{1}{2} \right|. \quad (6.40)$$

Естественно, как подчеркивалось выше, длина вектора $\mathbf{j}$

$$|\mathbf{j}| = \hbar \sqrt{j(j+1)}, \quad j_z = \hbar m_j, \quad (6.41)$$

причем m_j принимает $2j + 1$ значений.

Для суммарного магнитного момента ситуация резко осложняется из-за разных гиромагнитных отношений для спинового и орбитального моментов, и в результате суммарный магнитный момент оказывается непараллельным суммарному механическому моменту (на рис. 6.11 изображена диаграмма сложения орбитального $\mathbf{l}$ и спинового $\mathbf{s}$ моментов электрона и соответствующих магнитных моментов $\boldsymbol{\mu}_l$ и $\boldsymbol{\mu}_s$, причем механические моменты измеряются в единицах $\hbar$, а магнитные — в магнетонах Бора). Следует обратить внимание на то, что величина вектора $\boldsymbol{\mu}_l$ равна величине вектора $\mathbf{l}$, а длина вектора $\boldsymbol{\mu}_s$ вдвое больше длины $\mathbf{s}$.

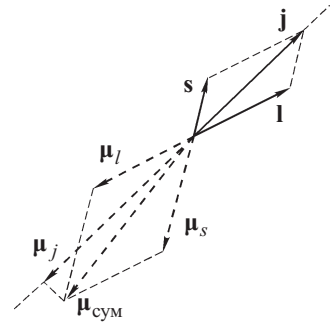


Рис. 6.11

Поэтому вводится специальный коэффициент — так называемый *фактор Ланде*, который есть не что иное, как коэффициент пропорциональности между $\mathbf{j}$ и $\boldsymbol{\mu}_j$:

$$\boldsymbol{\mu}_j = -g_L \mu_B \mathbf{j}. \quad (6.42)$$

Это — то же гиромагнитное отношение, но не для частиц, а для атомных электронов. Заметим, что (6.42) — соотношение между проекцией суммарного магнитного момента $\mu_{\text{сум}}$ на $\mathbf{j}$ и величиной вектора $\mathbf{j}$, а не соотношение между этими векторами.

Конкретное выражение для фактора Ланде через значения j , l и s легко получить. В самом деле, с учетом того, что спиновый g -фактор равен 2, из (6.39) следует:

$$-\mu_j = \mu_B \mathbf{l} + 2\mu_B \mathbf{s}. \quad (6.43)$$

Соответственно, проекция суммарного магнитного момента $\boldsymbol{\mu}_j$ на вектор $\mathbf{j}$ равна

$$-\mu_j = -\frac{\boldsymbol{\mu}_j \mathbf{j}}{|\mathbf{j}|} = \mu_B \frac{\mathbf{l} \mathbf{j} + 2\mathbf{s} \mathbf{j}}{|\mathbf{j}|}. \quad (6.44)$$

Значит

$$-\mu_j \frac{\mathbf{j}}{|\mathbf{j}|} = \mu_B \frac{\mathbf{l} + 2\mathbf{s}}{|\mathbf{j}|^2} \mathbf{j} = g_L \mu_B \frac{\mathbf{j}}{|\mathbf{j}|}. \quad (6.45)$$

Мы получили соотношение между проекцией магнитного момента μ_j и вектором $\mathbf{j}$. Отсюда можно получить выражение для фактора Ланде:

$$g_L = \frac{1}{|\mathbf{j}|^2} (\mathbf{l} + 2\mathbf{s}) \cdot \mathbf{j} = \frac{1}{|\mathbf{j}|^2} [\mathbf{l}(\mathbf{l} + \mathbf{s}) + 2\mathbf{s}(\mathbf{l} + \mathbf{s})] = \frac{|\mathbf{l}|^2 + 2|\mathbf{s}|^2 + 3\mathbf{s} \cdot \mathbf{l}}{|\mathbf{j}|^2}, \quad (6.46)$$

или

$$g_L |\mathbf{j}|^2 = |\mathbf{l}|^2 + 2|\mathbf{s}|^2 + 3\mathbf{s} \cdot \mathbf{l}. \quad (6.47)$$

Это — просто векторное соотношение. В операторном виде оно имеет вид

$$g_L \hat{j}^2 = \hat{l}^2 + 2\hat{s}^2 + 3(\hat{s} \cdot \hat{l}). \quad (6.48)$$

Операторное равенство означает и равенство средних значений, т. е.

$$g_L \langle j^2 \rangle = \langle l^2 \rangle + 2\langle s^2 \rangle + 3\langle s \cdot l \rangle. \quad (6.49)$$

Первые два члена в правой части равенства (6.49) легко находятся по общему квантовомеханическому правилу для квадрата вектора (для любого вектора $\mathbf{M}$ имеем $M^2 = M(M + 1)$), а среднее значение третьего члена вычислим, исходя из следующих соотношений:

$$\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s} \rightarrow \mathbf{j}^2 = \mathbf{s}^2 + \mathbf{l}^2 + 2\mathbf{s} \cdot \mathbf{l} \rightarrow \mathbf{s} \cdot \mathbf{l} = \frac{1}{2}(|\mathbf{j}|^2 - |\mathbf{s}|^2 - |\mathbf{l}|^2). \quad (6.50)$$

Значит

$$\langle s \cdot l \rangle = \frac{1}{2} [j(j + 1) - s(s + 1) - l(l + 1)], \quad (6.51)$$

и окончательно имеем

$$\begin{aligned} g_L &= \frac{1}{j^2} \left[\langle l^2 \rangle + \langle 2s^2 \rangle + \frac{3}{2} (\langle j^2 \rangle - \langle s^2 \rangle - \langle l^2 \rangle) \right] = \\ &= \frac{1}{\langle j^2 \rangle} \left[-\frac{\langle l^2 \rangle}{2} + \frac{\langle s^2 \rangle}{2} + \frac{3\langle l^2 \rangle}{2} \right], \end{aligned} \quad (6.52)$$

или

$$g_L = 1 + \frac{j(j + 1) + s(s + 1) - l(l + 1)}{2j(j + 1)}. \quad (6.53)$$

6.4. Тонкая структура спектра атома водорода

Как указывалось в предыдущем параграфе, наличие спина у электрона приводит к расщеплению энергий состояний с определенным значением l (т. е. момента импульса, связанного с орбитальным движением электрона) за счет спин-орбитального взаимодействия. Его происхождение качественно может быть легко

понято, если иметь в виду, что собственный магнитный момент электрона, связанный с его спином, взаимодействует с магнитным полем орбитального тока. Можно рассуждать по-иному: в системе координат электрона, движущегося в кулоновском поле ядра, возникает магнитное поле, с которым взаимодействует собственный магнитный момент электрона. Энергия такого взаимодействия зависит от ориентации магнитного момента относительно направления поля, т. е. от его проекции на это направление. А так как проекция магнитного момента (вместе с проекцией спина) может принимать два значения, то для любого l мы получаем расщепление на два состояния, соответствующие двум возможным значениям квантового числа полного момента $j = l \pm 1/2$. Исключение составляет лишь состояние с $l = 0$, для которого j принимает только одно значение: $j = 1/2$. Таким образом, наличие спина у электрона приводит к возникновению поправки к полной энергии атома водорода (см. (5.44)), зависящей от квантового числа j . Эта поправка невелика, она такого же порядка, что и релятивистская поправка. Последовательный квантовомеханический расчет, учитывающий оба типа поправок, дает:

$$E_{nj} = -\frac{m e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \left[\frac{1}{n^2} + \frac{\alpha^2}{n^3} \left(\frac{1}{j + 1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right], \quad (6.54)$$

где m — приведенная масса электрона и протона, $\alpha = e^2/(4\pi\epsilon_0\hbar c) = 1/137$ — уже встречавшаяся нам *постоянная тонкой структуры*, определяющая величину расщепления уровней по квантовому числу j . Само расщепление, описываемое (6.54), носит название тонкой структуры спектра атома водорода. Подчеркнем еще раз, что поправка за счет спин-орбитального взаимодействия мала: как следует из (6.54), ее отношение к основному члену порядка α^2 , т. е. порядка $(1/137)^2$.

Как же выглядит спектр атома водорода с учетом тонкой структуры?

Для классификации электронных состояний обычно применяют спектроскопические обозначения, записываемые в виде $n l_j$, где n — главное квантовое число, l — орбитальное квантовое число в буквенном обозначении (см. § 6.2), j — квантовое число полного момента импульса или, как его часто называют, *полного углового момента*.

Основное состояние (главное квантовое число $n = 1$, а орбитальное $l = 0$) не расщепляется (а лишь слегка смещается вниз по энергии), поскольку j принимает только одно значение, равное $1/2$. Следующее состояние, для которого $n = 2$, а l может принимать значения 0 и 1, расщепляется по энергии на два, так как здесь j может быть равно $1/2$ и $3/2$. При этом значение

$j = 1/2$ получается в результате сложения спина электрона как с орбитальным моментом $l = 0$ (состояние $2s_{1/2}$), так и с $l = 1$ (состояние $2p_{1/2}$), в то время как $j = 3/2$ может получиться лишь от сложения с $l = 1$ (состояние $2p_{3/2}$). Уровень энергии, соответствующий $n = 3$, расщепляется на три соответственно трем значениям, которые может принимать квантовое число j , а именно: $1/2$ (состояния $3s_{1/2}$ и $3p_{1/2}$), $3/2$ ($3p_{3/2}$ и $3d_{3/2}$) и $5/2$ (состояние $3d_{5/2}$). И так далее.

Согласно (6.54) уровни тонкой структуры атома водорода, соответствующие определенному значению главного квантового числа двукратно вырождены по l (за исключением уровня с максимальным значением j). Например, состояния $2s_{1/2}$ и $2p_{1/2}$ должны иметь одинаковую энергию. На самом деле их энергии различаются: энергия состояния $2s_{1/2}$ располагается несколько выше, чем энергия $2p_{1/2}$ (хотя и ниже энергии уровня $2p_{3/2}$). Это расщепление уровней, составляющее порядка $1/10$ тонкого расщепления, получило название *лэмбовского сдвига* по имени американского физика У. Лэмба (р. 1913), окончательно установившего в 1947 г. его существование. Причиной лэмбовского сдвига является взаимодействие электрона с флуктуационным электромагнитным полем, или, как принято говорить в квантовой электродинамике, с флуктуациями вакуума. Рассмотрение данного эффекта выходит за рамки нашего курса. Можно лишь отметить, что современная квантовая электродинамика дает превосходное количественное описание такого расщепления.

Отметим, что с учетом спина электрона появляется новая степень свободы, а следовательно, и новое квантовое число m_s ($\hbar m_s$ — проекция спина на выделенное направление), принимающее значения $\pm 1/2$. Таким образом, состояние электрона в атоме водорода можно характеризовать четырьмя квантовыми числами: n , l , m_l , m_s . Однако поскольку орбитальный момент и спин складываются в полный момент (от которого зависит энергия состояния), то состояние атома водорода удобно описывать с помощью другого набора квантовых чисел, а именно: n , l , j , m_j , где m_j — квантовое число проекции полного момента импульса, пробегающее $2j + 1$ значений ($-j$, $-j + 1$, ..., $j - 1$, j). Энергия состояния зависит от n и j , зависимость от l появляется при учете лэмбовского сдвига. Состояния вырождены по m_j . Физический смысл этого вырождения состоит в следующем: при отсутствии *физически* выделенного направления все ориентации момента импульса в пространстве равноправны.

Коротко остановимся на правилах отбора для электромагнитных переходов (т. е. переходов из одного состояния в другое с испусканием или поглощением фотона). Для систем размеров порядка атомных наиболее вероятным является дипольное элек-

ромагнитное излучение и поглощение, которое, как показывает расчет, может происходить лишь при определенных соотношениях между квантовыми числами начального и конечного состояний, а именно: реализуются только такие электромагнитные переходы, при которых изменения квантовых чисел принимают следующие значения:

$$\begin{aligned} \Delta j = 0, \pm 1; \quad \Delta m_j = 0, \pm 1; \quad \Delta l = \pm 1; \\ \Delta m_l = 0, \pm 1; \quad \Delta m_s = 0. \end{aligned} \quad (6.55)$$

Правила отбора (6.55) справедливы не только для водорода, но и для водородоподобных атомов. Отметим, что для многоэлектронных атомов (отличных от водородоподобных) также можно получить правила отбора, для которых (6.55) являются частным случаем. Они будут подробнее рассмотрены в дальнейшем.

Задачи

1. Найти собственные значения и нормированные собственные функции операторов: а) $\widehat{L}_z$, б) $\widehat{L}_z^2$.

Решение. а) Уравнение $\widehat{L}_z \psi = L_z \psi$, где оператор $\widehat{L}_z = -i\hbar(\partial/\partial\varphi)$, имеет решения вида $\psi(\varphi) = A \exp(iL_z \varphi/\hbar)$. Из условия периодичности (6.2) следует, что $L_z = m\hbar$, где $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Из условия нормировки $A = (2\pi)^{-1/2}$. Таким образом, $\psi_m(\varphi) = (2\pi)^{-1/2} \exp(im\varphi)$. б) Собственные значения $L_z^2 = m^2\hbar^2$, где $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Собственные функции те же, что и для оператора $\widehat{L}_z$, т. е. $\psi_m(\varphi) = (2\pi)^{-1/2} \exp(im\varphi)$.

2. В модели жесткого пространственного ротатора частица массы M движется все время на одном и том же расстоянии r_0 от центра. Найти собственные значения энергии такого ротатора, считая известными собственные значения оператора $\widehat{L}^2$.

Решение. При $r = r_0 = \text{const}$ энергия вращения ротатора равна $L^2/(2Mr_0^2)$, где L — момент импульса ротатора, а Mr_0^2 — его момент инерции. Следовательно, гамильтониан ротатора $\widehat{H} = \widehat{L}^2/(2Mr_0^2)$, и из (6.8) следует, что $E = \hbar^2 l(l+1)/(2Mr_0^2)$, где $l = 0, 1, 2, \dots$.

3. Пучок атомов натрия вылетает из печи, температура которой $T = 350$ К. Пучок расщепляется в поперечном неоднородном магнитном поле с градиентом $dB/dy = 50$ Тл/м на пути $l = 1$ см. Детектор удален от магнита на расстояние $L = 6,5$ м. Найти расстояние a между пятнами на экране.

Решение. Отклонение каждого атома складывается из отклонения b_1 при пролете в поле и отклонения b_2 при пролете от магнита к детектору. Таким образом, расстояние между пятнами $a = 2b_1 + 2b_2$;

$$b_1 = \frac{\mu_B}{m_{\text{Na}}} \frac{dB}{dy} \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{l}{v_T} \right)^2; \quad b_2 = \frac{v_{\perp}}{v_T} L = \frac{\mu_B}{m_{\text{Na}}} \frac{dB}{dy} \frac{lL}{v_T^2},$$

где μ_B — магнетон Бора, v_T — скорость атомов натрия в пучке, m_{Na} — масса атома натрия. В результате

$$a = 2\mu_B \frac{dB}{dy} \frac{l(L + l/2)}{3k_B T} \approx 4 \text{ мм.}$$

Глава 7

ПРИНЦИП ЗАПРЕТА ПАУЛИ. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ТАБЛИЦА ЭЛЕМЕНТОВ МЕНДЕЛЕЕВА

7.1. Принцип Паули

Химикам давно было известно, что свойства многих элементов подобны. Например, He, Ne, Ar, Kr, Xe представляют собой благородные газы и весьма «неохотно» участвуют в химических реакциях, а Li, Na, K, Rb, Cs являются одновалентными щелочными металлами. Сходными свойствами обладают галогены F, Cl, Br, I. Число подобных примеров можно увеличить. Немногом более ста лет назад, в 1869 г. великий русский химик Д.И. Менделеев обнаружил, что отмеченное подобие не случайно, а связано с определенной периодичностью в свойствах химических элементов. По мере увеличения атомного веса такие свойства меняются «циклически», т. е. периодически повторяются.

К своим результатам Менделеев пришел чисто эмпирически на основе изучения большого экспериментального материала, но вопрос о том, чем обусловлена найденная закономерность, оставался открытым. Как уже указывалось, первый шаг в этом направлении был сделан в лаборатории Э. Резерфорда во втором десятилетии XX в. Было выяснено, что периодичность элементов связана не с их атомным весом, как думал Менделеев, а с величиной заряда ядра, равной числу атомных электронов. Менделеев был прав постольку, поскольку атомный вес стабильных изотопов для каждого химического элемента монотонно возрастает с увеличением заряда ядра и числа электронов. Поэтому почти безразлично, как располагать элементы — по числу электронов или по атомному весу.

Следующим этапом явилась работа Н. Бора, опубликованная в 1923 г. Бор полагал, что электроны в атоме обращаются вокруг центрального ядра по замкнутым орбитам. Форма каждой орбиты и ее удаление от ядра характеризуются орбитальным квантовым числом l , определяющим угловой момент электрона и главным квантовым числом n . Химические свойства атома в основном зависят лишь от распределения электронов на орбитах с наибольшим значением главного квантового числа n , которые более других удалены от ядра и потому связаны с ним менее прочно. Такие электроны гораздо легче отвечают на внешние возмущения, чем электроны на «внутренних» орбитах, т. е.

именно ими обусловлены химические свойства атома. Периодичность, открытая Менделеевым, связана с тем, что определенная совокупность электронных орбит образует «замкнутую оболочку», представляющую собой сферически симметричное и весьма устойчивое в химическом плане образование. Атомы с целиком заполненными оболочками — инертные газы — очень слабо реагируют на внешние возмущения, поскольку их потенциал ионизации существенно больше, чем у остальных элементов. В других атомах эти заполненные оболочки эффективно уменьшают, как говорят, экранируют, положительный заряд центрального ядра. В химических реакциях участвуют только электроны, находящиеся на еще незаполненной оболочке. Свойства атомов с одинаковым числом таких электронов оказываются подобными. Так, например, все атомы с одним электроном сверх заполненной оболочки — щелочные металлы — одновалентны. Атомы с двумя «лишними» электронами — щелочноземельные металлы Be, Mg, Ca, Sr, Ba — двухвалентны и т. д.

Из таблицы Менделеева видно, что в атомах благородных газов He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn имеется соответственно 2, 10, 18, 36, 54, 86 электронов. Каждый такой атом отличается от предыдущего заполнением новой оболочки. Отсюда легко найти количество электронов в замкнутых оболочках: оно равно разностям чисел электронов в соседних инертных газах, т. е. 2, 8, 8, 18, 18, 32. Ридберг заметил, что этот ряд чисел описывается простой формулой $2N^2$, где N — целое число, равное последовательно 1, 2, 3, 4. Такая закономерность, как мы убедимся, является весьма знаменательной. Что же касается повторяющихся в этой последовательности чисел 8 и 18, то это связано, как мы увидим в дальнейшем, с порядком заполнения состояний в атомах.

В развитии Бором представления об оболочечном строении атома было одно нечеткое место. Надо было делать специальное предположение, что на низших орбитах атома может находиться лишь ограниченное число электронов.

Такое положение существовало до тех пор, пока в январе 1925 г. немецкий физик-теоретик В. Паули (1900–1958) не сформулировал свой *принцип запрета*, носящий его имя. В нашем конкретном случае он означает, что в атоме не может существовать двух или больше эквивалентных электронов, т. е. электронов, для которых значения всех квантовых чисел одинаковы. Если в атоме находится электрон в состоянии, характеризуемом некоторым набором значений квантовых чисел, то это состояние «занято».

В квантовой механике одинаковые частицы рассматриваются полностью тождественными. Что это означает? В классической механике мы можем пометить частицы. Например, при упругом ударе одного бильярдного шара по другому можно указать,

какой из шаров после соударения покатился вправо, а какой влево. В квантовой механике это в принципе невозможно из-за отсутствия траекторий у частиц и перекрытия их волновых функций в области, где происходит столкновение. Одинаковые частицы теряют свою индивидуальность, что отражается введением так называемого *принципа тождественности частиц*, согласно которому все частицы одного сорта абсолютно неразличимы; возможность «пометить» их означала бы сделать их разными, что невозможно.

Принцип тождественности частиц на языке волновых функций, описывающих в квантовой механике их поведение, означает, что волновые функции системы частиц, получающиеся друг из друга перестановкой пар одинаковых частиц, могут отличаться только несущественным множителем e^{if} , где f — вещественное число. Добавление этого множителя не меняет ни плотности вероятности $|\psi|^2$ обнаружения частиц, ни средних значений физических величин. Если сделать перестановку частицы еще раз, то получится функция, отличающаяся от исходной множителем e^{2if} . Так как при этом система возвращается в исходное состояние, то $e^{2if} = 1$ и $e^{if} = \pm 1$. Следовательно, перестановка пары частиц местами либо оставляет волновую функцию неизменной, либо меняет ее знак. И поскольку состояние частицы характеризуется как ее положением в координатном пространстве, так и ориентацией ее спина, то в первом случае волновая функция является *симметричной* функцией координат и проекций спинов частиц, а во втором — *антисимметричной*.

Как показывает опыт, симметрия или антисимметрия волновой функции зависит от спина частиц. Частицы с полуцелым спином, в том числе электроны, протоны, нейтроны, описываются только антисимметричными волновыми функциями, они подчиняются статистике Ферми–Дирака (Э. Ферми (1901–1954) — итальянский физик) и потому называются *фермионами*. Частицы с целым спином — фотоны, мезоны и др. — описываются только симметричными волновыми функциями, они подчиняются статистике Бозе–Эйнштейна (Дж. Бозе (1858–1937) — индийский физик) и называются *бозонами*. Как показал Паули, этот опытный факт может быть обоснован в рамках квантовой теории поля.

Антисимметрия волновых функций одинаковых частиц с полуцелым спином — фермионов — приводит к особенно простым и наглядным следствиям в приближении невзаимодействующих частиц. Если пренебречь их взаимодействием друг с другом, то каждую частицу системы можно считать находящейся в определенном состоянии и волновую функцию всей системы представить в виде произведения волновых функций отдельных частиц, а полную энергию E системы полагать равной сумме энергий ча-

стиц системы. Рассмотрим для простоты систему из двух частиц. В этом случае энергия системы $E = E_1 + E_2$, где E_1 — энергия первой частицы в состоянии, описываемом волновой функцией $\psi_\alpha(\mathbf{r}_1, s_{z1})$, а E_2 — энергия второй частицы в состоянии $\psi_\beta(\mathbf{r}_2, s_{z2})$. Здесь $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ — координаты первой и второй частиц, а s_{z1} и s_{z2} — проекции их спинов на ось z . Решением уравнения Шрёдингера для такой системы будет произведение

$$\psi_I = \psi_\alpha(\mathbf{r}_1, s_{z1})\psi_\beta(\mathbf{r}_2, s_{z2}), \quad (7.1)$$

а если под цифрами 1 и 2 понимать совокупность всех переменных, от которых зависят волновые функции первой и второй частиц, то можно переписать его в виде

$$\psi_I(1, 2) = \psi_\alpha(1)\psi_\beta(2). \quad (7.2)$$

Такая запись волновой функции системы страдает тем недостатком, что мы, как это было в классике, «пометили» частицы, т. е. указали, какая их них номер 1, а какая номер 2. Ясно, что в случае одинаковых частиц решение уравнения Шрёдингера с той же энергией E может также иметь вид

$$\psi_{II}(1, 2) = \psi_\alpha(2)\psi_\beta(1). \quad (7.3)$$

Теперь вторая частица находится в состоянии ψ_α с энергией E_1 , а первая — в состоянии ψ_β с энергией E_2 . Таким образом, имеется двукратное вырождение, связанное с симметрией задачи по отношению к перестановке частиц местами.

Рассмотрим, как правильно записать волновую функцию всей системы. Если система может находиться в двух разных состояниях, имеющих одну и ту же энергию и описываемых волновыми функциями ψ_I и ψ_{II} , то согласно принципу суперпозиции, любая их линейная комбинация

$$\psi = c_1\psi_I + c_2\psi_{II} \quad (7.4)$$

(где c_1, c_2 — произвольные числа) будет также решением уравнения Шрёдингера. Поскольку волновая функция системы должна быть либо симметричной, либо антисимметричной, то или $c_1 = c_2$ или $c_1 = -c_2$. Нормированная на единицу симметричная функция при $\alpha \neq \beta$ имеет вид

$$\psi_s(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) + \psi_\alpha(2)\psi_\beta(1) \}, \quad (7.5)$$

а антисимметричная функция

$$\psi_a(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) - \psi_\alpha(2)\psi_\beta(1) \} \quad (7.6)$$

($1/\sqrt{2}$ — нормировочный множитель). Полученные формулы легко обобщить на случай систем из любого числа частиц.

Из формулы (7.6), описывающей волновую функцию системы невзаимодействующих фермионов, следует крайне интересный и принципиальный для их поведения результат. Если бы две частицы оказались в одном и том же состоянии ($\psi_\alpha = \psi_\beta$, т. е. частицы находятся в одном и том же месте пространства и в одном и том же спиновом состоянии), то волновая функция (7.6) обратилась бы в нуль. Это означает, что в системе одинаковых частиц с полуцелым спином две (или более) частицы не могут одновременно находиться в одном и том же состоянии. Последнее утверждение и называется *принципом исключения* (запрета) *Паули* или просто — *принципом Паули*. В общем случае для систем одинаковых взаимодействующих частиц с полуцелым спином принцип Паули часто называют требованием антисимметрии волновых функций.

Принцип запрета Паули делает понятной оболочечную структуру атома. Если все состояния на низших орбитах уже заполнены электронами, то новой частице не остается ничего другого, как занять свободное место на более высокой орбите. Более того, этот принцип позволяет понять правило Ридберга для числа электронов в заполненной оболочке атома. При заданном значении главного квантового числа n полное количество всех допустимых значений орбитального числа l и магнитного квантового числа m_l равно n^2 . Каждое состояние электрона в атоме, однако, характеризуется не только величинами n , l , m_l , но и значением четвертого квантового числа — спинowego, которое обозначается символом m_s . Последнее двузначно: оно принимает значения $m_s = 1/2$ либо $m_s = -1/2$. Поэтому полное число состояний электрона при заданном числе n и произвольных l , m_l , m_s равно $2n^2$. Полученный результат в точности совпадает с выражением Ридберга для числа электронов в заполненной атомной оболочке, если положить $N = n$.

7.2. Периодическая таблица Д.И. Менделеева

В настоящем параграфе мы кратко рассмотрим, как описываются состояния сложных атомов. Для этого нам понадобится правило сложения моментов, о котором шла речь раньше.

Чтобы описать структуру сложного атома, надо знать состояния всех его электронов. Опыт показывает, что в легких и средних атомах орбитальные моменты отдельных электронов складываются в суммарный орбитальный момент

$$\mathbf{L} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 + \mathbf{l}_3 + \dots = \sum_i \mathbf{l}_i, \quad (7.7)$$

а спиновые — в спиновый:

$$\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i, \quad (7.8)$$

и полный момент равен

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}. \quad (7.9)$$

В этих случаях говорят, что имеет место LS -связь или рассел-саундеровская связь. В тяжелых атомах осуществляется так называемая jj -связь, когда полный момент равен сумме полных моментов отдельных электронов, т. е.

$$\mathbf{J} = \sum_i \mathbf{j}_i, \quad \text{где} \quad \mathbf{j}_i = \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i. \quad (7.10)$$

Константами движения являются не только полный момент $\mathbf{J}$, но и абсолютные значения $\mathbf{L}$ и $\mathbf{S}$ и их проекции на вектор $\mathbf{J}$.

Состояния атомов обозначаются аналогично тому, как это делается для отдельных электронов, но только большими буквами: состояния с $L = 0, 1, 2, 3, \dots$ обозначаются соответственно буквами $S, P, D, F, \dots$. Справа внизу указывается значение квантового числа J , а слева вверх — величина $2S + 1$; если $S < L$, то эта величина определяет мультиплетность состояния, т. е. число состояний с одинаковыми L и S , но разными J . Например, если атом углерода находится в состоянии ${}^3P_0$, то это означает, что $L = 1, S = 1, J = 0$.

Состояние отдельного электрона в атоме определяется квантовыми числами n, l, m_l, m_s . Зададим некоторое орбитальное число l и рассмотрим, скольким состояниям оно соответствует. При заданном l возможно $2l + 1$ разных значений m_l , но каждому m_l соответствуют два состояния с $m_s = \pm 1/2$, т. е. всего $2(2l + 1)$ состояний с разными m_l и m_s . Таким образом, при любом значении квантового числа n в атоме может быть в

s -состоянии — 2 электрона,

p -состоянии — 6 электронов,

d -состоянии — 10 электронов и т. д.

Говорят, что совокупность электронов, имеющих одинаковые n и l , образует оболочку атома. Согласно этой терминологии говорят об s -оболочках атомов, p -оболочках и т. д. Термин «оболочка» применяется также в смысле совокупности всех электронов, окружающих атомное ядро. Разумеется, при данном n значения квантового числа l не могут превышать $n - 1$ (см. § 6.2). Всего в этом случае может быть $2n^2$ состояний, так как $n = n_r + l, 0 \leq l \leq n - 1$, и все эти состояния образуют электронную оболочку атома с главным квантовым числом n . Оболочки, как и электронное состояние атома, обозначаются

большими латинскими буквами:

$n = 1$ K -слой $l = 0$ (s -оболочка),

$n = 2$ L -слой $l = 0, 1$ (s -, или p -оболочка),

$n = 3$ M -слой $l = 0, 1, 2$, (s -, p -, d -оболочка) и т. д.

Рассмотрим теперь, как последовательно заполняется таблица Менделеева. Созданная на чисто эмпирических правилах, исходя из химических свойств элементов и их подобия, периодичность свойств элементов нашла свое естественное обоснование лишь на основе квантовой механики. Впервые объяснение периодической таблицы Менделеева с точки зрения квантовой механики было, как уже указывалось, дано Н. Бором.

В табл. 7.1 приведены квантовые характеристики атомов вплоть до аргона. Здесь использовано стандартное обозначение электронных конфигураций атомов: в скобках стоит спектроскопическое обозначение электронного уровня nl_j , а степень означает число электронов, находящихся на этом уровне.

Таблица 7.1

Электронные состояния легких атомов

Электронная конфигурация	Элемент	Основное состояние	Число электронов в слое		
			$K(1s)$	$L(2s, 2p)$	$M(3s, 3p, 3d)$
$1s_{1/2}$	${}_1\text{H}$	${}^2S_{1/2}$	1		
$(1s_{1/2})^2$	${}_2\text{He}$	${}^1S_0$	2		
$(1s_{1/2})^2 2s_{1/2}$	${}_3\text{Li}$	${}^2S_{1/2}$	2	1	
$(1s_{1/2})^2 (2s_{1/2})^2$	${}_4\text{Be}$	${}^1S_0$	2	2	
$(1s_{1/2})^2 (2s_{1/2})^2 2p_{1/2}$	${}_5\text{B}$	${}^2P_{1/2}$	2	2 1	
$(1s_{1/2})^2 (2s_{1/2})^2 (2p_{1/2})^2$	${}_6\text{C}$	${}^3P_0$	2	2 2	
...	...	...	...	...	...
$(1s_{1/2})^2 (2s_{1/2})^2 (2p_{1/2})^6$	${}_{10}\text{Ne}$	${}^1S_0$	2	2 6	
$(1s_{1/2})^2 (2s_{1/2})^2 (2p_{1/2})^6 3s_{1/2}$	${}_{11}\text{Na}$	${}^2S_{1/2}$	2	2 6	1
...	...	...	...	...	...
	${}_{18}\text{Ar}$	${}^1S_0$	2	2 6	2 6

Таблица показывает, что до бора у всех элементов (He, Li, Be) полностью заполнен K -слой, а у L -слоя заполнена $2s$ -оболочка. У более тяжелых элементов (от бора до неона) остовом служит электронная конфигурация $(1s_{1/2})^2 (2s_{1/2})^2$. В боре начинается заполнение p -состояний, в которых проекция спина может быть $\pm 1/2$, а проекция орбитального момента $m_l = 0, \pm 1$. Возникает естественный вопрос о том, с какими

значениями m_l и m_s электроны будут последовательно заполнять p -оболочку? Здесь вступает в игру правило Хунда, согласно которому наименьшая энергия соответствует состоянию с максимальным суммарным значением S . При этом $J = |L - S|$, если заполнено не более половины оболочки, и $J = L + S$ в остальных случаях. Последнее иллюстрируется табл. 7.2.

Таблица 7.2

Квантовые характеристики электронов у атомов от бора до неона

A	m_s	m_l	S	L	J	$^{2S+1}L_J$
${}_5\text{B}$	1/2	1	1/2	1	1/2	${}^2P_{1/2}$
${}_6\text{C}$	1/2, 1/2	0, 1	1	1	0	${}^3P_0$
${}_7\text{N}$	1/2, 1/2, 1/2	0, 1, -1	3/2	0	3/2	${}^4S_{3/2}$
${}_8\text{O}$	1/2, 1/2, 1/2, -1/2	0, 1, -1, 1	1	1	2	${}^3P_2$
${}_9\text{F}$	...	...	1/2	1	3/2	${}^2P_{3/2}$
${}_{10}\text{Ne}$	...	...	0	0	0	${}^1S_0$

Перейдем к объяснению периодичности химических свойств элементов в таблице Менделеева, и, в частности, выделенности благородных газов. Благородными называются газы, которые химически почти полностью инертны, их потенциал ионизации I — энергия отрыва одного электрона — оказывается наибольшим, как это отчетливо видно из рис. 7.1.

С квантовой точки зрения инертные газы — это элементы, у которых целиком заполнена p -оболочка; им соответствует со-

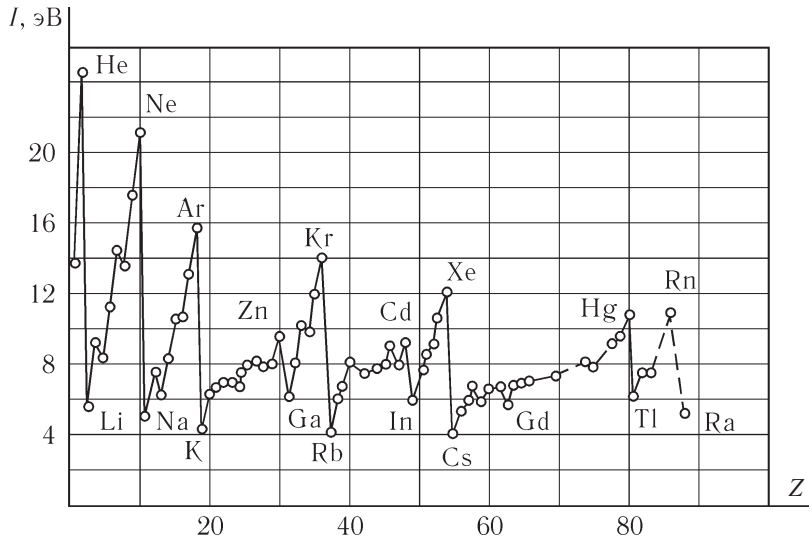


Рис. 7.1

стояние с $S = 0$, $L = 0$, $J = 0$. Дело в том, что электроны s -оболочки расположены близко к ядру, они не являются внешними, а вот p -оболочка (за исключением, естественно, гелия) — внешняя и ее заполнение приводит к инертности элемента. При заполненной p -оболочке после неона электроны опять вначале заполняют $3s$ -состояние, от чего и возникает периодичность химических свойств.

Правда, с порядком заполнения электронных оболочек у более тяжелых атомов все обстоит далеко не так просто, поскольку с ростом числа электронов в атоме существенную роль начинает играть экранирование поля ядра внутренними электронами, и электрическое поле, в котором находятся внешние электроны, заметно отличается от кулоновского. В результате порядок заполнения (от s - к p -, а затем к d - и f -оболочкам) начинает нарушаться уже после Ag. Экранирование приводит к тому, что в d - и f -состояниях электроны находятся эффективно ближе к ядру, чем в s - и p -состояниях. Поэтому именно s - и p -электроны (а не d - и f -электроны) определяют химические свойства элемента. Например, заполнение $4f$ -состояний у редкоземельных элементов практически не меняет их химических свойств. А что касается g -состояний ($l = 4$), которые должны были появляться в оболочке с главным квантовым числом $n = 5$, то из-за упомянутого эффекта экранирования их заполнение становится энергетически невыгодным, и в реально существующих атомах они вообще не заполняются.

Атомные номера инертных элементов иногда называют магическими числами, поскольку на первый взгляд кажется, что в их последовательности не наблюдается никакой закономерности. Однако они представляют собой простое следствие квантовомеханических закономерностей заполнения электронных состояний. Действительно, инертными являются элементы с порядковыми номерами 2, 10, 18, 36, 54, 86, ... У гелия два электрона в $1s$ -состоянии полностью заполняют K -слой, у неона добавляются еще 2 электрона в $2s$ -состоянии и 6 в $2p$ — итого 10 электронов, у аргона — еще 8 электронов в состояниях $3s$, $3p$ и т. д., таким образом магические числа соответствуют заполнению очередной p -оболочки — $2p$, $3p$, $4p$, $5p$.

Глава 8

АТОМ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

8.1. Спин фотона

Обсудим теперь более подробно вопрос об излучении, возникающем при переходах атома из возбужденного состояния в основное либо в одно из нижележащих возбужденных состояний. Для этого необходимо прежде всего разобрать вопрос о собственном моменте импульса фотона, т. е. его спине.

Из оптики известно, что световые волны являются поперечными и могут иметь различную поляризацию. В качестве основных поляризационных состояний обычно рассматривают две взаимно перпендикулярные линейные поляризации. В квантовой механике за исходные поляризации удобнее выбирать не линейные, а циркулярные, т. е. соответствующие вращению векторов электрического и магнитного полей световой волны по или против часовой стрелки. Вектор момента импульса электромагнитного излучения направлен при этом по направлению (у правовращающегося) или против направления (у левовращающегося) движения фотона. Переходя на язык квантовой механики, мы должны сказать, что у фотона есть спин, причем проекция спина на направление движения может принимать два значения — плюс или минус единицу. Существование только двух возможных проекций спина, казалось бы, означает, что он равен $1/2$, поскольку такое значение спина обеспечивает, согласно правилам квантования, необходимое число проекций на заданную ось $2s + 1 = 2$. Однако подобное заключение полностью противоречит опыту, ибо в таком случае фотоны были бы фермионами. Тогда, в частности, при испускании фотона атомом полный угловой момент последнего мог бы меняться на $1/2$, чего никогда не наблюдается. Кроме того, при этом фотон подчинялся бы принципу запрета Паули и никаких электромагнитных волн быть не могло — в таком случае максимальная передаваемая передатчиком энергия была бы равна $\hbar\omega$. Следовательно, спин фотона должен выражаться целым числом.

Указанные необычные свойства фотона обусловлены равенством нулю его массы. Отличие безмассовой частицы от массовой заключается в том, что для первой невозможно найти такую систему отсчета, в которой она покоится, поскольку она движется со скоростью света, т. е. нельзя определить спин как

момент импульса частицы в системе отсчета, где она покоится. Поэтому у безмассовой частицы всегда есть только выделенное направление — направление ее скорости (волнового вектора). Подчеркнем, что различие между системой отсчета и системой координат состоит в следующем: система отсчета всегда связана с материальными телами, тогда как система координат представляет собой математический образ, не связанный с какими-либо материальными телами.

Таким образом, для безмассовой частицы можно говорить лишь об аксиальной симметрии относительно этого выделенного направления; иными словами, для фотона пространство обладает аксиальной симметрией. Выражение такой симметрии — сохранение проекции момента на направление импульса, которая может быть равна только ± 1 . Такие значения проекции момента импульса фотона на направление импульса соответствуют право-вращательной и левовращательной круговой поляризации. Значение «0» исключается поперечностью электромагнитных волн, так как нулевое значение проекции момента импульса фотона на направление его движения соответствовало бы продольной поляризации световой волны.

Отсюда следует достаточно сильное утверждение: понятие о спине фотона условно (для фотона нельзя последовательно различать спин и орбитальный момент как составные части его полного момента), и смысл имеет лишь полный момент импульса $j = 1, 2, 3, \dots$ (нуль невозможен).

Прежде, чем перейти к описанию различных состояний фотона, кратко остановимся на вопросе о *четности состояния*. Понятие «четность состояния» связано с операцией изменения направления осей координат на обратное (так называемая пространственная инверсия). Обозначим соответствующий оператор через $\hat{P}$. Его действие на волновую функцию состоит в замене $x \rightarrow -x$, $y \rightarrow -y$, $z \rightarrow -z$. Чтобы выяснить, каким может быть результат действия оператора $\hat{P}$ на некоторую волновую функцию ψ , подействуем им на ψ дважды. Тогда, по определению операции инверсии, мы должны получить ту же самую функцию (двукратное отражение осей координат ничего не меняет), т. е. $\hat{P}^2\psi = \psi$. Отсюда следует, что собственными значениями оператора $\hat{P}$ являются ± 1 : $\hat{P}\psi = \pm\psi$. В соответствии с этим в квантовой механике различают четные и нечетные состояния (или состояния положительной и отрицательной четности). Так например, четность состояния атома водорода равна $(-1)^l$, т. е. s - и d -состояния являются четными, а p - и f -состояния — нечетными.

Процесс испускания или поглощения фотонов атомами должен происходить с соблюдением законов сохранения энергии, импульса и четности системы.

Теперь вернемся к состояниям фотона. Для обозначения различных состояний с определенными моментами и четностями принята следующая терминология: фотон с моментом j и четностью, равной $(-1)^j$, называют 2^j -польным электрическим фотоном (или E -фотоном); если же у фотона с моментом j четность равна $(-1)^{j+1}$, то его называют 2^j -польным магнитным фотоном (или M -фотоном).

Иначе говоря, если обозначать состояние фотона с моментом j и четностью π как j^π , то: фотоны электрического типа — это фотоны типа 1^- , 2^+ , 3^- , 4^+ , ...; магнитного типа — это фотоны типа 1^+ , 2^- , 3^+ , 4^- , ...

Названия «электрического» и «магнитного» типа произошли оттого, что вектор тока является нечетной пространственной функцией (он при отражении в зеркале меняет свое направление), а круговой ток (магнитный диполь) направление своего вращения при отражении в зеркале не меняет (рис. 8.1).

Возможна иная интерпретация квантового числа j : число j указывает тип симметрии, которым данное состояние обладает относительно вращения, т. е., образно говоря, дает изображение атома с разных сторон:

- $j = 0$ — сферическая симметрия,
- $j = 1$ — свойство симметрии вектора (диполя),
- $j = 2$ — пространственная симметрия квадруполья,
- $j = 3$ — пространственная симметрия октуполя и т. д.

Поэтому к слову «фотон» обычно добавляют «дипольный», «квадрупольный», «октупольный» и т. д. Поскольку структуру $E0$ -мультиполя (сферическая симметрия) имеет кулоновское поле точечного заряда, действие кулоновского поля иногда трактуют как результат обмена промежуточным виртуальным $E0$ -фотоном. Таким образом на самом деле спин фотона (вернее, его момент импульса) может быть любым, а не только равным 1.

Если размер излучающей системы равен a , а ω — частота излучения, то электрическое поле квадруполья меньше поля диполя в $a\omega/c$ раз (c — скорость света). Этот множитель можно представить в виде:

$$\frac{a\omega}{c} = \frac{2\pi\nu}{c} a = \frac{2\pi a}{\lambda}. \quad (8.1)$$

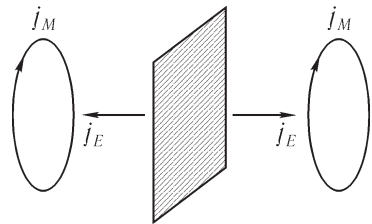


Рис. 8.1

Поскольку мы рассматриваем излучение атомов, то в данном случае a — размер атома, λ — длина волны излучения. Мощность излучения пропорциональна квадрату электромагнитного поля, а следовательно, «скорость» потери энергии возбужденным атомом при дипольном излучении в $(2\pi a/\lambda)^2$ раз больше, чем при квадрупольном, и соответственно, относительная продолжительность излучения, называемая *временем жизни атома в возбужденном состоянии*, будет обратно пропорциональна этой величине.

При излучении в видимом оптическом диапазоне длин волн справедлива следующая оценка:

$$\left(\frac{2\pi a}{\lambda}\right)^2 \approx \left(\frac{6,3 \cdot 10^{-8}}{5 \cdot 10^3 \cdot 10^{-8}}\right)^2 \sim 10^{-6}. \quad (8.2)$$

Если обозначить время жизни атома в возбужденном состоянии через τ , а обратную ему величину — вероятность перехода атома из возбужденного состояния — через w , то мы в результате получим

$$\frac{w_{E1}}{w_{E2}} = \frac{\tau_{E2}}{\tau_{E1}} = \left(\frac{\lambda}{2\pi a}\right)^2 \sim 10^6. \quad (8.3)$$

Аналогичное соотношение имеет место между магнитным и электрическим переходами одинаковой мультипольности

$$\frac{\tau_{M1}}{\tau_{E1}} \approx \left(\frac{\lambda}{2\pi a}\right)^2. \quad (8.4)$$

Оно легко обобщается на переходы с любой мультипольностью.

Соотношения (8.3) и (8.4) означают, что практически в атомах происходят лишь электрические дипольные переходы, т. е. переходы с испусканием дипольных $E1$ -фотонов (вернее, если возбужденное состояние может «высветиться» через различные переходы, среди которых есть и $E1$, то именно он будет преобладающим). Поэтому часто говорят, что спин фотона равен единице, хотя — подчеркнем еще раз — спин фотона (вернее его полный момент импульса) может быть любым. В квантовой системе гораздо меньшего размера — в ядре — мы довольно часто наблюдаем испускание квадрупольных квантов.

8.2. Правила отбора

Теперь мы можем разобраться, какие переходы в оптике возможны, а какие невозможны, и тем самым выяснить роль *правил отбора* при излучении (и поглощении), упоминавшихся в гл. 6. Правилами отбора полностью определяются оптические спектры атомов, т. е. то, какие переходы из высоковозбужденного состояния возможны, а значит, какие линии мы увидим в спектре испускания нагретых газов. Поскольку при дипольном излучении

фотон уносит момент импульса, равный 1, то разность полных моментов импульсов атома в начальном и конечном состояниях должна удовлетворять соотношениям:

$$\begin{aligned} \Delta J &= \pm 1, 0 && \text{при } J_{\text{нач}} \neq 0 \text{ и } J_{\text{кон}} \neq 0, \\ \Delta J &= \pm 1 && \text{при } J_{\text{нач}} = 0 \text{ или } J_{\text{кон}} = 0. \end{aligned} \quad (8.5)$$

Отсюда следует, что проекция $\mathbf{J}$ на любое направление изменяется не более, чем на единицу, т. е.

$$\Delta m_j = \pm 1, 0. \quad (8.6)$$

Необходимо добавить, что переходы $J_{\text{нач}} = 0 \rightarrow J_{\text{кон}} = 0$ запрещены, поскольку в силу поперечности электромагнитных волн не может излучиться фотон с $J = 0$. В то же время переход с $\Delta J = 0$ при $J_{\text{нач}} \neq 0$ означает поворот вектора $\mathbf{J}$ системы на некий определенный угол.

Рассмотрим теперь, какие отсюда следуют правила отбора для векторов $\mathbf{S}$ и $\mathbf{L}$. Изменение вектора спина $\mathbf{S}$ связано с переориентацией собственных магнитных моментов электронов, т. е. на классическом языке это соответствует изменению токов в системе, что связано с излучением магнитных квантов. Как мы показали, при оптических переходах с подавляющей вероятностью происходит излучение только электрических дипольных фотонов, а значит, для вектора $\mathbf{S}$ должно выполняться условие

$$\Delta \mathbf{S} = 0. \quad (8.7)$$

Таким образом, правила отбора по $\mathbf{J}$ (8.5), (8.6) и $\mathbf{S}$ (8.7) определяют следующие правила отбора по орбитальному квантовому числу и по его проекции:

$$\begin{aligned} \Delta L &= 0, \pm 1 && \text{при } L_{\text{нач}} \neq 0 \text{ и } L_{\text{кон}} \neq 0, \\ \Delta L &= \pm 1 && \text{при } L_{\text{нач}} = 0 \text{ и } L_{\text{кон}} = 0, \\ \Delta m_L &= 0, \pm 1. \end{aligned} \quad (8.8)$$

Особо отметим, что переходы с $\Delta L = 0$ невозможны для атомов, в которых испускание света связано с изменением движения всего одного электрона, в частности, для водорода и водородоподобных атомов, а также для атомов с одним электроном сверхзаполненных оболочек (т. е. для атомов щелочных металлов). Этот запрет связан с законом сохранения четности волновой функции. При обсуждении эффекта Зеемана мы подробно рассмотрим, как правила отбора влияют на вероятности переходов атомов из одного состояния в другое.

Мы рассмотрели правила отбора для электромагнитных переходов из возбужденного состояния атома. Точно такие же правила отбора справедливы и при поглощении фотонов атомами.

Но в заключение еще раз подчеркнем, что все полученные правила отбора справедливы только для дипольных электромагнитных переходов. В то же время при возбуждении атомов электронами, как это имеет место в газовом разряде, при тепловом возбуждении возможны практически любые изменения полного момента и его проекции.

8.3. Эффект Зеемана

Теперь у нас полностью готова база для рассмотрения поведения атома в магнитном поле. Прежде всего обратимся к влиянию внутренних полей. Со спиновым механическим моментом электрона s связан магнитный момент

$$\mu_s = -\frac{e}{m} s. \quad (8.9)$$

Это означает, что при наличии магнитного поля произойдет взаимодействие спина с последним, и появится дополнительная «магнитная» энергия. На примере атома водорода мы видели, что существование магнитного момента электрона приводит к появлению спин-орбитального взаимодействия, в результате которого уровни с $l \neq 0$ расщепляются по энергии на два подуровня с $j = l \pm 1/2$ — как говорят, возникает тонкая структура уровней. Такое расщепление мало по сравнению с расстоянием между уровнями с разными n (см. формулу (6.54)). Сразу отметим, что энергия спин-орбитального взаимодействия, а значит и величина расщепления, зависят от l ; это хорошо видно из той же формулы (6.54).

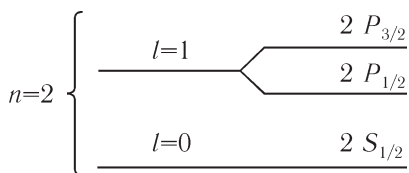


Рис. 8.2

На рис. 8.2 приведен пример тонкой структуры водородоподобного атома с $n = 2$: уровень с $l = 1$ расщеплен на два с $j = l \pm s = l \pm 1/2$, спектроскопические обозначения которых $P_{3/2}$ и $P_{1/2}$ (см. гл. 6).

Спин-орбитальное взаимодействие снимает вырождение уровней по l (вспомним, что в чисто кулоновском поле энергия зависит только от n , $0 \leq l \leq n - 1$, с каждым l связано $(2l + 1)$ -кратное вырождение по m_l , итого с учетом спина получается $2n^2$ -кратное вырождение или $2n^2$ -мультиплетность уровня). Мы уже упоминали хорошо известный пример снятия такого вырождения у натрия, в спектре которого наблюдается желтый дублет с длинами волн 5890 и 5896 Å.

Аналогично, взаимодействие магнитного момента ядра со спиновыми и орбитальными магнитными моментами электронов приводит к появлению *сверхтонкой структуры* атомных

спектров. Интервалы этого расщепления чрезвычайно малы: их масштаб на два-три порядка меньше масштаба расщепления, обусловленного тонкой структурой. Поэтому сверхтонкая структура может рассматриваться для каждой из компонент тонкой структуры в отдельности. Если спин ядра обозначить через $\mathbf{I}$, а электронной оболочки — через $\mathbf{J}$, то полный момент атома будет равен $\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I}$, и F пробегает значения

$$F = J + I, J + I - 1, \dots, |J - I|. \quad (8.10)$$

Соответственно, число компонент сверхтонкой структуры уровня с данным J равно $2I + 1$ (если $J > I$) или $2J + 1$ (если $J < I$).

Перейдем теперь к рассмотрению поведения атома во внешнем магнитном поле — *эффекту Зеемана*. Это явление — расщепление спектральных линий в магнитном поле — было открыто голландским физиком П. Зееманом (1865–1943) в 1896 г. С внешним магнитным полем взаимодействуют как орбитальный, так и спиновый магнитные моменты электронов. Кроме того, нужно иметь в виду, что эти магнитные моменты взаимодействуют между собой (знакомое нам спин-орбитальное взаимодействие). В зависимости от относительной величины указанных взаимодействий различают два случая: слабого магнитного поля и сильного магнитного поля.

В первом случае взаимодействие внешнего магнитного поля с орбитальным и спиновым магнитными моментами электронов существенно меньше спин-орбитального взаимодействия, и в результате расщепление уровней за счет внешнего магнитного поля оказывается меньшим, чем расщепление, обусловленное внутренним полем самого атома (тонкая структура). Этот случай носит название *сложного эффекта Зеемана*, поскольку в сильных полях структура спектра оказывается намного проще (как мы увидим чуть позже). Дополнительная энергия в магнитном поле в данном случае равна

$$E_B = -(\boldsymbol{\mu}\mathbf{B}) = g\mu_B(\mathbf{J}\mathbf{B}) = g\mu_B m_J B. \quad (8.11)$$

Здесь m_J определяет проекции вектора $\mathbf{J}$ на направление внешнего поля $\mathbf{B}$ и принимает $2J + 1$ значений, т. е. все зависит от взаимной ориентации векторов $\mathbf{J}$ и $\mathbf{B}$. Расщепление уровней оказывается эквидистантным, а сама величина расщепления линейно растет с полем. О таком случае говорят, что магнитное поле снимает вырождение уровней по m_J . Поскольку внешнее расщепление меньше внутреннего (тонкой структуры), то картина слегка расщепленных спектральных уровней остается практически такой же, как и без поля.

Хотя расщепление одного уровня является эквидистантным, значения фактора Ланде g , вообще говоря, различны у разных уровней, что приводит к возникновению сложного расщепления

линий перехода. При этом существенное значение имеют правила отбора для излучения. Классический пример эффекта Зеемана — поведение желтого дублета натрия в магнитном поле (сам дублет есть проявление тонкой структуры уровней). Основное состояние натрия $3^2S_{1/2}$, а выше расположены два возбужденных состояния $3^2P_{1/2}$ и $3^2P_{3/2}$. На рис. 8.3 стрелками показаны переходы, разрешенные правилами отбора, запрещенные переходы показаны штриховыми линиями.

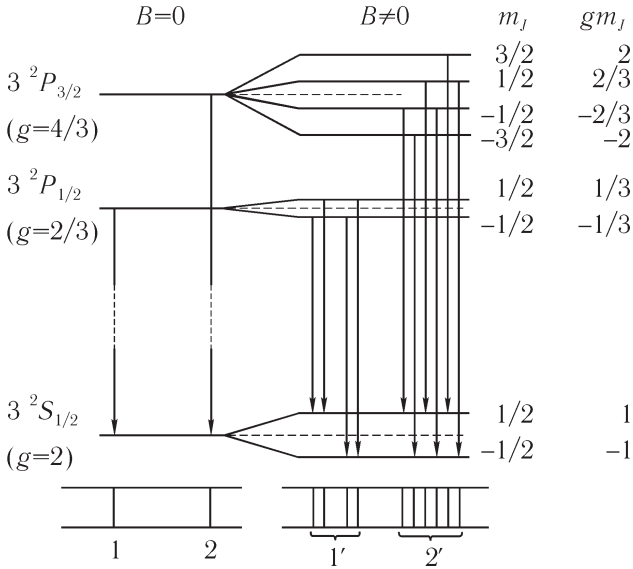


Рис. 8.3

В чисто кулоновском поле энергия зависит только от квантового числа n и поэтому, казалось бы, не должно быть разницы в энергии уровней с разными l . Однако реально это справедливо лишь для водорода и водородоподобных атомов, а в натрии внутренние электроны экранируют поле ядра, таким образом, для p -электронов заряд ядра как бы меньше, чем для s -электронов, и они располагаются несколько выше. Из-за спин-орбитального взаимодействия p -уровень расщепляется на два (тонкая структура), и в спектре излучения появляется желтый дублет. Величина спин-орбитального расщепления у натрия равна $U_{LS} = 2 \times 10^{-3}$ эВ, а во внешнем поле $B = 10^2$ Тл оно, согласно формуле (8.11), порядка

$$\begin{aligned} \Delta U_B &= \mu_0 \mu_B B = 4\pi \cdot 10^{-7} \cdot 9,3 \cdot 10^{-24} \cdot (10^6/4\pi) = \\ &= 10^{-24} \text{ Дж} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ эВ} \ll U_{LS}, \quad (8.12) \end{aligned}$$

т. е. поля такого порядка являются слабыми.

Во внешнем поле уровень $3^2P_{1/2}$ расщепляется, как и уровень $3^2S_{1/2}$, на два подуровня с проекциями $m_J = \pm 1/2$, а уровень $3^2P_{3/2}$ — на 4 подуровня с $m_J = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$ (при этом уровень с $m_J = 3/2$ расположен выше всех, а с $m_J = -3/2$ — самый низкий, что непосредственно следует из формулы (8.11)). Всего в слабом магнитном поле наблюдается 10 переходов. В силу правил отбора ($\Delta m_S = 0$, $\Delta m_L = 0, \pm 1$, $\Delta m_J = 0, \pm 1$) подавлены переходы с $m_J = 3/2$ на уровень $m_J = -1/2$ и с $m_J = -3/2$ на $m_J = 1/2$.

Еще раз подчеркнем: так много линий наблюдается из-за того, что у разных уровней разная величина расщепления. Поэтому, в частности, переходы с уровня $3^2P_{1/2}$ на $3^2S_{1/2}$ между подуровнями с m_J ($1/2 \rightarrow 1/2$) и ($-1/2 \rightarrow -1/2$) по энергии неравны.

Действительно, у всех рассмотренных нами уровней натрия значения фактора Ланде разные:

$$\begin{aligned} g_L(P_{3/2}) &= 1 + \frac{3/2 \cdot 5/2 + 1/2 \cdot 3/2 - 1 \cdot 2}{2 \cdot 3/2 \cdot 5/2} = \frac{4}{3}, \\ g_L(P_{1/2}) &= 1 + \frac{1/2 \cdot 3/2 + 1/2 \cdot 3/2 - 1 \cdot 2}{2 \cdot 1/2 \cdot 3/2} = \frac{2}{3}, \\ g_L(S_{1/2}) &= 1 + \frac{1/2 \cdot 3/2 + 1/2 \cdot 3/2 - 0}{2 \cdot 3/2 \cdot 5/2} = 2. \end{aligned} \quad (8.13)$$

Теперь рассмотрим простой эффект Зеемана, наблюдаемый в сильном магнитном поле. Здесь термин «сильное поле» означает, что энергия спин-орбитального взаимодействия U_{SL} намного меньше, чем энергия взаимодействия как спинового, так и орбитального магнитных моментов с внешним полем, т. е. $U_{SL} \ll U_{SB}, U_{LB}$. В случае слабого поля мы классифицировали состояния точно так же, как и без поля, а в данном случае этого делать уже нельзя. Теперь мы считаем величину U_{SL} практически равной нулю, т. е. пренебрегаем данным взаимодействием. Последнее означает, что оператор энергии не зависит от ориентации спинового и орбитального моментов, а следовательно, он не зависит и от суммарного вектора $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Остается зависимость энергии лишь от проекций векторов $\mathbf{L}$ и $\mathbf{S}$ на вектор $\mathbf{B}$, т. е. только от квантовых чисел m_L и m_S . Для этого случая существует жаргонное выражение: говорят, что в сильном поле «разрывается LS -связь».

Итак, учитывая, что $g_L = 1$, $g_S = 2$, магнитная часть энергии в сильном поле равна

$$U_B = g_L \mu_B m_L B + g_S \mu_B m_S B = \mu_B B. \quad (8.14)$$

Теперь уже «нет» спин-орбитального расщепления, уровень 3^2P

расщепляется на 5 компонент с $m_L + 2m_S = 2, 1, 0, -1, -2$, а уровень 3^2S — на 2, как это показано на рис. 8.4.

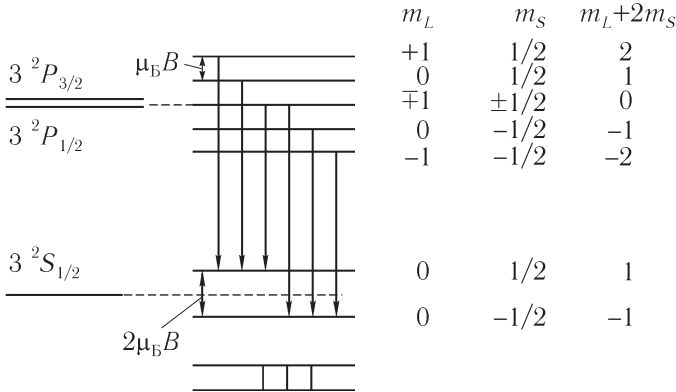


Рис. 8.4

Покажем, что в сильном поле всегда будут наблюдаться лишь 3 линии. Пусть имеется два уровня с энергиями E_{01} и E_{02} , характеризующихся квантовыми числами $L1, L2, S1, S2$. Разность энергий этих уровней в сильном поле равна

$$\Delta U_B = [E_{02} + \mu_B B(m_{L2} + 2m_{S2})] - [E_{01} + \mu_B B(m_{L1} + 2m_{S1})]. \quad (8.15)$$

Так как по правилам отбора возможны переходы только между уровнями с $m_{S1} = m_{S2}$, то

$$\Delta U_B = (E_{02} - E_{01}) + \mu_B B(m_{L2} - m_{L1}). \quad (8.16)$$

Но $\Delta m_L = 0, \pm 1$, а значит, в спектрах излучения в сильном поле всегда будут наблюдаться лишь три линии — одна несмещенная и две смещенные на $\pm \mu_B B$. Вот почему эффект Зеемана в сильном магнитном поле называется простым.

В заключение рассмотрим, как будет поляризован свет при простом эффекте Зеемана. Когда наблюдение ведется вдоль приложенного магнитного поля, эффект Зеемана называют *продольным*. При этом, поскольку $\Delta m_S = 0$, а $\Delta m_L = 0, \pm 1$, уносимый фотоном момент равен 1 (дипольное излучение), и оказывается, что смещенные компоненты имеют круговую поляризацию (у них $\Delta m_L = \pm 1$). Несмещенная компонента вообще видна не будет, так как для нее $\Delta m_L = 0$, а фотона с $m_z = 0$ не существует.

В поперечном эффекте Зеемана (наблюдение поперек магнитного поля) несмещенная линия — это просто линейно-поляризованный свет, а циркулярно поляризованные смещенные линии также будут выглядеть как линейно-поляризованные волны.

В результате при наблюдении в перпендикулярном направлении мы увидим три линейно-поляризованных волны.

Таким образом, энергетические уровни частиц (любых — это могут быть и ядра, и молекулы), обладающих ненулевыми магнитными моментами, во внешнем магнитном поле испытывают зеемановское расщепление. Если облучать такие частицы внешним электромагнитным излучением с частотой, равной энергии переходов между подуровнями:

$$\omega = \frac{g\mu_B B}{\hbar}, \quad (8.17)$$

то будет происходить резонансное поглощение излучения. В зависимости от сорта частиц это может быть ЭПР — электронный парамагнитный резонанс, либо ЯМР — ядерный магнитный резонанс. В последнем случае масштаб измерения магнитных моментов определяется не магнетомом Бора, а так называемым ядерным магнетомом $\mu_{\text{я}} = e\hbar/2m_p$, где m_p — масса протона, т. е. ядерный магнетон примерно в 1800 раз меньше магнетона Бора: он равен $5,05 \cdot 10^{-27}$ Дж/Тл = $5,05 \cdot 10^{-24}$ эрг/Гс.

Обычно опыты проводят так, что частота генератора, создающего переменное электромагнитное поле, держится постоянной, а меняется внешнее магнитное поле B . В образце энергия атомов с $\mu \neq 0$ зависит от ориентации магнитных моментов. Если приложено внешнее поле, то после установления теплового равновесия в соответствии с больцмановским распределением заселенности уровней число частиц с моментами, ориентированными вдоль поля, оказывается больше числа частиц с противоположной ориентацией магнитных моментов. Таким образом, результирующий магнитный момент образца становится отличным от нуля, т. е. образец намагничивается. Этот эффект получил название *парамагнитный резонанс*, его впервые наблюдал советский физик Е.К. Завойский (1907–1976) в 1944 г.

Задачи

1. Какой эффект Зеемана — простой или сложный — наблюдается при расщеплении спектральной линии $^1D_2 \rightarrow ^1F_3$ в магнитном поле с индукцией $B = 1$ Тл? В каких пределах должно лежать расстояние между зеркалами интерферометра Фабри–Перо, чтобы обнаружить и исследовать зеемановское расщепление рассматриваемой линии? Зеркала посеребрены так, что эффективное число отражений между ними $N_{\text{эф}} = 20$.

Решение. Поскольку рассматриваемый переход происходит между синглетными состояниями, т. е. состояниями с нулевым спином ($2S + 1 = 1$), то независимо от величины магнитного поля эффект — простой. Разрешающая способность интерферометра $R = N_{\text{эф}} m$, где m — порядок интерференции. Необходимо, чтобы $R \geq \omega/\delta\omega$, где $\delta\omega = \Omega = eB/m_e c$. С другой стороны, $\delta\lambda = 2\pi c \delta\omega/\omega^2$ должна быть меньше области дисперсии, равной λ/m .

Порядок интерференции $m = L/\lambda$. Отсюда получается

$$\frac{2\pi m_e c^2}{eBN_{\text{эф}}} < L < \frac{2\pi m_e c^2}{eB}, \quad \text{или} \quad 0,54 \text{ мм} < L < 10,7 \text{ мм}.$$

2. Найти зеемановское расщепление $\Delta\omega$ спектральной линии ${}^2D_{3/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$. Указать число компонент в расщепленной линии.

Решение. Состояние ${}^2D_{3/2}$ означает, что $J = 3/2$, $L = 2$, $S = 1/2$; фактор Ланде

$$g_L = 1 + \frac{(3/2) \cdot (5/2) + (1/2) \cdot (3/2) - 2 \cdot 3}{2 \cdot (3/2) \cdot (5/2)} = \frac{4}{5}, \quad \Delta E = \frac{4}{5} \frac{e\hbar B}{2m_e c} m_j.$$

Аналогично в состоянии ${}^2P_{1/2}$: $J = 1/2$, $L = 1$, $S = 1/2$;

$$g_L = 1 + \frac{(3/4) + (3/4) - 2}{(3/2)} = \frac{2}{3}, \quad \Delta E = \frac{2}{3} \frac{e\hbar B}{2m_e c} m_j.$$

$$\Delta\omega = \left\{ \pm \frac{13}{15}, \pm \frac{11}{15}, \pm \frac{1}{5} \right\} \frac{eB}{2m_e c}.$$

3. Оценить, какую индукцию B магнитного поля звезды типа Солнца (период вращения $\tau = 10^6$ с, радиус $R = 10^8$ м, температура поверхности $T = 6 \cdot 10^3$ К) можно обнаружить, используя измерения эффекта Зеемана в оптической области спектра ($\omega = 10^{15}$ с⁻¹).

Решение. Для обнаружения зеемановского расщепления, необходимо, чтобы оно было больше доплеровского уширения в результате теплового движения атомов и вращения звезды, т. е.

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = \frac{2\mu_B B}{\hbar\omega} > \left(\frac{\Delta\omega}{\omega} \right)_{\text{теп}} + \left(\frac{\Delta\omega}{\omega} \right)_{\text{вращ}} = \frac{v_{\text{теп}}}{c} + \frac{v_{\text{вращ}}}{c} \approx \frac{v_{\text{теп}}}{c},$$

поскольку нетрудно убедиться, что $v_{\text{вращ}} = 2\pi R/\tau \ll v_{\text{теп}} = \sqrt{3k_B T/2M}$, где M — масса атома водорода, из которого в основном и состоит наружная оболочка Солнца. В результате

$$B \geq \frac{\hbar\omega}{2\mu_B c} \sqrt{\frac{3k_B T}{2M}} \approx 0,2 \text{ Тл} = 2000 \text{ Гс}.$$

4. При наблюдении ядерного магнитного резонанса на ядрах ${}^{25}\text{Mg}$ обнаружено резонансное поглощение излучения частоты $\nu = 1,4$ МГц в поле $B = 5,4 \cdot 10^{-4}$ Тл. Спин ядра ${}^{25}\text{Mg}$ равен $I = 5/2$. Найти магнитный момент и g -фактор ядра.

Решение. $\nu = g\mu_B B/\hbar$, т. е. $g = \hbar\nu/\mu_B B$, где μ_B — ядерный магнетон. В результате $g = 0,34$. Магнитный момент (точнее его максимальная проекция) $\mu = g\mu_B I = 0,85\mu_B$.

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА МОЛЕКУЛ

9.1. Роль обменной энергии в образовании молекул

Почему нейтральные атомы часто объединяются в молекулы? Ответ на этот вопрос дала квантовая механика. Раньше химики лишь констатировали тот факт, что одни атомы легко объединяются в молекулы, другие, например, благородные газы, в обычных условиях находятся только в атомарном состоянии.

Принципиальным моментом в данном вопросе является тождественность одинаковых частиц, которая приводит в квантовой механике к специфическому взаимодействию между ними, называемому *обменным взаимодействием*. Рассмотрим происхождение этого взаимодействия на примере системы из двух электронов. Волновая функция такой системы ψ может быть представлена как произведение функции Φ , зависящей от координат частиц, и функции S , зависящей от их спинов. Электроны являются фермионами, и поэтому, как было показано в § 7.1, согласно принципу Паули волновая функция ψ системы должна быть антисимметричной — при перестановке координат частиц $\mathbf{r}$ и спиновых переменных s_z она должна менять знак. Это возможно в двух случаях: либо спиновая функция S антисимметрична, а координатная Φ симметрична, либо, наоборот, спиновая функция симметрична, а координатная антисимметрична. В первом случае спины электронов антипараллельны (так называемое *парасостояние*), а во втором — параллельны (*ортосостояние*).

Волновые функции отдельных электронов могут перекрывать-ся, а это означает, что существует конечная вероятность того, что каждый электрон какое-то время проводит не только у своего ядра, но и у соседнего. Именно этот факт и является причиной возникновения обменного взаимодействия. Таким образом, обменная энергия обусловлена спецификой квантовых законов движения систем одинаковых частиц. Обменная энергия обладает следующими основными свойствами. Во-первых, она отличается от нуля только в том случае, когда волновые функции отдельных электронов ψ_α и ψ_β (или, более наглядно, «электронные облака») перекрываются (рис. 9.1). Это означает, что некоторую долю времени частицы

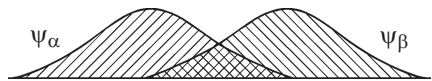


Рис. 9.1

проводят в одной и той же области пространства. Чем больше степень перекрытия волновых функций, тем больше обменная энергия. Во-вторых, обменная энергия в отличие от обычной может иметь любой знак в зависимости от того, симметрична или антисимметрична спиновая функция. Поэтому благодаря обменной энергии в одной и той же системе могут существовать как силы притяжения, так и силы отталкивания.

Обменная энергия обуславливает большой круг явлений. Она заметно влияет на энергию стационарных состояний во всех атомах, начиная с гелия. Ей принадлежит главная роль в образовании ковалентной химической связи в молекулах и кристаллах. Эта энергия имеет также важное значение во внутриядерных взаимодействиях и т. д.

Рассмотрим качественно роль обменного взаимодействия в образовании типичной гомеоплярной молекулы — молекулы водорода. График потенциальной энергии взаимодействия двух атомов водорода в зависимости от расстояния r между протонами для случаев симметричной координатной волновой функции $U_{\text{сим}}$ и антисимметричной $U_{\text{асим}}$ приведен на рис. 9.2.

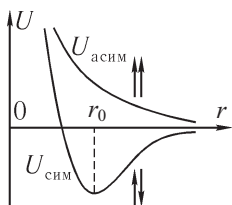


Рис. 9.2

Как видно из приведенного графика, образование молекулы в случае параллельных спинов невозможно. Если же спины электронов антипараллельны, то энергия $U_{\text{сим}}$ имеет минимум. Следовательно, на некотором расстоянии r_0 друг от друга ядра будут находиться в состоянии устойчивого равновесия, и при этом образуется молекула водорода H_2 .

Будут ли ядра притягиваться или отталкиваться друг от друга, зависит от знака обменной энергии. Притяжение ядер атомов водорода друг к другу в случае антипараллельных спинов электронов и отталкивание при параллельных спинах можно наглядно объяснить следующим образом. На рис. 9.3 изображены симметричные (спины электронов антипараллельны) и антисимметричные (параллельные спины) координатные волновые функции электронов. Обе комбинации координатной и спиновой части волновой функции обеспечивают антисимметрию полной волновой функции. Когда атомы находятся далеко друг от друга, волновые функции их электронов не перекрываются. Квадрат волновой функции отражает вероятность нахождения частицы в данном месте пространства.

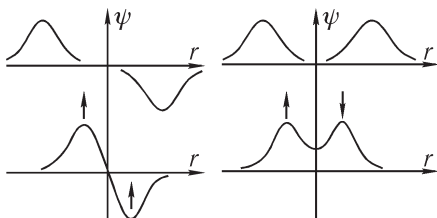


Рис. 9.3

При сближении атомов водорода координатная часть волновой функции существенно отличается для параллельных и антипараллельных спинов. Энергия электрона состоит из двух частей — электростатической потенциальной энергии электрона в поле двух протонов и кинетической энергии, пропорциональной $|\nabla\psi|^2$ (кинетическая энергия пропорциональна квадрату импульса частицы, а оператор импульса в квантовой механике равен $\hat{p} = -i\hbar\nabla$). При антипараллельных спинах оба эти слагаемые становятся меньше, так как вероятность пребывания электронов в области между ядрами достаточно велика и, находясь в ней, электроны притягивают ядра к себе, что приводит к уменьшению потенциальной энергии, а кинетическая энергия уменьшается, так как в области между ядрами $|\nabla\psi|^2 \approx 0$. Если же спины параллельны, то волновая функция обращается в нуль посередине между ядрами, плотность электрического заряда электронного облака между ядрами минимальна, и они отталкиваются друг от друга, тем самым потенциальная энергия увеличивается, и кинетическая энергия электронов в этом случае также становится больше.

Итак, нейтральные атомы могут притягивать друг друга, образуя молекулы, и это является чисто квантовомеханическим свойством — появлением обменного взаимодействия. Остается выяснить, почему же атомы благородных газов являются химически инертными, почему они «отталкивают» другие атомы? В химии данное свойство называют насыщением химических сил.

Рассмотрим сначала простой пример: взаимодействие атома гелия (He) с атомом водорода (H). В своем основном состоянии He имеет два электрона, оба на нижнем уровне. В соответствии с принципом Паули, электроны должны иметь антипараллельные спины, и атом находится в ^1S -состоянии. Если атом H приблизить настолько, что будет иметь место взаимодействие, то можно ожидать проявления эффекта обмена. В противоположность случаю двух атомов H, здесь возможен только один вид взаимодействия. Правило сложения векторов для спинов сразу же показывает, что существует только одно значение для полного спина системы, а именно — $1/2$, спин атома He равен нулю. Какого же типа будет взаимодействие, притяжением или отталкиванием? Мы можем решить этот вопрос следующим образом. Пусть, например, спин атома H ориентирован вверх (рис. 9.4). Кажется бы, такой электрон может быть обменян с любым из двух электронов атома He. Однако это не так. Если, например, электрон атома H будет обменян с электроном ато-

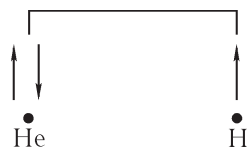


Рис. 9.4

ма He, имеющим спин вниз, то возникнет состояние атома He, в котором два электрона имеют одинаковые направления спинов (оба вверх), а оно запрещено принципом Паули. Отсюда следует, что электрон атома H может быть обменян только с электроном атома He, имеющий то же направление спина вверх. Но на примере двух атомов H мы видели, что обмен двух электронов с параллельными спинами ведет к отталкиванию. Таким образом, атом He и атом H отталкивают друг друга. Эти рассуждения сразу же можно обобщить на все благородные газы. Благородные газы имеют только замкнутые электронные оболочки, и все электроны располагаются на них парами с антипараллельными спинами. Поэтому атом благородного газа отталкивает любой другой атом. Это находится в полном согласии с химическим поведением благородных газов, атомы которых не вступают в соединение ни с одним из других атомов.

Совершенно аналогичная ситуация возникает и при взаимодействии атома H с молекулой H_2 . Распределение электронов в молекуле водорода соответствует синглетному состоянию с двумя электронами, образующими пару с антипараллельными спинами. Это сходно с распределением электронов в атоме He (во всяком случае, в отношении спинов). Электрон атома H может быть обменян только с тем электроном молекулы H_2 , который имеет то же направление спина, а, следовательно, атом H отталкивается молекулой H_2 . Этим и объясняется свойство насыщения. Как только молекула H_2 образована, она уже не может связаться с третьим атомом. Правда, следует заметить, что приведенные рассуждения справедливы только до тех пор, пока атом H находится относительно далеко от молекулы H_2 . Если же расстояние между H и H_2 становится сравнимым с молекулярным расстоянием H_2 , то положение осложняется. Действительно, вначале при сближении третий атом водорода отталкивается, но как только барьер «отталкивания» преодолен, становится возможным образование связанного состояния.

Теперь, поняв причину объединения атомов в молекулы, мы можем перейти к рассмотрению возбужденных состояний молекул.

9.2. Вращательные и колебательные уровни молекул

В качестве модели двухатомной молекулы рассмотрим два тела массы m , соединенных невесомым жестким стержнем (ротатор). Определим, какие вращательные возбуждения (вращательные уровни) допустимы для него квантовой механикой. Выражение для оператора вращательной энергии нетрудно написать, используя известную из механики связь этой энергии

с моментом импульса L :

$$\hat{E}_{\text{вр}} = \frac{\hat{L}^2}{2J}, \quad (9.1)$$

где J — момент инерции ротатора. Из формулы (9.1) сразу видно, что энергия вращательного движения квантуется точно так же, как квадрат момента импульса, т. е. спектр вращательных уровней имеет вид

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2J} l(l+1). \quad (9.2)$$

Таким образом, вращательный спектр не эквидистантен, как у гармонического осциллятора, а расстояние между вращательными уровнями растет по мере увеличения квантового числа l :

$$\Delta E = E_l - E_{l-1} = \frac{\hbar^2}{2J} [l(l+1) - l(l-1)] = \frac{\hbar^2}{2J} 2l. \quad (9.3)$$

Теперь мы можем качественно описать характерные черты спектра возбуждений молекулы. Энергия стационарного состояния молекулы является суммой трех энергий — электронной (энергии электронов в атомах, образующих молекулу), энергии колебаний атомов друг относительно друга и вращательной энергии молекулы. Найдем относительный масштаб этих возбуждений.

Сначала рассмотрим энергию колебаний атомов в молекуле. На рис. 9.5 качественно показана зависимость потенциальной энергии взаимодействия атомов, образующих молекулу. Пунктиром изображена параболическая аппроксимация потенциальной ямы (гармоническое приближение).

Появление потенциальной ямы в энергии взаимодействия атомов есть следствие двух факторов: на малых расстояниях одноименно заряженные ядра атомов отталкиваются, а на больших расстояниях — притягиваются в результате обменного взаимодействия и сил статического или динамического диполь-дипольного взаимодействия. Для нас сейчас несущественна природа образования связанного состояния атомов в молекулах, мы можем рассматривать результат образования молекул просто как экспериментальный факт. Из измерений энергии диссоциации молекул следует, что минимум потенциальной энергии U_0 по порядку величины совпадает с энергией ионизации атомов, а размер молекул r_0 по порядку величины

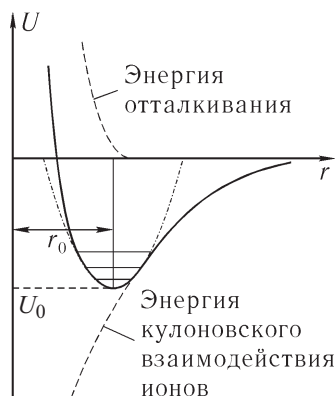


Рис. 9.5

равен характерному размеру атомов a_0 . В окрестности минимума потенциальная энергия $U(r)$ может быть аппроксимирована параболой вида

$$U(r) \approx U(r_0) + \frac{(r - r_0)^2}{a_0^2} R, \quad (9.4)$$

где R — постоянная Ридберга. Эта аппроксимация дает правильный порядок необходимых нам величин: при смещении атомов на $|r - r_0| = a_0$ изменение энергии взаимодействия порядка постоянной Ридберга, т. е. $U(r) - U(r_0) = R$.

Движение в параболической яме соответствует гармоническим колебаниям, и, чтобы найти энергию колебательного движения, необходимо оценить жесткость нашей системы. Как хорошо известно, энергия колебаний $E = kx^2/2$, где k — жесткость системы, а x — смещение. Отсюда следует, что в нашем приближении жесткость молекулы равна

$$k = \frac{2R}{a_0^2}. \quad (9.5)$$

Вспомним соотношение между боровским радиусом и постоянной Ридберга:

$$a_0 = \frac{\hbar}{\alpha m c}, \quad R = \frac{\alpha^2 m c^2}{2}. \quad (9.6)$$

Здесь α — постоянная тонкой структуры, а m — масса электрона. Подставляя эти выражения в (9.5), получаем

$$k = \frac{\alpha^2 m c^2}{\hbar^2} m^2 c^2 \alpha^2 = \left(\frac{\alpha^2 m c^2}{\hbar} \sqrt{m} \right)^2. \quad (9.7)$$

Теперь мы можем найти выражение для частоты колебаний атомов массы M

$$\omega_{\text{кол}} = \sqrt{\frac{k}{M}} = \frac{\alpha^2 m c^2}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{M}} = 2 \frac{R}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{M}}. \quad (9.8)$$

Характерная энергия возбуждений атомных электронов

$$\hbar \omega_e \sim R. \quad (9.9)$$

Это означает, что энергия колебательного движения примерно в $\sqrt{M/m}$ раз меньше. Так как масса атома по порядку величины в 10^3 раз больше массы электрона, а частота переходов лежит в видимой части спектра, то частоты колебательных возбуждений лежат в инфракрасной области (длины волн соответствующего излучения примерно в 30 раз больше длин волн видимого света).

Обратимся теперь к вращательной энергии. Согласно формуле (9.2) масштаб энергии вращательных уровней можно оценить из соотношения

$$E_{\text{вр}} \approx \frac{\hbar^2}{2J} = \hbar\omega_{\text{вр}}. \quad (9.10)$$

Поскольку $J \approx Ma_0^2$, то

$$\omega_{\text{вр}} = \frac{\hbar}{2J} \approx \frac{\hbar}{2Ma_0^2} \approx \frac{\hbar}{2M} \frac{m^2 c^2 \alpha^2}{\hbar^2} \approx \frac{R}{\hbar} \frac{m}{M}. \quad (9.11)$$

Таким образом, характерная частота вращательного движения еще в $\sqrt{M/m}$ раз меньше, что соответствует далекой инфракрасной области спектра.

Теперь мы знаем соотношение между характерными частотами (энергиями) всех трех типов возбуждения:

$$\omega_e : \omega_{\text{кол}} : \omega_{\text{вр}} \approx 1 : \sqrt{m/M} : m/M. \quad (9.12)$$

Схематически уровни энергий молекулы выглядят так, как это показано на рис. 9.6. На каждом электронном состоянии имеется эквидистантная полоса колебательных возбуждений, и, кроме того, на каждом колебательном уровне имеется еще вращательная полоса.

При возбуждении молекулы возникают целые серии переходов, образующих колебательно-вращательную полосу.

Теперь на квантовом языке очень легко объяснить *комбинационное рассеяние* света, которое часто называют *рамановским рассеянием* по имени индийского физика Ч. Рамана (1888–1970), открывшего его одновременно с советскими физиками Л.И. Мандельштамом (1879–1944) и Г.С. Ландсбергом (1890–1957). Комбинационное рассеяние представляет собой неупругое рассеяние фотонов, при котором фотон либо отдает молекуле часть своей энергии (стоксовая линия, частота рассеянного света равна $\omega_0 - \Delta\omega$), либо отбирает энергию у молекулы ($\omega_0 + \Delta\omega$, антистоксовая линия). Мы упомянули здесь комбинационное рассеяние, поскольку оно является одним из основных экспериментальных методов исследования молекулярных спектров: спектры комбинационного рассеяния несут в себе информацию о колебательно-вращательных полосах молекул.

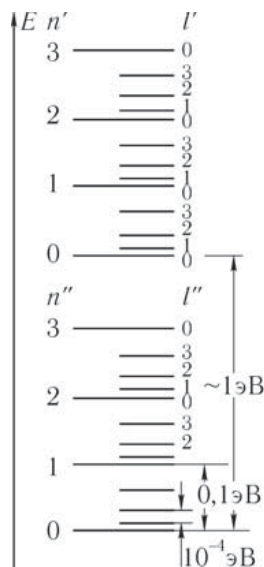


Рис. 9.6

Задачи

1. Определить для молекулы HCl вращательные квантовые числа двух соседних уровней, разность энергий которых равна $7,86 \cdot 10^{-3}$ эВ. Расстояние между ядрами молекулы равно $1,275 \cdot 10^{-10}$ м.

Ответ: 2 и 3.

2. Вычислить отношение энергий, которые необходимо затратить для возбуждения молекулы иода на первый колебательный и первый вращательный уровни. Межъядерное расстояние $d = 2,7 \cdot 10^{-10}$ м, собственная частота колебаний $\nu = 215 \text{ см}^{-1}$.

Ответ: $\frac{\Delta E_{\text{кол}}}{\Delta E_{\text{вр}}} = \frac{M d^2 \omega}{2 \hbar} \approx 3200$, где M — масса атома иода.

3. При комбинационном рассеянии излучения от ртути с длиной волны $3650 \text{ \AA}$ на молекулах кислорода наблюдается спутник — линия с длиной волны $3870 \text{ \AA}$. Определить частоту собственных колебаний молекулы кислорода.

Ответ: $4,66 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$.

Глава 10

АТОМНОЕ ЯДРО

В 1895 г. Ф. Ленард обнаружил, что через тонкую металлическую фольгу, закрывающую окно в разрядной трубке, проходят электроны, образующиеся в разряде. Правда, в то время электрон как частица еще не был открыт, но сам факт прохождения «чего-то», несущего электрический заряд, через «непрозрачное» окно казался удивительным. Отсюда следовал однозначный вывод: даже в твердом веществе имеются большие «пустые» промежутки. Этот опыт положил начало систематическим исследованиям строения вещества, приведшим к созданию широкой и важной области физики — физики атомного ядра.

Годом рождения ядерной физики следует считать 1911 г., когда Э. Резерфорд в результате анализа проведенных Х. Гейгером и Э. Марсденом экспериментов по рассеянию α -частиц пришел к выводу, что в центре атома существует чрезвычайно малый объект — центральный заряд, им же позднее названный ядром, в котором сконцентрирована практически вся масса атома.

Резерфорд начал систематическое изучение взаимодействия α -частиц с веществом в 1906 г. Именно тогда он заметил, что когда пучок α -частиц проходит через щель, а затем, по пути к фотопластинке — через газ, то изображение размывается. Затем Гейгер и Марсден уже целенаправленно ставили на пути пучка фольги. В этих экспериментах было показано, что при прохождении через тонкую золотую фольгу практически все α -частицы рассеиваются на углы порядка 1° (наиболее вероятный угол отклонения α -частиц составлял $0,87^\circ$). Однако Гейгер и Марсден обнаружили, что часть α -частиц (хотя и небольшая) рассеивается на углы даже большие 90° .

Анализ экспериментов убедил Резерфорда в том, что наблюдавшиеся случаи отклонения α -частиц на большие углы могли быть результатом только однократного рассеяния, а не накопления большого числа рассеяний на малые углы. Следовательно, в центре атома должно существовать массивное образование, несущее заряд и обладающее размерами, много меньшими размеров атома. Так состоялось открытие атомного ядра.

В 1913 г. Г. Мозли, изучая характеристическое излучение атомов, показал, что порядковый номер атомов есть ни что иное, как заряд ядра. В те времена этот вывод был далеко не оче-

видным. Тогда химики считали, что выстраивать элементы надо по атомному весу (атомной массе). Именно после экспериментов Мозли в науке появилось новое число — атомный номер, а не атомный вес. Мозли сразу поменял местами неправильно стоявшие в таблице Менделеева Ni и Co, оставив место для технеция.

Следующим важным шагом в понимании структуры ядра явилось открытие в 1932 г. Чадвиком нейтрона как одного из фундаментальных кирпичиков ядра. С тех пор стало ясно, что атомное ядро состоит из Z протонов, число которых определяет заряд ядра, и N нейтронов — нейтральных частиц, масса которых практически равна массе протона. Протоны и нейтроны принято называть *нуклонами*. Число нуклонов в ядре $A = Z + N$.

10.1. Параметры атомных ядер

Из опытов Гейгера и Марсдена легко оценить верхний предел размера ядра. В эксперименте использовались α -частицы с энергией $E = 5$ МэВ. Это значит, что если считать поле чисто кулоновским, то минимальное расстояние, на которое подходили α -частицы к ядрам золота ($Z = 79$), равно

$$R_{\alpha} \approx \frac{2e \cdot Ze}{4\pi\epsilon_0 E} \approx \frac{2 \cdot 79 \cdot (1,6 \cdot 10^{-19})^2}{4\pi \cdot 8,8 \cdot 10^{-12} \cdot 5 \cdot 10^6 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}} \approx 5 \cdot 10^{-14} \text{ м}, \quad (10.1)$$

т. е. оно, по крайней мере, в 10^4 раз меньше атома.

Отсюда сразу следует, что плотность ядерной материи громадна по сравнению с теми веществами, с которыми мы имеем дело в повседневной жизни. Действительно, плотность ядра золота ($A = 196$)

$$\rho_{\alpha} = \frac{M}{V} = \frac{Am_N}{(4/3)\pi R^3} \approx \frac{196 \cdot 1,6 \cdot 10^{-27}}{4 \cdot (5 \cdot 10^{-14})^3} \sim 10^{15} \text{ кг/м}^3. \quad (10.2)$$

Возникает естественный вопрос: ядро — это классический объект или квантовый? Для ответа надо сравнить длину волны де Бройля ядерных частиц с размером ядра. Будем считать, что вылетающие из ядра α -частицы, которые использовались в опытах по рассеянию, являются его структурными единицами. Тогда

$$\lambda_{\text{дБ}} = \frac{h}{\sqrt{2m_{\alpha} E}} \approx \frac{6 \cdot 10^{-34}}{\sqrt{2 \cdot 4 \cdot 1,6 \cdot 10^{-27} \cdot 5 \cdot 10^6 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}} \approx 6 \cdot 10^{-15} \text{ м}. \quad (10.3)$$

Таким образом, длина волны де Бройля α -частицы близка по порядку величины к размерам ядра. А это означает, что мы имеем дело с чисто квантовым объектом.

Атомные ядра состоят из нуклонов: положительно заряженных протонов и нейтральных нейтронов, близких друг к другу

по массе: $m_p = 1,67239 \times 10^{-27}$ кг, $m_n = 1,67460 \cdot 10^{-27}$ кг. Ядра с одинаковым числом протонов Z называются *изотопами*, а с одинаковым массовым числом — *изобарами*. Спин как нейтрона, так и протона равен $1/2$, т. е. нуклоны являются фермионами и подчиняются статистике Ферми–Дирака.

Может возникнуть вопрос, нет ли в составе ядра электронов? Оценим, какова должна быть энергия электрона, чтобы его дебройлевская длина волны была порядка размера ядра (имея в виду, что $p R_{\text{я}} \sim \hbar$):

$$E_e = \frac{p^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2}{2m_e R_{\text{я}}^2} \approx 5 \cdot 10^{-11} \text{ Дж} \approx 3 \cdot 10^8 \text{ эВ}, \quad (10.4)$$

а кулоновское притяжение составляет для ядра золота лишь

$$U_{\text{кул}} = \frac{Ze^2}{R_{\text{я}}} \approx 3 \cdot 10^6 \text{ эВ}, \quad (10.5)$$

где для $R_{\text{я}}$ использована оценка (10.1). Это означает, что электрон не может быть удержан кулоновскими силами в области, обладающей размерами порядка ядерных, иными словами, существование электронов в ядре невозможно.

Как и любая квантовая система, ядро характеризуется моментом импульса I (его часто называют просто моментом или спином ядра) выражаемым в единицах $\hbar$, четностью состояния, зарядом, электрическим квадрупольным моментом, характеризующим распределение заряда, и магнитным моментом.

Масса ядер может выражаться в атомных единицах ($1 \text{ а.е.м.} = 1/12$ массы изотопа углерода $^{12}\text{C} = 1,6582 \times 10^{-27}$ кг), но обычно она выражается в электронвольтах ($1 \text{ а.е.м.} = 931,44 \text{ МэВ}$). Разность Δ между массой ядра в а.е.м. и его массовым числом A называется дефектом массы ядра:

$$\Delta = \frac{M_{Z,A}}{(1/12) M_{^{12}\text{C}}} - A. \quad (10.6)$$

Нуль дефекта массы по определению у ядра ^{12}C . Дефект массы однозначно связан с аналогичной характеристикой ядра — энергией связи $E_{\text{св}}$. По определению $E_{\text{св}}$ — это энергия, необходимая для полного расщепления ядра на составляющие его Z протонов и N нейтронов, т. е. это разность массы ядра и суммы масс составляющих его частиц:

$$E_{\text{св}}(Z, A) = (Zm_p + Nm_n - M_{Z,A}) c^2. \quad (10.7)$$

Из последних двух соотношений нетрудно получить упомянутую связь между дефектом масс и энергией связи.

Крайне интересна зависимость удельной энергии связи ядер $E_{\text{св}}/A$ от числа нуклонов, приведенная на рис. 10.1. (Для наглядности шкала по оси абсцисс в области $A < 30$ увеличена в 3 раза.)

Что характерно для этой кривой? Во-первых, имеется максимум в области ядер железа ($A \approx 56$), т. е. ядра железа — наиболее устойчивая (наиболее сильно связанная) ядерная система.

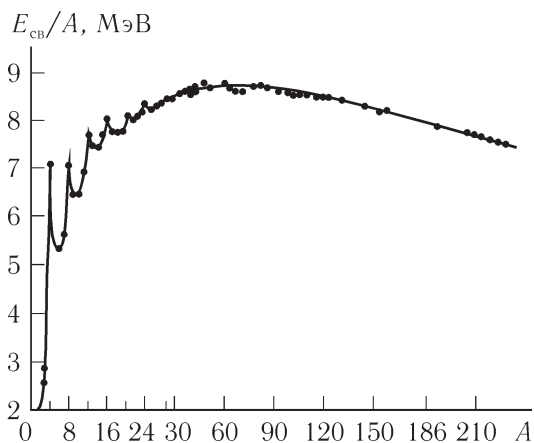


Рис. 10.1

Это означает, что энергия должна выделяться как при слиянии легких ядер, так и при делении тяжелых. Деление тяжелых ядер является основой современной ядерной энергетики, а с использованием синтеза легких ядер ученые связывают энергетику будущего.

Вторая особенность удельной энергии связи заключается в том, что она практически не зависит от A и, за исклю-

чением легких ядер ($A < 20$), составляет около 8 МэВ. Это свидетельствует о насыщении ядерных сил, т. е. о взаимодействии нуклона только с ближайшими соседями. Действительно, постоянство удельной энергии связи означает, что энергия связи ядра $E_{св}$ пропорциональна A . Но, если бы каждый нуклон взаимодействовал со всеми остальными нуклонами, то энергия связи была бы пропорциональна $(1/2) A(A - 1)$, т. е. практически A^2 , а не A . Отсюда следует, что у каждого нуклона есть ограниченный запас возможностей взаимодействия, и если этот запас уже израсходован на связь с двумя-тремя соседними нуклонами, то наступает состояние насыщения, а связи с другими нуклонами оказываются ослабленными даже на очень близких расстояниях. Этим свойством ядро напоминает жидкость.

И, наконец, при детальном рассмотрении рис. 10.1 можно заметить нерегулярности в удельной энергии связи (повышенную устойчивость ядер) в областях с числом нуклонов (протонов или нейтронов) 8, 20, 50, 82, 126. Последнее очень напоминает химическую инертность элементов. Эти числа называют *магическими*, а их выделенность является следствием оболочечной структуры ядра, точно так же, как в атомах аналогичное свойство является следствием характера заполнения электронных оболочек.

Говоря о размерах ядра, надо, конечно, всегда иметь в виду, что это — довольно условная величина. Во-первых, ядро, как любая квантовомеханическая система, не имеет определенной границы в силу соотношения неопределенностей. Во-вторых, во-

обще говоря, распределения протонов и нейтронов могут различаться, поэтому надо отличать распределение заряда от массы. Распределение нуклонов прежде всего характеризуется среднеквадратичным радиусом

$$\langle r^2 \rangle = \int r^2 \rho(r) dv, \quad (10.8)$$

где $\rho(r)$ — радиальная плотность нуклонов, усредненная по углам и нормированная на единицу. Часто под радиусом ядра понимается радиус R , эквивалентного шара с однородной плотностью.

Сведения о распределении нуклонов извлекают из экспериментов по взаимодействию ядер с пробными телами. В зависимости от того, изучается ли распределение электрического заряда в ядре или ядерного вещества, все методы измерения можно разделить на две группы: электромагнитные и ядерные. В первой группе в качестве пробных частиц используют электроны, позитроны, мюоны — частицы, взаимодействие которых с ядрами имеет электромагнитную природу и которые не участвуют в ядерном взаимодействии (см. ниже). При этом исследуется либо характер рассеяния частиц на ядре, либо их состояние, связанное с ядром (сдвиги уровней мезоатомов, сверхтонкое расщепление и т. п.). С помощью ядерных методов исследуют упругое рассеяние и ядерные реакции, вызываемые ядерноактивными частицами.

Эксперименты показали (рис. 10.2), что в атомном ядре отчетливо различаются внутренняя область почти постоянной плотности и поверхностный слой толщиной 1,2–2 Фм, примерно одинаковый для всех ядер. Такое распределение удобно аппроксимировать следующим образом:

$$\rho(r) = \rho_0 \left(1 + \exp \frac{r - R}{a} \right). \quad (10.9)$$

В этой формуле R — радиус половинной плотности, т. е. радиус, на котором плотность равна половине плотности в центре ядра. В ядерной физике выражение (10.9) носит название распределения Вудса–Саксона.

На основе результатов многочисленных экспериментов установлено, что для средних и тяжелых ядер среднеквадратичный

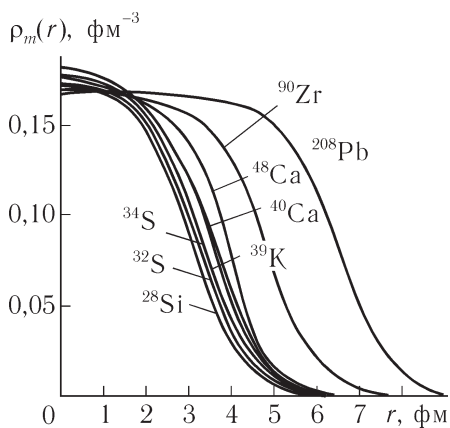


Рис. 10.2

радиус можно с хорошей точностью представить формулой

$$\langle r^2 \rangle^{1/2} = 0,94 A^{1/3} \text{ Фм.} \quad (10.10)$$

Соответственно, эквивалентный радиус

$$R_9 = 1,23 A^{1/3} \text{ Фм.} \quad (10.11)$$

Радиус половинной плотности

$$R_{1/2} = 1,12 A^{1/3} \text{ Фм.} \quad (10.12)$$

Реальная форма многих ядер заметно отклоняется от сферической. У таких несферических ядер (их часто называют деформированными) возникают статические электрические квадрупольные моменты и появляются вращательные полосы в спектрах ядерных уровней. Отклонение равновесной формы этих ядер от сферической связано с динамикой ядра как системы многих частиц (нуклонов): для целого ряда многочастичных конфигураций несферическая (эллипсоидальная) форма оказывается энергетически более выгодной.

Обратимся теперь к характеру сил, удерживающих нуклоны вместе, несмотря на кулоновское отталкивание содержащихся в ядре протонов. Такие силы обычно называют *ядерными*. Важнейшим свойством ядерных сил является их *зарядовая независимость*. Последнее означает, что ядерные силы, действующие между любыми двумя нуклонами, находящимися в одном и том же спиновом и орбитальном состоянии, одинаковы. Это свойство было постулировано в связи с экспериментально установленным равенством ядерных сил в *np*- и *pp*-взаимодействиях. Его наиболее убедительным выражением являются свойства зеркальных ядер, т. е. ядер с зарядами Z и $Z + 1$, но с одинаковым полным числом нейтронов и протонов. Например, если принять во внимание кулоновские силы, то энергии связи ядер ^3H и ^3He , а также ^{13}C и ^{13}N оказываются равными.

Таким образом, опыт показывает, что по отношению к ядерным взаимодействиям протоны и нейтроны тождественны. Именно поэтому им дано общее название — «нуклоны».

В задачах, связанных с изучением структуры основного и слабовозбужденных состояний атомного ядра, ядерные силы можно считать потенциальными (как показывает опыт, это справедливо до энергии ~ 300 МэВ). В этом потенциале глубина ямы составляет ~ 50 МэВ, ее радиус ~ 2 Фм, а на малых расстояниях (0,3–0,4 Фм) имеется «отталкивающая сердцевина» (кern) высотой более 200 МэВ.

Ядерные силы являются проявлением наиболее интенсивного из фундаментальных взаимодействий элементарных частиц — *сильного взаимодействия*. Согласно квантовой теории поля

ядерные силы обусловлены обменом мезонами между нуклонами ядра, подобно тому, как взаимодействие заряженных частиц обусловлено их обменом фотонами. Нуклон на короткое время (как говорят, виртуально) испускает мезон, который поглощается соседним нуклоном. В свою очередь, этот второй нуклон испускает мезон, который поглощается первым. Такой «обмен» мезонами и приводит к возникновению взаимодействия между нуклонами — к ядерным силам.

Впервые идея подобного происхождения ядерных сил была выдвинута в 1935 г. Юкавой. Испускание мезона нуклоном приводит к тому, что энергия системы «мезон + нуклон» оказывается больше начальной энергии нуклона, что, на первый взгляд, противоречит закону сохранения энергии. Однако в квантовой теории, в соответствии с соотношением неопределенностей, нуклон может испустить мезон на короткое время $\Delta t \sim \hbar/\Delta E$, где ΔE — неопределенность в энергии, примерно равная в данном случае энергии покоя мезона: $\Delta E = \mu c^2$ (μ — масса мезона). За это время, двигаясь со скоростью порядка скорости света c , мезон пройдет расстояние $r \approx \Delta t \cdot c \sim \hbar/(\mu c)$, после чего поглотится вторым нуклоном. Следовательно, радиус действия ядерных сил должен иметь порядок

$$r \sim \frac{\hbar}{\mu c}. \quad (10.13)$$

Мы видим, что радиус действия ядерных сил оказывается порядка комптоновской длины волны мезона. Этот вывод имеет гораздо большую общность: всегда, если взаимодействие между частицами осуществляется за счет обмена виртуальными частицами массы μ , то радиус взаимодействия определяется их комптоновской длиной волны. Поэтому и говорят, что радиус действия электромагнитных сил равен бесконечности, так как масса фотона равна нулю.

Процессы виртуального рождения и поглощения (уничтожения) мезонов нуклонами происходят непрерывно. В результате нуклон все время окружен «облаком» (или «шубой») мезонов. Когда два таких «облака» оказываются друг от друга на расстоянии порядка $\hbar/(\mu c)$, между ними происходит обмен мезонами, т. е. нуклоны взаимодействуют. Частицей наименьшей массы, сильно взаимодействующей с нуклонами, является π -мезон (пион). Его масса примерно в семь раз меньше нуклонной и в 280 раз больше электронной. Эти частицы были впервые обнаружены в 1947 г. английским физиком С. Пауэллом (1903–1969) и итальянским физиком Г. Оккиалини (р. 1907) в космических лучах. Обмен пионами обуславливает ядерные силы на расстояниях порядка 10^{-13} см. На меньших расстояниях наряду с обменом пионами заметную роль начинает играть обмен более тяжелыми

частицами, и картина взаимодействия заметно усложняется. На малых расстояниях ($< 0,5 \text{ Фм}$) ядерные силы становятся силами отталкивания. Короткодействующий характер ядерных сил препятствует попаданию в сферу действия одного нуклона большого количества его соседей, т. е. обуславливает наблюдающееся экспериментально свойство насыщения ядерных сил.

10.2. Модели ядра

Атомное ядро представляет собой квантовую систему, состоящую из хотя и большого, но ограниченного числа частиц. Подобная ситуация полностью отлична от той, с которой мы встречались раньше, рассматривая состояния электронов в атомах. В атомах электроны движутся в заданном кулоновском потенциале, в ядре нуклоны движутся в потенциале, который сами же и создают. Фактически здесь мы имеем дело с квантовой задачей многих тел, которая не решена даже для случая трех тел. Поэтому в теории ядра широко развит модельный подход.

Ядерные модели должны прежде всего описывать свойства основных состояний и спектр возбуждений, являющиеся важнейшей характеристикой любого квантового объекта. Другими словами, ядерные модели должны дать объяснение стабильности ядерного вещества, с помощью нескольких параметров дать возможность вычислить энергию связи как устойчивых, так и неустойчивых (самопроизвольно распадающихся) ядер. Кроме того, они должны правильно описывать типы возбуждений, возможных в ядре.

Рассмотрим подробно капельную модель ядра, которая позволяет правильно вычислить энергии связи ядер (т. е. найти их основное состояние), а также коллективные движения нуклонов, что особенно важно при описании процесса деления атомных ядер. Кроме того, мы качественно обсудим оболочечную модель ядра и причину появления магических чисел нуклонов.

Модель жидкой капли, формула Вайцеккера. Результаты измерения радиусов ядер показали, что плотность массы в них приближенно постоянна для различных ядер, т. е. объем ядра V пропорционален числу нуклонов A в нем. Как уже подчеркивалось ранее, этим ядро очень напоминает обычную жидкость, откуда и произошло название *модели жидкой капли* предложенной в 30-х годах независимо физиками-теоретиками К. Вайцеккером (р. 1912) и Н. Бором. В этой модели ядра рассматриваются как практически несжимаемые заряженные капли ядерного вещества.

Рассмотрим, каким образом с помощью капельной модели может быть получена формула, выражающая энергию связи (и тем

самым массу) ядра через его массовое число A (полное число нуклонов) и заряд Z (число протонов). Число нейтронов N в ядре при этом равно $A - Z$. Прежде всего в такую формулу следует включить члены с объемной E_V , поверхностной E_S и кулоновской E_K энергиями:

$$E_V = \alpha A, \quad (10.14)$$

$$E_S = -\beta A^{2/3}, \quad (10.15)$$

$$E_K = -\gamma \frac{Z^2}{A^{1/3}}. \quad (10.16)$$

Здесь α , β , γ — некоторые константы, значения которых подбираются так, чтобы модель наилучшим образом описывала экспериментальные данные. Соотношение (10.14) отражает постоянство $E_{\text{св}}/A$, соотношение (10.15) — уменьшение энергии связи у поверхностных нуклонов (напомним, что в силу постоянства ядерной плотности объем ядра пропорционален числу нуклонов A , поверхность $\propto A^{2/3}$, а радиус $\propto A^{1/3}$), а член (10.16) учитывает кулоновское отталкивание протонов, пропорциональное величине $Z^2/A^{1/3}$. Указанную зависимость легко понять, если вспомнить, например, что потенциальная энергия равномерно заряженного шара радиуса R равна $(3/5) Z^2/R$.

Если ограничиться только перечисленными слагаемыми, то окажется, что чем больше нейтронов в ядре, т. е. чем больше величина A при постоянном Z , тем больше $E_{\text{св}} = E_V + E_S + E_K$, и тем стабильнее ядро. Однако действительность оказывается иной: стабильными (устойчивыми) являются далеко не все возможные комбинации из протонов и нейтронов. На рис. 10.3 стабильным ядрам соответствует лишь узкая полоска с вполне определенными соотношениями между Z и N .

Теперь представим себе, что над плоскостью ZN по оси, перпендикулярной ей, отложены величины, обратно пропорциональные временам жизни ядер, т. е. величины, определяющие стабильность этих ядер. Получившуюся поверхность называют *долиной стабильности*. В самом низу, на ее дне, окажутся стабильные ядра, а вокруг них резко поднимутся «горы» нестабильных. Чем короче время жизни ядра, тем выше его «гора», с которой он «скатывается» в долину стабильности. В легких ядрах, лежащих на дне долины,

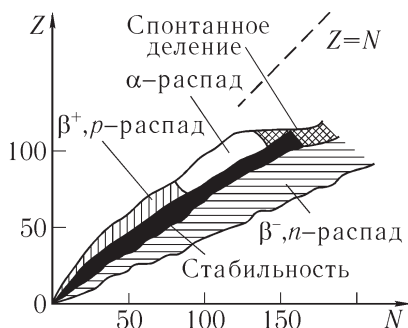


Рис. 10.3

число протонов примерно равно числу нейтронов, и этот факт необходимо отразить введением так называемого члена с симметричной энергией

$$E_{\text{сим}} = -\varepsilon \frac{(A/2 - Z)^2}{A}. \quad (10.17)$$

В тяжелых ядрах равновесие $N \approx Z$ нарушается в пользу нейтронов в силу упомянутого выше свойства суммы $E_V + E_S + E_K$.

Симметричная энергия возникает вследствие квантовых свойств ядерной материи, а именно, в силу того, что и протоны, и нейтроны являются фермионами, т. е. для них справедлив принцип Паули. Это означает, что нуклоны последовательно заполняют дискретные энергетические уровни, образуемые в потенциальной яме ядра совершенно аналогично тому, как происходит заполнение электронных уровней в атоме. Так как электрический заряд разных нуклонов различен, протоны и нейтроны независимо последовательно заполняют свои энергетические уровни. На рис. 10.4 схематически изображены протонный и нейтронный потенциалы. Из-за наличия у протонов кулоновского взаимодействия глубина потенциальной ямы для них несколько меньше, чем для нейтронов (эта разница обозначена на рисунке как E_c). Полная энергия ядра минимальна, когда наивысший протонный и нейтронный уровни находятся на одной высоте, для тяжелых ядер — примерно на $B = 8$ МэВ ниже нулевого уровня (эта величина и есть энергия связи нуклонов).

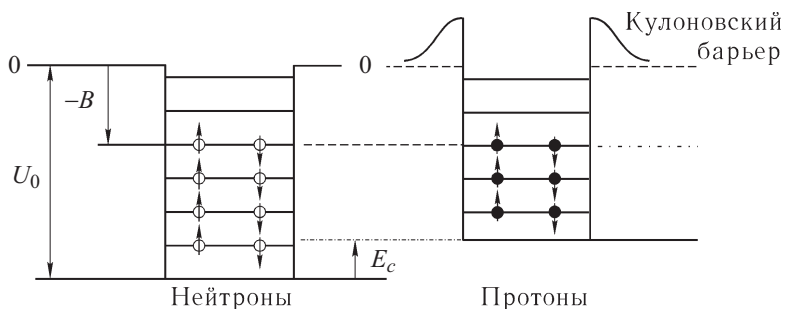


Рис. 10.4

Если, скажем, нейтронов в ядре больше и их наивысший занятый уровень по энергии расположен выше последнего занятого протонного уровня, то ядро оказывается нестабильным и путем β -распада внутриядерного нейтрона $n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}$ переходим в состояние с меньшей энергией. Аналогично при избытке протонов ядро нестабильно по отношению к позитронному распаду.

Из приведенных аргументов сразу следует вывод: если величины глубины потенциальных ям для протонов и нейтронов одинаковы, как это практически имеет место в легких ядрах,

то числа протонов и нейтронов в ядре должны быть одинаковы, что и наблюдается экспериментально. По мере увеличения Z в силу роста кулоновского отталкивания протонов глубина их потенциальной ямы уменьшается, а значит в ядре будет больше нейтронов.

Это свойство ядерной материи наглядно описывается следующей аналогией. Представим, что нейтроны и протоны подобно обычным жидкостям заполняют два сосуда, соединенные между собой снизу трубкой. Жидкости в этих сосудах всегда находятся на одном уровне. Как только один из сосудов поднимается, что соответствует изменению глубины потенциальной ямы, так жидкость из него сразу же переливается в другой, обеспечивая минимум энергии.

И, наконец, в энергии ядра следует учесть так называемый *эффект спаривания*. Эксперименты свидетельствуют о наличии дополнительного взаимодействия притяжения, заставляющего два одинаковых нуклона спариваться между собой, образуя состояния с нулевым спиновым моментом импульса, т. е. состояния, в которых их спины антипараллельны. С подобной спиновой зависимостью потенциала взаимодействия мы уже встречались при обсуждении молекулы водорода. Указанное обстоятельство приводит к тому, что наиболее устойчивы четно-четные ядра (ядра с четным числом протонов и четным числом нейтронов), затем идут четно-нечетные и, наконец, нечетно-нечетные. Причем масса ядер при последовательном изменении заряда Z на единицу меняется не плавно, а скачкообразно. Любой непарный нуклон всегда имеет меньшую энергию связи. Данный экспериментальный факт учитывается слагаемым $E_{\text{сп}}$, таким, что

$$E_{\text{сп}} = \frac{k\delta}{A^{-3/4}}, \text{ где } k = \begin{cases} +1 & \text{для четно-четных ядер;} \\ 0 & \text{для четно-нечетных ядер;} \\ -1 & \text{для нечетно-нечетных ядер.} \end{cases} \quad (10.18)$$

В результате аппроксимирующая функция для энергии связи имеет вид

$$E_{\text{св}} = \alpha A - \beta A^{2/3} - \gamma Z^2 A^{-1/3} - \varepsilon \left(\frac{A}{2} - Z \right)^2 A^{-1} + \delta k A^{-3/4}. \quad (10.19)$$

Значения констант, входящих в формулу (10.19), можно найти, подгоняя ее под экспериментальные данные. Были получены следующие значения коэффициентов (в МэВ):

$$\alpha = 14,03, \quad \beta = 13,03, \quad \gamma = 0,5835, \quad \varepsilon = 77,25, \quad \delta = 34,57. \quad (10.20)$$

Полуэмпирическая формула (10.19) называется *формулой Вайцзеккера*. Ее можно использовать для исследования свойств

стабильности неизвестных искусственных элементов и выяснения характера их распадов.

Следует отметить, что значения констант (10.20) увязаны между собой процедурой нахождения оптимального описания экспериментальных данных и зависят от этой процедуры. Поэтому в литературе можно встретить значения, немного отличающиеся от приведенных здесь. К тому же некоторые авторы используют иные зависимости последнего члена в (10.19) от A , например, $A^{-1/3}$.

Оболочечная модель ядра. Капельная модель не может объяснить особую устойчивость ядер, имеющих некоторые определенные числа нейтронов и протонов. Например, обнаружилось, что такие элементы, как цирконий (50 нейтронов), олово (50 протонов), барий (82 нейтрона), свинец (82 протона и 126 нейтронов) встречаются на Земле чаще, чем соседние с ними элементы периодической системы. Четыре известных радиоактивных семейства заканчиваются стабильными изотопами, содержащими либо 82 протона, либо 126 нейтронов, либо 82 протона и 126 нейтронов. О большой стабильности ядер ${}^4\text{He}$ (два протона и два нейтрона) и ${}^{16}\text{O}$ (восемь протонов и восемь нейтронов) можно судить по их большей энергии связи по сравнению с соответствующими энергиями соседних изотопов (см. рис. 10.1). Кроме приведенных, существуют и другие факты, указывающие на то, что ядра, у которых количество нейтронов или протонов совпадает с числами 2, 8, 20, 28, 82, 126, обладают особыми свойствами. Эти числа, как уже говорилось, называли магическими, поскольку было неясно, что они отражают.

Тот факт, что в рамках капельной модели невозможно объяснить особые свойства ядер, содержащих магические числа нуклонов, вполне понятен. В самом деле, если ядро можно рассматривать как жидкую каплю, то его свойства не должны существенно изменяться при добавлении нескольких нуклонов.

Повышенная стабильность ядер с магическими числами нуклонов очень похожа на свойства электронной системы в атомах. Однако задача о структуре энергетических уровней ядра отличается от аналогичной задачи о сложном атоме прежде всего тем, что в атоме имеется центральное тело — ядро, и достаточно хорошим приближением является задача о движении электрона в заданном потенциале. Для ядра сведение задачи многих тел к одночастичной представляется на первый взгляд безнадежным делом, поскольку взаимодействие между нуклонами весьма велико, и отсутствие центрального тела не позволяет решать ее по аналогии с атомом.

Однако квантовые свойства нуклонов накладывают свои особенности на их движение. Впервые на это указали американ-

ский физик-теоретик М. Гепперт-Майер (1906–1972) и И. Енсен в 1949 г. В основном состоянии ядра нейтроны и протоны заполняют самые нижние энергетические состояния. Если внести в систему добавочный нуклон, то он может занять только выше-лежащий незанятый уровень. Двигаясь в поле ядра, добавочный нуклон, конечно, будет сталкиваться с остальными нуклонами ядра. Однако в большинстве своем такие столкновения не могут привести к изменению состояния ядра, т. е. к передаче импульса, поскольку изменить состояние нуклона можно, только сообщив ему энергию, достаточную для перехода вверх на одно из незанятых состояний. Поэтому в процессе движения в ядре нуклон практически не меняет своей энергии. Таким образом, движение каждого нуклона в ядре можно рассматривать как движение в усредненном поле, образованном другими нуклонами, а это означает, что задача о спектре состояний нуклонов в ядре может быть сведена к одночастичной задаче.

Естественно предположить, что усредненное нуклонное поле является центральным, а вследствие короткодействующего характера ядерных сил форма этого потенциала должна быть похожа на форму распределения плотности нуклонов в ядре. Хорошим приближением реалистичного ядерного потенциала является потенциал гармонического осциллятора вида

$$U(r) = -U_0 \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] = -U_0 + \frac{1}{2} M \omega^2 r^2. \quad (10.21)$$

На рис. 10.5 показаны реалистичный потенциал, воспроизводящий ход распределения плотности нуклонов в ядре, и его аппроксимация; для сравнения приведено распределение плотности числа нуклонов $\rho(r)$.

Энергия трехмерного гармонического осциллятора равна

$$E_N = \hbar \omega \left(N + \frac{3}{2} \right) - U_0, \quad (10.22)$$

где $N = n_1 + n_2 + n_3$ (n_1, n_2, n_3 — целые числа), а U_0 — глубина потенциала. Сове-

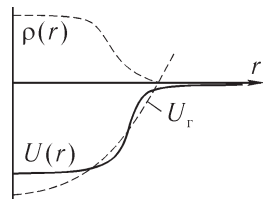


Рис. 10.5

купность близлежащих уровней можно рассматривать как нуклонные «оболочки». В случае трехмерного осциллятора группы уровней с разными N как раз и соответствуют разным оболочкам. Такие уровни сильно вырождены, поскольку одно и то же значение энергии (соответствующее одному и тому же значению N) можно получить, беря различные комбинации чисел n_1, n_2, n_3 . Кратность вырождения N -го уровня S равна числу способов, которыми N может быть представлено в виде суммы трех целых (включая значение 0) положительных чисел. Другими словами, это — число способов, которыми N одинаковых шаров могут

быть разложены по трем ящикам, и оно равно

$$S = \frac{(N+1)(N+2)}{2}. \quad (10.23)$$

Отсюда сразу следует, что магическими должны быть числа 2, 8, 20, 40, 70 и т. д. Но, кроме первых трех, в экспериментальных результатах они не встречаются. Правильное «магическое» заполнение оболочек получается, если допустить, что в ядрах существует достаточно сильное спин-орбитальное взаимодействие, сосредоточенное в основном вблизи поверхности ядра, поэтому оно более существенно именно для тяжелых ядер, для которых и получается неверная последовательность магических чисел в простой модели трехмерного осциллятора.

Возбужденные состояния ядер. В результате различных ядерных реакций и ядерных превращений нуклоны могут занимать и энергетически более высоко расположенные состояния. Совокупность уровней возбуждения образует спектр возбуждений атомного ядра. Уровни возбуждения бывают одночастичными (они хорошо описываются оболочечной моделью ядра), двух-, трехчастичными (и т. д.) и коллективными — вращательными, соответствующими вращению ядра как целого (это возможно, конечно, только у несферических ядер), или колебательными, соответствующими колебаниям ядерной плотности или поверхности ядра. Значительное число уровней имеет сложную смешанную природу. Наиболее полное теоретическое описание свойств ядер получается в обобщенной модели ядра, развитой датскими физиками-теоретиками О. Бором (р. 1922) и Б. Моттельсоном (р. 1926), в которой учитывается влияние коллективного движения нуклонов на параметры одночастичного потенциала.

В качестве примера вращательных состояний на рис. 10.6 приведен спектр низколежащих уровней четно-четного ядра эрбия-166, у которого вблизи основного состояния наблюдается вращательная полоса положительной четности 2^+ , 4^+ , 6^+ . Отметим, что энергия вращательных уровней (по крайней мере, самых первых) на порядок меньше энергии возбуждения одночастичных, масштаб которой порядка нескольких МэВ.

У ядра есть еще одна своеобразная коллективная степень свободы, а именно, колебания всей массы нейтронов относительно всех протонов (дипольные колебания ядра). Поскольку в процессе таких колебаний происходит частичное разделение всех протонов по отношению к нейтронам, они появляются при намного большей энергии, чем колебания поверхности ядра,

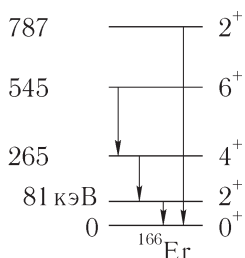


Рис. 10.6

которые затрагивают лишь несколько поверхностных нуклонов. Характерная энергия таких колебаний, названных *гигантским резонансом*, лежит в диапазоне 15–20 МэВ. Зависимость частоты гигантского резонанса от A легко оценить. Для любого осциллятора резонансная частота ω_0 определяется жесткостью k и колеблющейся массой m ($\omega_0 = \sqrt{k/m}$). В рассматриваемом нами механизме дипольных колебаний роль упругой возвращающей силы играет взаимодействие «сдвинутых» нуклонов с ядром. На рис. 10.7 дано схематическое изображение дипольных колебаний ядра, соответствующих гигантскому резонансу.

Число таких нуклонов пропорционально поверхности ядра, т. е. R^2 . Масса колеблющихся нуклонов $\propto R^3$. Тем самым для энергии гигантского резонанса (частоты) имеем

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \propto \sqrt{\frac{r^2}{R^3}} \propto A^{-1/6}. \quad (10.24)$$

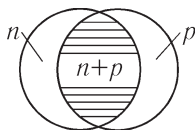


Рис. 10.7

Эта зависимость неплохо согласуется с экспериментальными данными.

При энергии возбуждения $\sim 5\text{--}6$ МэВ число уровней в ядрах (особенно в средних и тяжелых) очень велико, а следовательно, мало расстояние между ними. Установить в таких условиях характеристики каждого отдельного уровня и практически невозможно, и ненужно. Целесообразно ввести понятие плотности уровней с данными квантовыми характеристиками, т. е. число уровней, приходящихся на единичный интервал энергии. Именно эта величина обычно входит в формулы, описывающие различные ядерные процессы при сравнительно больших энергиях возбуждения.

Зависимость плотности уровней от энергии описывается с помощью *статистической* модели ядра, которая рассматривает возбуждение как нагрев нуклонного ферми-газа, связывая энергию возбуждения с температурой нагрева ядра. Эта модель основана на применении термодинамических понятий и закономерностей, которые подробно рассматриваются в следующей части.

Температуру ядра можно определить из средней энергии его возбуждения точно так же, как это делается в термодинамике:

$$\bar{E} = \left(\sum g_i E_i e^{-E_i/k_B T} \right) / \left(\sum g_i e^{-E_i/k_B T} \right), \quad (10.25)$$

где суммирование производится по всем уровням с энергией E_i с учетом их вырождения (g_i — статистический вес i -го уровня). Функция $\bar{E}(T)$ — зависимость энергии ядра от температуры, при $T = 0$ должна иметь, согласно третьему началу термодинамики,

нулевую производную (теплоемкость):

$$\left. \frac{dE}{dT} \right|_{T=0} = 0. \quad (10.26)$$

Поэтому разложение $E(T)$ в ряд при малых T должно начинаться с квадратичного члена. Следовательно, при малых температурах можно пренебречь членами более высокого порядка и считать, что

$$E = aT^2. \quad (10.27)$$

Энтропия системы S в термодинамике вводится через соотношение

$$dE = T dS, \quad (10.28)$$

откуда

$$S = \int \frac{1}{T} dE = 2\sqrt{aE}. \quad (10.29)$$

В то же время по статистическому смыслу энтропия связана с плотностью состояний системы:

$$S = \ln W(E), \quad (10.30)$$

т. е. в нашем случае плотность уровней

$$\rho(E) = C e^{2\sqrt{aE}}. \quad (10.31)$$

Константы a (параметр плотности уровней) и C можно вычислить из модельных представлений или найти на основе экспериментальных данных. Для нас существенно то, что плотность уровней растет с энергией экспоненциально.

В отличие от основного состояния возбужденные состояния атомных ядер имеют конечное время жизни τ и в результате переходят в основное (или ниже расположенное) состояние нуклонной системы путем испускания каких-либо частиц. Согласно со-



Рис. 10.8

отношению неопределенностей это приводит к существованию конечной ширины уровня Γ , такой, что

$$\Gamma \tau \approx \hbar. \quad (10.32)$$

Чем выше энергия возбуждения ядра, тем больше возможностей появляется для снятия этого возбуждения, а, значит, тем меньше τ и больше Γ . При высоких энергиях возбуждения уровни сближаются настолько, что начинают перекрываться, т. е. расстояние между уровнями $D \approx \Gamma$, и спектр становится непрерывным. На основании формулы (10.31) легко получить соотношение между плотностями уровней при разных энергиях:

$$\frac{\rho(E_1)}{\rho(E_2)} = e^{2\sqrt{a}(\sqrt{E_1} - \sqrt{E_2})}. \quad (10.33)$$

Параметр плотности уровней a для средних ядер приблизительно равен 10. Поэтому, например, если при нулевой температуре (невозбужденное ядро) расстояние между уровнями составляет 100 кэВ, то при энергии 8 МэВ, в соответствии с формулой (10.33), оно падает примерно в 10^8 раз, т. е. до значения порядка 10^{-3} эВ.

Схематически спектр возбужденных состояний ядра и то, как он отражается в сечениях ядерных реакций показаны на рис. 10.8. Как следует из экспериментов, дискретный характер спектра уровней существует и при энергии ядра, превышающей энергию присоединения нуклона (энергию связи). Это является на первый взгляд странным результатом, поскольку в атомной физике аналогичной области возбуждений (выше энергии ионизации) соответствует непрерывный энергетический спектр. Все дело в том, что в силу короткодействия ядерных сил ядерный потенциал скорее похож на прямоугольную яму, и поэтому при приближении энергии к нулю ядерным силам соответствует конечное число связанных уровней (напомним, что в прямоугольной яме энергия уровня $E_n \propto n^2$, тогда как в кулоновском поле она пропорциональна $1/n^2$).

10.3. Естественная и искусственная радиоактивность

Явление радиоактивности состоит в самопроизвольном распаде ядер с испусканием одной или нескольких частиц. Ядра, подверженные такому распаду, называются *радиоактивными*. Очевидно, что необходимым, но не всегда достаточным условием радиоактивного распада является его энергетическая выгода — масса радиоактивного ядра должна превышать сумму масс ядра-осколка и частиц, вылетающих при распаде (совершенно очевидно, что аналогичное неравенство должно выполняться, если в нем массы ядер заменить на массы соответствующих атомов, именно такие неравенства обычно и используют при рассмотрении радиоактивных распадов). В природе существует большое число естественно-радиоактивных ядер, т. е. ядер, не успевших распасться с момента их образования до настоящего

времени и образующихся в результате их распада (как например, радон), а также непрерывно образующихся под действием космических лучей. В то же время радиоактивные ядра могут быть получены искусственным путем — бомбардировкой стабильных ядер частицами. Никакой физической границы между естественной и искусственной радиоактивностью нет.

Впервые радиоактивность была обнаружена в 1896 г. французским физиком А.А. Беккерелем (1852–1908). Незадолго до этого были открыты рентгеновские лучи, и Беккерель изучал связь флюоресценции с рентгеновским излучением. Способные флюоресцировать соли урана помещались на фотопластинку, завернутую в черную бумагу, и ставились на солнечный свет. Считалось, что под действием солнечных лучей уран флюоресцирует, и, если в состав спектра флюоресценции входят рентгеновские лучи, то, проходя через черную бумагу, они будут вызывать почернение пластинки. Несколько дней не было солнца, и подготовленные пластинки с ураном пролежали в черном ящике. Тем не менее после проявления было обнаружено сильное почернение пластинок. Таким образом выяснилось, что соли урана сами испускают какие-то лучи.

Очень скоро к исследованию этого явления подключились другие ученые. В 1898 г. французский физик П. Кюри (1859–1906) совместно с М. Склодовской-Кюри (1867–1934) открыли новые радиоактивные элементы — полоний и радий. Используя разработанный ими метод обогащения, они смогли в 1902 г. путем кропотливой работы по переработке больших количеств урановой смолки получить несколько дециграммов чистой соли радия. В 1903 г. за исследования явления радиоактивности супруги Кюри совместно с А.А. Беккерелем были удостоены Нобелевской премии по физике. Сам термин «радиоактивность» был введен в науку М. Склодовской-Кюри.

Законы радиоактивного распада. Радиоактивный распад характеризуется временем протекания, сортом испускаемых частиц, их энергией, а при вылете нескольких частиц — угловой корреляцией, т. е. относительным углом между направлениями их вылета. Исходное радиоактивное ядро называется *материнским* или *родительским*, а продукт его распада — *дочерним*.

Поскольку процесс распада происходит самопроизвольно (спонтанно), то изменение dN числа ядер N из-за распада за произвольный промежуток времени dt определяется только количеством радиоактивных ядер в момент t и пропорционально промежутку времени dt :

$$-dN = \lambda N dt, \quad (10.34)$$

где λ — постоянная, характеризующая скорость распада. Интегрируя (10.34) и считая, что при $t = 0$ количество ядер равно

исходному $N = N_0$, получаем

$$N = N_0 e^{-\lambda t}, \quad (10.35)$$

т. е. число ядер убывает по экспоненциальному закону.

Величина λ , определяющая в (10.35) скорость убывания количества радиоактивных ядер, называется *постоянной распада*. Она имеет размерность $[\text{с}^{-1}]$ и, как будет показано чуть дальше, характеризует вероятность распада одного атома в одну секунду. Для характеристики радиоактивных элементов вводится также понятие *периода полураспада* $T_{1/2}$. Под ним понимается время, в течение которого распадается половина исходного числа атомов.

Впервые закон радиоактивного распада (10.35) был установлен в 1903 г. П. Кюри. Он же ввел понятие периода полураспада и показал его независимость от внешних условий. Исходя из этого, П. Кюри предложил использовать период полураспада как эталон времени для определения абсолютного возраста земных пород.

Рассчитаем теперь среднее время жизни радиоактивного ядра. Подставляя условие $N(T_{1/2}) = N_0/2$ в уравнение (10.35), получим

$$\frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda T_{1/2}}, \quad (10.36)$$

откуда, логарифмируя, найдем, что

$$\lambda T_{1/2} = \ln 2 = 0,693,$$

а период полураспада

$$T_{1/2} = \frac{0,693}{\lambda}. \quad (10.37)$$

При экспоненциальном законе радиоактивного распада в любой момент времени t имеется отличная от нуля вероятность найти еще нераспавшиеся ядра. Время жизни таких ядер превышает t . Вместе с тем, другие, распавшиеся к этому времени ядра прожили разное время, меньшее t . Среднее время жизни для данного радиоактивного изотопа определяется обычно следующим образом:

$$\tau = \frac{\int_0^{\infty} t N(t) dt}{\int_0^{\infty} N(t) dt} = \frac{\int_0^{\infty} t e^{-\lambda t} dt}{\int_0^{\infty} e^{-\lambda t} dt} = \frac{1}{\lambda}. \quad (10.38)$$

Следовательно, среднее время жизни τ радиоактивного ядра равно обратной величине от постоянной распада λ . За время τ первоначальное число ядер уменьшается в e раз.

Величина $A = -dN/dt = \lambda N$ называется *активностью* данного препарата, она определяет число распадов в секунду. Активность является характеристикой определенного количества распадающегося вещества, а не отдельного ядра. Единицей ак-

тивности является *беккерель*: 1 беккерель (Бк) равен 1 распаду в секунду. Часто на практике используют и внесистемную, ранее применявшуюся, единицу активности — *кюри*: 1 кюри (Ки) равно числу распадов ядер, содержащихся в 1 г радия за 1 с ($3,7 \cdot 10^{10}$ распадов в секунду).

Виды радиоактивного распада. К числу радиоактивных процессов относятся α - и β -распады (в том числе и захват электрона с атомной оболочки), γ -излучение, деление ядер, а также испускание запаздывающих нейтронов и протонов. Два последних процесса относятся к каскадному двухступенчатому типу, так как испускание запаздывающих нейтронов (протонов) происходит после предварительного испускания ядром электрона (позитрона). Поэтому испускание запаздывает на время, характеризующее предшествующий β -распад. Рассмотрим перечисленные нами процессы.

Альфа-распад. Спонтанному α -распаду подвержены только тяжелые ядра с $Z > 83$ и небольшая группа ядер редких земель в области $A = 140\text{--}160$ (как например, некоторые изотопы Sm, Hf, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy). При α -распаде исходное материнское ядро испускает ядро гелия (α -частицу) и превращается в дочернее ядро, числа протонов и нейтронов у которого уменьшаются на две единицы каждое. Период полураспада α -активных ядер изменяется в чрезвычайно широких пределах. Так, например, для изотопа полония $^{212}_{84}\text{Po}$ он равен $3 \cdot 10^{-7}$ с, а для изотопа свинца $^{204}_{82}\text{Pb}$ — $1,4 \cdot 10^{17}$ лет. Диапазон изменения энергии вылетающих α -частиц значительно меньше — от 4 до 9 МэВ, причем чем меньше их энергия, тем больше период полураспада. Функциональная связь между энергией α -частицы E и периодом полураспада радиоактивного ядра $T_{1/2}$ хорошо описывается формулой

$$\lg T_{1/2} = \frac{a}{\sqrt{E}} + b, \quad (10.39)$$

полученной на основе экспериментальных данных Гейгером и Нэттолом в 1911 г. Теоретическое обоснование закон Гейгера–Нэттола получил лишь после создания квантовой механики в 1928 г. в работах Г. Гамова (1904–1968) и, независимо, Р. Гёрни (1899–1953) и Э. Кондона (1902–1974), которые показали, что вероятность вылета α -частицы из ядра определяется вероятностью ее проникновения через кулоновский барьер. Экспоненциальный характер этого процесса возникает вследствие экспоненциального затухания волновой функции в области под барьером, где потенциальная энергия больше энергии частицы.

Четыре элементарные частицы, из которых состоит α -частица (два протона и два нейтрона), участвуют в сложном движении нуклонов в ядре, и нет никакого способа отличить их от других

частиц этого ядра. Вместе с тем существует заметная (порядка 10^{-6}) вероятность образования α -частицы в ядре на какое-то короткое время в результате случайного сближения четырех нуклонов. Однако лишь только когда α -частица покинет ядро и окажется достаточно далеко от него, можно рассматривать ее и ядро как две отдельные частицы.

Энергетически α -распад возможен, если энергия связи исходного материнского ядра $E_{A,Z}$ меньше суммы энергий связи дочернего ядра $E_{A-4,Z-2}$ и α -частицы E_α , т. е. должно выполняться соотношение

$$\Delta E = E_{A-4,Z-2} + E_\alpha - E_{A,Z} > 0. \quad (10.40)$$

Энергия связи α -частицы равна 28 МэВ, что составляет 7 МэВ/нуклон. Поэтому α -распад не может идти у средних ядер, у которых энергия связи на нуклон примерно равна 8 МэВ.

Рассмотрим вид потенциальной энергии α -частицы в ядре с зарядом Z и его окрестности (рис. 10.9). Вне ядра короткодействующие ядерные силы быстро обращаются в нуль, и на α -частицу с зарядом $Z = 2$ действует только электростатическое кулоновское отталкивание, потенциал которого $U_{\text{кул}}$ равен

$$U_{\text{кул}} = \frac{2(Z-2)e^2}{r}. \quad (10.41)$$

На границе ядра вступает в игру сильное притяжение, обусловленное ядерными силами, и потенциальная кривая резко уходит вниз. Внутри ядра потенциал можно считать примерно постоянным.

Даже если потенциальная энергия α -частицы в ядре больше нуля, как это показано на рис. 10.9, и тем самым энергетически α -распад разрешен, по представлениям классической физики этот процесс не может происходить без сообщения ей дополнительной энергии, поскольку частица находится в потенциальной яме. Однако квантовая механика разрешает прохождение, или, точнее, просачивание, частицы через потенциальный барьер. Говорят, что может происходить туннелирование α -частицы сквозь барьер. Дело в том, что свойства квантовой частицы описываются с помощью волновой функции ψ , квадрат модуля которой $|\psi(r)|^2$ пропорционален вероятности обнаружить частицу в точке r . В случае конечного потенциала (потенциала со стенками конечной высоты) ψ -функция всюду отлична от ну-

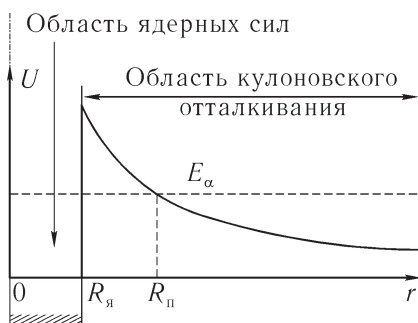


Рис. 10.9

ля. Поэтому существует, хотя и малая, вероятность обнаружить частицу вне ядра, а это и означает возможность α -распада.

Покажем качественно, откуда следуют указанные выше закономерности α -распада. Проницаемость D барьера для α -частицы с энергией E определяется следующим выражением:

$$D = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_{R_{\text{я}}}^{R_{\text{п}}} \sqrt{2m_{\alpha}(U - E)} \, dr\right), \quad (10.42)$$

где интегрирование производится в пределах от радиуса ядра $R_{\text{я}}$ до точки поворота $R_{\text{п}}$, определяемой из условия $2(Z - 2) \times \times e^2/R_{\text{п}} = E$ (мы учли, что на α -частицу вне ядра действует кулоновский потенциал (10.41) ядра-остатка с зарядом $Z - 2$). Будем считать, что туннелирование происходит глубоко под барьером, т. е. $U \gg E$. В силу малости постоянной Планка, стоящей в выражении для проницаемости барьера в экспоненте, фактически вклад области, где $U \sim E$, мал, и накладываемое нами условие физически оправдано. При этих предположениях формула (10.42) принимает вид

$$\begin{aligned} \ln D &\approx -\frac{2\sqrt{2m_{\alpha}}}{\hbar} \int_{R_{\text{я}}}^{R_{\text{п}}} \sqrt{\frac{2(Z - 2)e^2}{r}} \, dr \approx -A \int_{R_{\text{я}}}^{R_{\text{п}}} \frac{dr}{\sqrt{r}} \approx \\ &\approx -A(\sqrt{R_{\text{п}}} - \sqrt{R_{\text{я}}}) = -A\left(\frac{B}{\sqrt{E}} + C\right), \end{aligned} \quad (10.43)$$

где A , B , C — константы. Поскольку период полураспада $T_{1/2}$ обратно пропорционален проницаемости барьера, из выражения (10.43) следует экспериментально наблюдаемый закон Гейгера–Нэттола

$$\lg T_{1/2} = \frac{a}{\sqrt{E}} + b, \quad (10.44)$$

связывающий период полураспада с энергией вылетающей α -частицы. Реально коэффициенты a и b — не константы, однако они очень слабо зависят от атомного номера материнского ядра Z :

$$a \approx 1,6 Z; \quad b \approx -1,6 Z^{2/3} - 21,4 \quad (10.45)$$

(если $T_{1/2}$ выражается в секундах, E — в мегаэлектронвольтах, а Z — заряд дочернего ядра). Как видно, $T_{1/2}$ не зависит от A , слабо зависит от Z и в сильной степени — от энергии вылетающих α -частиц.

До сих пор мы говорили только о проницаемости потенциального барьера. Чтобы найти константу распада λ надо умножить проницаемость барьера на число попыток α -частицы ν в единицу времени преодолеть этот барьер, т. е.

$$\lambda = \frac{0,693}{T_{1/2}} = \nu D. \quad (10.46)$$

Грубая оценка предэкспоненциального множителя в (10.46) может быть сделана, если под ν понимать частоту ударов α -частицы о поверхность ядра, определяемой формулой

$$\nu = \frac{v}{2R_{\text{я}}}, \quad (10.47)$$

где v — скорость α -частицы внутри ядра. Разумеется, предэкспоненциальный множитель также зависит от энергии (согласно нашей грубой оценке он пропорционален $\sqrt{E}$), но по сравнению с экспоненциальной зависимостью это — медленно меняющаяся функция энергии, так что именно проникаемостью барьера определяются все основные закономерности α -распада.

Энергетический спектр α -частиц многих α -активных ядер состоит из нескольких линий, одна из которых является преобладающей. В качестве примера на рис. 10.10 показан α -спектр $\text{ThC} (^{212}_{83}\text{Bi})$.

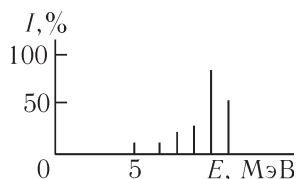


Рис. 10.10

Дискретность линий и их относительная интенсивность легко объяснимы. Дело в том, что α -частицы могут либо испускаться ядром, находящимся в возбужденном состоянии (так называемые длиннопробежные α -частицы), либо может происходить α -распад из основного состояния материнского ядра на возбужденные состояния дочернего ядра (короткопробежные α -частицы). На рис. 10.11 приведены два примера таких переходов — распад $^{238}_{94}\text{Pu}$ и $^{212}_{83}\text{Po}$.

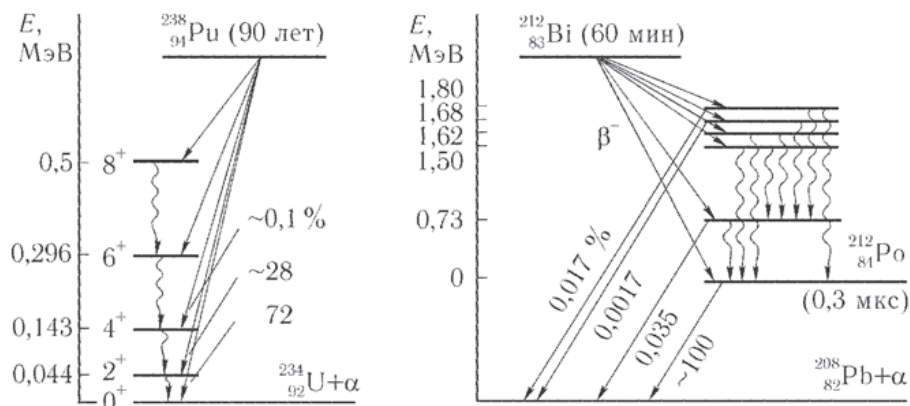


Рис. 10.11

В первом случае (^{238}Pu) α -частицы максимальной энергии соответствуют переходам из основного в основное состояние. Кроме того, α -распад может идти на возбужденные состояния

дочернего ядра ^{234}U с последующими γ -переходами в основное состояние. Распад ^{212}Po — пример испускания α -частиц из возбужденного состояния. Такая ситуация возникает от того, что ^{212}Po образуется в результате β -распада ^{212}Bi . Находясь в возбужденном состоянии, ядро ^{212}Po может либо испустить α -частицу, либо путем γ -излучения перейти в основное состояние.

Бета-распад. Бета-распад — процесс самопроизвольного превращения нестабильного ядра в ядро-изобару (ядро с тем же атомным номером) с зарядом, отличным от исходного на $\Delta Z = \pm 1$, за счет испускания электрона (позитрона) или захвата электрона с атомной оболочки. Главной особенностью β -распада является то, что он обусловлен не ядерными и не электромагнитными силами, а слабым взаимодействием (см. гл. 12), вероятность которого примерно в 10^{14} раз меньше ядерного. Поэтому периоды полураспадов β -активных ядер в среднем довольно велики — порядка нескольких минут и даже часов. В общем случае при прочих равных условиях при β -распаде соблюдается та же тенденция, что и при α -распаде: чем больше энергия Q , выделяющаяся при распаде, тем меньше период полураспада. Периоды полураспада меньше 10^{-2} с не встречаются, так как при них значения Q получились бы больше 10 МэВ , т. е. больше средней энергии связи нуклонов в ядре; при таком избытке энергии ядро оказывается нестабильным по отношению к вылету нуклона, а этот процесс (когда он возможен) происходит гораздо быстрее β -распада, за время порядка 10^{-20} с. Процессы β -распада идут всегда, когда они энергетически возможны. Кулоновский барьер для β -распада несуществен в силу очень малой массы электрона.

Характерной особенностью β -распада является энергетический спектр вылетающих частиц (рис. 10.12). В отличие от α -частиц, в данном случае мы имеем непрерывный энергетический спектр электронов β -распада. Наблюдающаяся непрерывность является следствием участия в процессе распада еще одной частицы — нейтрино, обладающей нулевой энергией покоя (согласно послед-



Рис. 10.12

ним данным верхний предел энергии покоя нейтрино составляет примерно $1,5\text{ эВ}$). Поэтому при одиночном акте распада соотношение энергий электрона и нейтрино может быть любым, т. е. энергия электрона может принимать любые значения от нуля до максимальной возможной энергии (полной выделяющейся энергии).

Остановимся более подробно на энергетических процессах при β -распаде. Рассмотрим атом с зарядом $Z + 1$ и полной энергией E_{Z+1} . Пусть его нулевая энергия соответствует системе — «однократно ионизованный атом плюс покоящийся свободный

электрон». Последнее означает, что энергия нейтрального атома с зарядом $Z + 1$ слегка отрицательна и имеет порядок энергии ионизационного потенциала атома (рис. 10.13). При этом возможны следующие случаи.

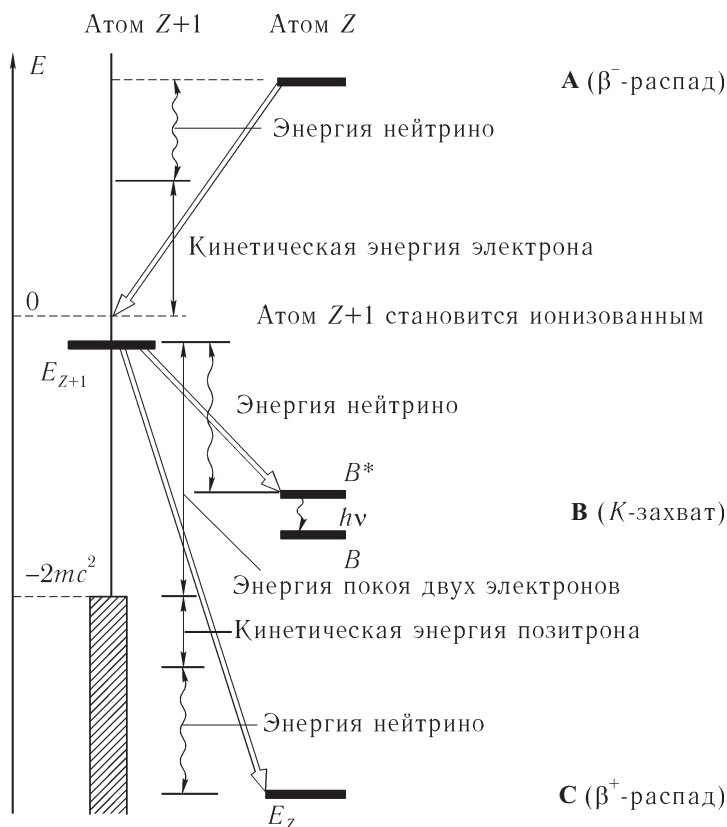


Рис. 10.13

А. Энергия E_Z атома с зарядом Z выше, чем E_{Z+1} . Энергетически возможным является β^- -распад, т. е. распад с вылетом электрона, и атом Z переходит в ионизованный атом $Z + 1$. Процесс $E_{Z+1} \rightarrow E_Z$ энергетически запрещен.

В. Переход $E_{Z+1} \rightarrow E_Z$ возможен только в том случае, если ядро $Z + 1$ поглощает электрон из атомных K -, L -, M -оболочек. Обычно ядром захватывается K -электрон, и поэтому процесс часто называют K -захватом. Новый атом Z образуется в возбужденном состоянии B^* соответственно с вакансией (дыркой) в K - или L -оболочке. Затем происходит переход в основное состояние, сопровождающийся испусканием характеристического излучения:

$$B^* \rightarrow B + h\nu. \quad (10.48)$$

С. Энергия атома Z такова, что $E_Z + 2mc^2 \leq E_{Z+1}$. Также возможен процесс K -захвата, но, кроме того, ядро может претерпевать β^+ -распад (позитронный распад). Приведенное энергетическое соотношение легко получить. Если m — масса электрона (позитрона), M_Z — масса исходного ядра, а M_{Z+1} — масса конечного ядра, то должно выполняться неравенство

$$M_{Z+1}c^2 \geq M_Zc^2 + mc^2. \quad (10.49)$$

Но массы атомов ${}^A M_Z$ и ${}^A M_{Z+1}$ с учетом массы электронов равны

$${}^A M_Z = M_Z + Zm, \quad {}^A M_{Z+1} = M_{Z+1} + (Z+1)m. \quad (10.50)$$

Подставив эти соотношения в условие (10.49), получим

$${}^A M_{Z+1} \geq {}^A M_Z + 2m \quad (10.51)$$

или

$$E_{Z+1} \geq E_Z + 2mc^2. \quad (10.52)$$

Важно подчеркнуть, что β -распад — процесс не внутри-ядерный, а внутринуклонный. В ядре распадается одиночный нуклон — нейтрон либо протон. Электронный распад связан с распадом нейтрона

$$n^0 \rightarrow p^+ + e^- + \bar{\nu}. \quad (10.53)$$

При позитронном распаде в ядре распадается одиночный протон

$$p^+ \rightarrow n^0 + e^+ + \nu. \quad (10.54)$$

Заметим, что в свободном состоянии нейтрон нестабилен, его период полураспада равен 10,5 мин. Свободный же протон не распадается, так как его масса меньше массы нейтрона, но для связанного в ядре протона подобное превращение возможно, недостающая энергия восполняется ядром.

С β -распадом связано одно из удивительных открытий нашего времени — открытие несохранения четности. Кажется совершенно очевидным, что выбор системы координат, в которой математически записываются физические уравнения и происходит, соответственно, эволюция системы во времени, является вполне произвольным. Следовательно, не может быть разницы между описаниями одного и того же процесса в левой и правой системах координат. Математически это означает, что все уравнения должны быть симметричны относительно операции пространственной инверсии, т. е. замены $\mathbf{r}$ на $-\mathbf{r}$. Изменение знаков координат какой-либо точки соответствует положению точки, полученной в результате ее зеркального отражения в трех координатных плоскостях, и поэтому такое изменение системы координат можно трактовать как переход к совокупности собы-

тий, являющихся зеркальным изображением данной совокупности событий. Преобразование пространственной инверсии обладает физическим смыслом вследствие того, что, как показывает опыт, процессы природы в основном симметричны относительно такого преобразования. Это означает, что для всякого процесса в природе осуществляется и протекает с той же вероятностью «зеркально симметричный» процесс.

Симметрия относительно преобразования пространственной инверсии приводит при квантовомеханическом описании к существованию у системы определенной пространственной четности. Иными словами, волновая функция системы либо четна, либо нечетна при этом преобразовании. Пространственная четность сохраняется в процессах сильного и электромагнитного взаимодействий. Что же касается слабых взаимодействий, ответственных за β -распад, то здесь ситуация иная. Гипотеза несохранения четности в слабых взаимодействиях была выдвинута Т. Ли (р. 1926) и Ч. Янгом (р. 1922), которые предложили соответствующий эксперимент, поставленный Ц. Ву (р. 1913). Принципиальная схема опыта крайне проста. Бета-активный изотоп ^{60}Co помещался в магнитное поле H соленоида, которое поляризовало ядра кобальта, т. е. ориентировало их магнитные моменты вдоль поля (рис. 10.14). Вся система зеркально симметрична относительно плоскости токового витка, поэтому, казалось бы, и интенсивность излучения β -электронов должна быть одинаковой по обе стороны от плоскости симметрии. На самом деле в эксперименте наблюдалась резкая асимметрия (примерно на 40%), т. е. асимметрия слабых взаимодействий относительно левого и правого.

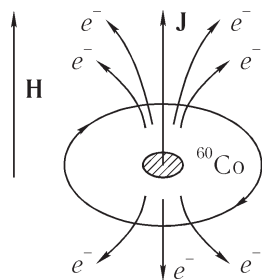


Рис. 10.14

Гамма-излучение. В том случае, когда распад ядра с вылетом нуклона энергетически невозможен, происходит снятие возбуждения за счет испускания γ -квантов — высокоэнергетичных фотонов. Испускание ядром γ -квантов с энергией, превышающей энергию связи нуклона, имеет место только в случае запрета по четности и моменту импульса для вылета нуклонов (или других частиц), который делает процесс испускания γ -квантов относительно более вероятным. Если же подобного рода запрета не существует, то испускание таких «ядерных» частиц, как нейтроны, протоны, α -частицы, значительно более вероятно, чем γ -излучение. Последнее связано с тем, что γ -излучение обусловлено электромагнитным взаимодействием, тогда как вылет нуклонов или α -частиц происходит благодаря более сильному ядерному взаимодействию (этот тип фундаментального взаимо-

действия обычно называют сильным взаимодействием — см. гл. 12).

В отличие от β -распада, γ -излучение — явление не внутри-нуклонное, а внутриядерное. Изолированный свободный нуклон испустить (или поглотить) γ -квант не может из-за совместного действия законов сохранения энергии и импульса. Последнее полностью аналогично тому, что фотоэффект на свободных электронах невозможен. В то же время внутри ядра нуклон может испустить квант, передав при этом часть импульса другим нуклонам.

В гл. 8 мы показали, что поскольку фотон — безмассовая частица, для него не существует системы координат, в которой он покоится. Кроме того, для фотона бессмысленно делить его полный момент импульса на спиновый и орбитальный. Полный же момент может иметь в принципе любое целое (в единицах $\hbar$) значение, начиная с единицы. Именно поэтому часто говорят, что спин фотона равен 1, хотя более правильным является утверждение «минимальное значение момента импульса фотона равно 1».

Как упоминалось в § 8.1, состояние фотона, испущенного какой-либо системой характеризуют *мультипольностью*, т. е. определенными полным моментом импульса и четностью.

Фотон мультипольности 2^L обладает угловым моментом L , абсолютное значение которого, согласно квантовой механике, равно $\sqrt{L(L+1)}$, т. е. точно такое же, как и в случае частицы конечной массы. В соответствии с законом сохранения момента импульса должно выполняться следующее соотношение между моментами начального I_n и конечного I_k ядра и моментом L , уносимым γ -квантом:

$$|I_n - I_k| \leq L \leq I_n + I_k. \quad (10.55)$$

Оно является правилом отбора по моменту импульса. Согласно (10.55) дипольные γ -кванты ($L = 1$) могут быть испущены при переходах между состояниями с $\Delta I = 0, \pm 1$, кроме (0–0)-переходов; квадрупольные γ -кванты ($L = 2$) — при переходах между состояниями с $\Delta I = \pm 2, \pm 1, 0$, кроме (0–0)-, (0–1)- и (1–0)-переходов и т. д.

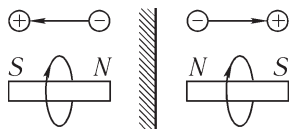


Рис. 10.15

Еще одно правило отбора связано с выполнением закона сохранения четности волновой функции. Четность, как мы уже говорили ранее, определяется по влиянию на знак волновой функции системы отражения всех трех осей относительно начала координат. Такое отражение в случае статического диполя приводит к взаимной перестановке положения каждого заряда (рис. 10.15). Следовательно, если смотреть из исходной

системы координат, то происходит очевидное изменение знаков всех зарядов. Однако такое же отражение в случае магнитного диполя (кругового тока) не изменяет направления (знака) тока в магнитном диполе (см. также рис. 8.1).

Поэтому разрешенное изменение четности ядра, испускающего электрическое γ -излучение мультипольности L , описывается формулой

$$\frac{P_{\text{н}}}{P_{\text{к}}} = (-1)^L, \quad (10.56)$$

а для ядра, испускающего магнитное L -мультипольное излучение, формулой

$$\frac{P_{\text{н}}}{P_{\text{к}}} = (-1)^{L+1}, \quad (10.57)$$

где $P_{\text{н}}$ и $P_{\text{к}}$ — соответственно четности начального и конечного состояний ядра.

Часто снятие возбуждения в ядре происходит не путем непосредственного перехода в основное состояние, а путем испускания каскада γ -квантов, обладающих меньшей мультипольностью. При этом оказывается, что существует угловая корреляция последовательно испускаемых γ -квантов, т. е. наблюдается преимущественное направление испускания второго кванта.

Появление корреляционной зависимости обусловлено тем, что проекция m полного момента γ -кванта на его импульс может принимать только значения $m = \pm 1$ (единицей измерения является постоянная Планка $\hbar$). Значение $m = 0$ исключено условием поперечности электромагнитных волн. Поэтому если, например, ядро на уровне с моментом нуль испустило γ -квант, вылетевший в определенном направлении, т. е. зарегистрированный в этом направлении детектором, то проекция спина ядра в новом, более низком энергетическом состоянии на данное направление может быть только ± 1 , но не нуль. Таким образом, оказывается, что ядро ориентировано в пространстве уже не совсем хаотически. Поэтому и каскадные γ -кванты вылетают из него в разных направлениях с разной вероятностью. Угловая корреляция существенно зависит от моментов последовательно распадающихся состояний.

Времена жизни γ -активных ядер в среднем невелики и обычно имеют порядок 10^{-7} – 10^{-11} с. В редких случаях, при сочетании высокой степени запрета с малой энергией перехода, могут наблюдаться γ -активные ядра с временами жизни макроскопического порядка — до нескольких часов, а иногда даже лет. Такие возбужденные долгоживущие состояния ядер называются *изомерами*. Данное явление было открыто в 1935 г. советским физиком И.В. Курчатовым (1903–1960) с сотрудниками. Изомерный уровень должен иметь спин, сильно отличающийся от спинов уровней, лежащих ниже, и низкую энергию возбуждения.

Как правило, изомерное состояние относится к первому возбужденному уровню ядра. Так, например, в ядре $^{115}_{49}\text{In}$, основное состояние имеет характеристику $9/2^+$, а первый возбужденный уровень с энергией 335 кэВ — характеристику $1/2^-$. Переход этот настолько сильно запрещен, что время жизни возбужденного уровня оказывается равным 14,4 часа.

Следует обратить внимание на то, что все лабораторные источники γ -квантов являются фактически долгоживущими β -активными ядрами, а γ -излучение возникает из-за β -распада материнского ядра на возбужденные уровни дочернего ядра. Так, например, в широко распространенном источнике γ -излучения ^{60}Co ($T_{1/2} = 5,3$ г) происходят вылет электронов с энергией 0,3 МэВ и последующие γ -переходы в ядре ^{60}Ni с энергиями 1,17 и 1,33 МэВ.

Кроме γ -излучения, существует еще один механизм потери энергии возбужденным ядром — испускание электронов внутренней конверсии. В этом процессе энергия возбуждения ядра передается непосредственно одному из орбитальных электронов, который получает всю энергию кванта. С наибольшей вероятностью процесс внутренней конверсии идет на K -электронах, волновая функция которых больше всего перекрывается с ядром. Однако если энергия, освобождаемая при ядерном переходе, меньше энергии связи K -электрона, то наблюдается конверсия на L -электронах и т. д. Помимо конверсионных электронов, при внутренней конверсии можно наблюдать еще и рентгеновские кванты, возникающие при переходе одного из наружных электронов на уровень K - или L -оболочки, освобожденный вылетевшим электроном. Моноэнергетичность вылетающих при внутренней конверсии электронов позволяет отличать их от β -распадных электронов, спектр которых непрерывен. В качестве иллю-

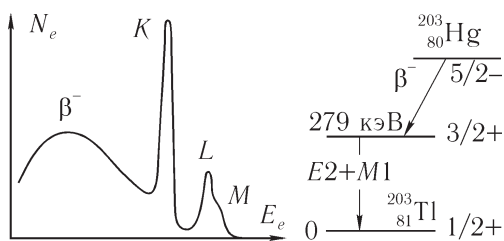


Рис. 10.16

страции этого процесса на рис. 10.16 приведен спектр электронов, вылетающих из β -активного ядра ртути ^{203}Hg .

Процесс внутренней конверсии в некотором смысле аналогичен колебаниям в связанной системе с двумя степенями свободы. Простейшим

примером такой системы могут служить два маятника, связанные пружиной: колебания одного из маятников благодаря пружине возбуждают колебания другого. В случае внутренней конверсии роль «пружины» играет электрическое поле. Таким

образом, внутренняя конверсия представляет собой первичный, а не вторичный процесс взаимодействия электромагнитного излучения с орбитальными электронами: энергия возбуждения ядра передается орбитальным электронам, как говорят, виртуальными, а не реальными квантами.

Деление ядер. Деление атомных ядер — это процесс, характерный только для самых тяжелых ядер, начиная от тория и далее в сторону больших Z . Сейчас трудно себе представить, с каким недоумением и недоверием физики встретили в 1938 г. сообщение немецких физиков О. Гана (1879–1968) и Ф. Штрассмана (1902–1980) о делении атомного ядра медленными нейтронами, поскольку было хорошо известно, что для вырывания из ядра одного нуклона требуется энергия в миллионы электронвольт. По образному выражению Р. Личмена, это равносильно тому, что твердый камень раскалывается от легкого постукивания карандаша. Первое объяснение наблюдаемого процесса было выдвинуто в 1939 г. Н. Бором и Дж. Уилером (р. 1911) и независимо Я.И. Френкелем (1894–1952) уже через несколько месяцев на основе аналогии деления ядра с делением заряженной капли жидкости при деформации.

При попадании нейтрона ядро-капля начинает колебаться и в какой-то момент времени принимает вытянутую форму. Действующие между нуклонами ядерные силы, подобно силам сцепления молекул в жидкости, приводят к появлению поверхностного натяжения. Они стремятся вернуть ядру первоначальную почти сферическую форму (тяжелые ядра в основном состоянии слегка деформированы и имеют форму вытянутого эллипсоида). Однако если вытянутость ядра в какой-то момент времени оказывается достаточно большой, электростатические силы отталкивания одноименных зарядов могут превзойти силы поверхностного натяжения. Тогда ядро начнет еще больше растягиваться, пока не разорвется на два осколка. В качестве «мелких брызг» в момент деления вылетают два-три нейтрона, α -частицы и даже легкие ядра, правда, с очень малой вероятностью. Последовательные стадии процесса деления атомного ядра представлены на рис. 10.17.

В 1940 г. советские физики Г.Н. Флеров (1913–1990) и К.А. Петржак (1907–1998) обнаружили, что ядра урана могут делиться и самопроизвольно (спонтанно). Период полураспада спонтанного деления ^{238}U ра-

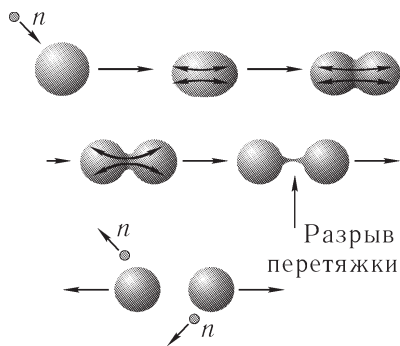


Рис. 10.17

вен $8 \cdot 10^{15}$ лет. Как оказалось в дальнейшем, все ядра тяжелее тория испытывают спонтанное деление, причем чем тяжелее ядро, и чем больше его заряд, тем в среднем больше вероятность этого процесса, т. е. тем меньше период его спонтанного деления. Период спонтанного деления очень быстро уменьшается по мере перехода к более тяжелым ядрам. Так, у изотопа плутония ^{242}Pu он равен $6,8 \cdot 10^{10}$ лет, у калифорния ^{252}Cf уже 85 лет, а у фермия ^{256}Fm — 2,7 часа.

Спонтанное деление ядер представляет собой чисто квантовомеханический эффект. Как указывалось выше, оно является результатом конкуренции двух процессов — поверхностного натяжения, стремящегося вернуть ядро в исходное состояние, и кулоновского отталкивания заряженных осколков. Таким образом

у ядра появляется потенциальный барьер, препятствующий его делению. На рис. 10.18. показана потенциальная энергия ядра как функция отклонения ΔR поверхности ядра от сферической формы.

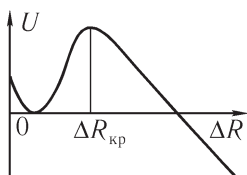


Рис. 10.18

Следовательно, спонтанное деление ядер является туннельным процессом, точно так же, как это происходит при туннелировании α -частиц. Отсюда и появляется столь силь-

ная зависимость периода спонтанного деления от заряда ядра: по мере увеличения заряда ядра уменьшается величина барьера, и резко увеличивается вероятность деления. У изотопа ^{235}U барьер деления равен примерно 6 МэВ, как раз той энергии, какую вносит медленный нейтрон в ядро, и поэтому ^{235}U столь легко делится при поглощении нейтрона.

Появление и влияние кулоновского барьера легко объясняется с помощью полуэмпирической формулы Вайцзеккера для энергии связи ядер. Пусть ядро изменяет свою форму, например, из сферического становится эллипсоидальным. Объем ядра не изменяется (ядерная материя практически несжимаема), но поверхность увеличивается, а кулоновская энергия уменьшается (увеличивается среднее расстояние между протонами). Способность ядра к делению, естественно характеризовать отношением кулоновской энергии к поверхностной, т. е.

$$\frac{\gamma Z^2 A^{-1/3}}{\beta A^{2/3}} = \frac{\gamma}{\beta} \frac{Z^2}{A}. \quad (10.58)$$

Так как коэффициенты γ и β постоянны для всех ядер, то вероятность деления определяется величиной Z^2/A , которая по предложению Бора и Уилера выбрана в качестве параметра делимости ядра. Расчеты показывают, что для ядер с $Z^2/A \geq 49$ деление происходит практически мгновенно, за время порядка

10^{-23} с. Это означает, что спонтанное деление определяет предел существования стабильных ядер, т. е. у ядер с $Z \geq 120$ отсутствует энергетический барьер, препятствующий спонтанному делению.

Характер изменения барьера E_f и энергии Q_f , выделяющейся при делении ядра, в зависимости от деформации ядра ε при разных значениях параметра делимости показан на рис. 10.19, а на рис. 10.20 приведены времена жизни для спонтанного деления четно-четных ядер. Ядра с нечетными N или Z имеют на несколько порядков больший период полураспада для спонтанного деления, чем соседние четно-четные ядра.

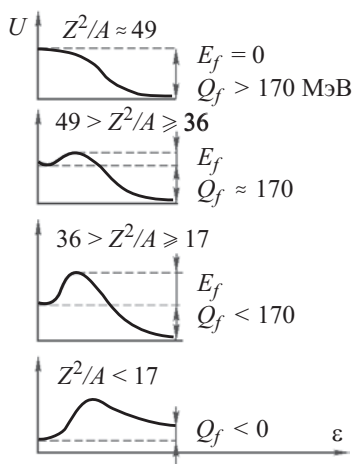


Рис. 10.19

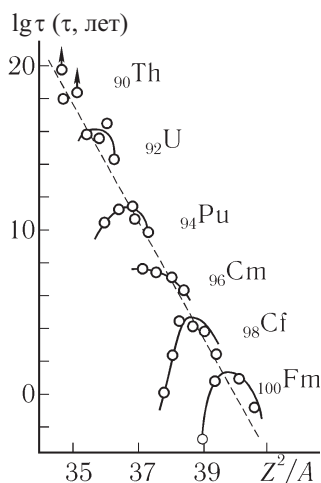


Рис. 10.20

На основе приведенных выше рассуждений легко предсказать следующие основные свойства процесса деления.

1. При делении тяжелого ядра должна освобождаться большая энергия Q , поскольку энергия связи, приходящаяся на один нуклон в тяжелых ядрах $\varepsilon_{\text{тяж}}$ примерно на 0,8 МэВ меньше соответствующей энергии $\varepsilon_{\text{ср}}$ для средних ядер; так, например, для ядра ^{238}U

$$Q_f \approx A(\varepsilon_{\text{тяж}} - \varepsilon_{\text{ср}}) \approx 238 \cdot 0,8 \approx 200 \text{ МэВ.} \quad (10.59)$$

2. Подавляющая часть энергии деления освобождается в форме кинетической энергии осколков деления $E_{\text{к}}$, так как ядра-осколки неизбежно должны разлетаться под действием кулоновского отталкивания. Кулоновская энергия двух осколков с зарядами Z_1 и Z_2 , находящихся на расстоянии δ , равна

$$E_{\text{кул}} = \frac{Z_1 Z_2}{\delta} e^2. \quad (10.60)$$

Если считать, что $\delta = R_1 + R_2$, где R_1, R_2 — радиусы ядер осколков, которые могут быть вычислены по формуле $R = 1,2 \times 10^{-13} A^{1/3}$ см, а $Z_1 = Z_2 = Z_0/2 \approx 46$ (считая, что ядро урана делится пополам), то получим

$$E_k \approx E_{\text{кул}} = \frac{46^2 (4,8 \cdot 10^{-10})^2}{2 \cdot 1,2 \cdot 10^{-13} \sqrt{119} \cdot 1,6 \cdot 10^{-6}} \approx 200 \text{ МэВ},$$

т. е. значение такого же порядка, что и Q_f .

3. Образующиеся при делении осколки должны быть β -радиоактивными и могут испускать нейтроны. Причина заключается в том, что по мере увеличения заряда ядра отношение числа нейтронов в ядре к числу протонов растет из-за увеличения кулоновской энергии протонов. Поэтому ядра-осколки будут иметь при делении такое же отношение N/Z , как, скажем, у урана, т. е. будут перегружены нейтронами, а подобные ядра испытывают β -распад (ввиду большой перегрузки нейтронами продукты этого распада также β -активны, так что осколки деления дают начало достаточно длинным цепочкам из радиоактивных ядер). Кроме того, часть энергии может уноситься путем непосредственного испускания нейтронов деления или вторичных, т. е. испускаемых из осколков деления нейтронов. Средняя энергия нейтронов деления составляет около 2 МэВ.

Среднее число нейтронов $\bar{\nu}$, испускаемых за один акт деления, зависит от массового числа делящегося ядра и растет с ростом Z . Если для ядра ^{240}Pu $\bar{\nu} \approx 2,2$, то уже для ^{252}Cf $\bar{\nu} \approx 3,8$. Так как ^{252}Cf к тому же достаточно быстро распадается (по отношению к спонтанному делению $T_{1/2} = 85$ лет; реально его время жизни определяется α -распадом и составляет 2,64 г.), то он является интенсивным источником нейтронов. В настоящее время его рассматривают как один из самых перспективных радиоактивных источников нейтронов.

Большое энергосодержание и испускание вторичных нейтронов в процессе деления ядер имеют огромное практическое значение. На этом процессе основана работа ядерных реакторов, которые будут рассматриваться в следующей главе.

Задачи

1. Оценить концентрацию нуклонов и объемную плотность электрического заряда в ядре.

Ответ: $n \sim 10^{14}$ нуклон/ м^3 ; $\rho \sim 10^{24}$ Кл/ м^3 .

2. С помощью формулы Вайцзеккера найти заряд Z_0 наиболее устойчивого ядра-изобары при заданном A . Выяснить, каков характер активности у ядра ^{27}Mg .

Решение. При фиксированном A условие максимума энергии связи $\partial E_{\text{св}}/\partial Z = 0$ приводит к результату

$$Z_0 = A \left[2 + \frac{2\gamma}{\varepsilon} A^{2/3} \right]^{-1} \approx A \left(2 + 0,15 \cdot 10^{-2} \cdot A^{2/3} \right)^{-1}.$$

Для $A = 27$, $Z_0 = 12,64$; и поскольку Z принимает лишь целочисленные значения, наиболее связанным оказывается ядро с $Z = 13$, т. е. ^{27}Al . Это означает, что $M(^{27}\text{Al}) < M(^{27}\text{Mg})$, а так как для Mg атомный номер $Z = 12$, то ядро ^{27}Mg должно быть нестабильным и распадаться, переходя в ^{27}Al , т. е. претерпевать β^- -распад.

3. С помощью формулы Вайцзеккера найти минимальное значение параметра Z^2/A , при котором становится энергетически выгодным деление ядра с четными A и Z на две одинаковые части.

Решение. Возможность такого деления реализуется, если выполняется неравенство: $M(A, Z) > 2M(A/2, Z/2)$, что соответствует $E_{\text{св}}(A, Z) < 2E_{\text{св}}(A/2, Z/2)$. Из этого неравенства следует, что $Z^2/A > 18$.

4. Определить порядковый номер и массовое число иония, получающегося из ^{238}U в результате двух α - и двух β -распадов. Изотопом какого элемента является ионий?

Ответ: $Z = 90$; $A = 230$; ионий — изотоп тория (^{230}Th).

5. Период полураспада радия-226 равен 1600 лет. Вычислить среднюю продолжительность жизни атомов радия и вероятность для одного атома распасться в течение одной минуты.

Ответ: 2300 лет; $8,2 \cdot 10^{-10}$.

6. В настоящее время в природном уране содержится $k_8 = 99,28\%$ изотопа ^{238}U и $k_5 = 0,72\%$ изотопа ^{235}U . Какое соотношение между ^{238}U и ^{235}U было в момент образования Земли, если ее возраст равен $4 \cdot 10^9$ лет? Периоды полураспада ^{238}U и ^{235}U равны соответственно $T_8 = 4,51 \cdot 10^9$ лет и $T_5 = 0,713 \cdot 10^9$ лет.

$$\text{Ответ: } k_8(t) = \frac{k_8}{1 + k_5[e^{(\lambda_5 - \lambda_8)t} - 1] \cdot 10^{-2}}, \quad k_5(t) = 100 - k_8(t).$$

Подстановкой числовых значений получаем, что в момент образования Земли содержание ^{235}U составляло 16,08 %. Следует отметить, что конечно, в период образования Земли в природе были и другие (более короткоживущие) изотопы урана, в частности, ^{234}U , период полураспада которого равен $2,48 \cdot 10^5$ лет.

Глава 11

ЯДЕРНЫЕ РЕАКЦИИ И ЯДЕРНАЯ ЭНЕРГЕТИКА

11.1. Ядерные реакции

При сближении ядра с какой-либо частицей (такой частицей может быть нуклон, γ -квант, другое ядро и т. д.) до расстояний порядка 10^{-13} см они вступают во взаимодействие, которое может привести к преобразованию обоих столкнувшихся объектов. Этот процесс называется *ядерной реакцией*. Во время ядерной реакции происходит перераспределение энергии и импульса обеих частиц, в результате чего образуются две или более другие частицы, вылетающие из места взаимодействия.

Наиболее распространенным видом реакции является взаимодействие легкой частицы a с ядром A , в результате которого также образуются легкая частица b и ядро B :

$$a + A \rightarrow b + B. \quad (11.1)$$

В ядерной физике такая реакция сокращенно обычно записывается в виде $A(a, b)B$. Обычно ядерная реакция между частицей a и ядром A может идти несколькими конкурирующими способами:

$$a + A = \begin{cases} b + B, \\ c + C, \\ \dots, \\ a + A^*, \\ a + A. \end{cases} \quad (11.2)$$

Разные возможные пути протекания ядерной реакции на втором этапе называют *каналами реакции*, а начальный этап — *входным каналом*.

Эффективное сечение реакции. Выходом ядерной реакции Y называется отношение числа актов реакции N_r к числу падающих частиц N :

$$Y = \frac{N_r}{N}. \quad (11.3)$$

Значение выхода зависит не только от типа реакции, но и от энергии падающих частиц, размеров и типа мишени, геометрии опыта и других факторов.

Чтобы рассчитать выходы ядерных реакций, надо знать вероятность того, что частица столкнется с атомным ядром и при этом произойдет интересующая нас ядерная реакция.

Рассмотрим сначала идеализированную задачу. Будем считать каждое ядро шариком радиуса r , падающие частицы — материальными точками, летящими строго по прямолинейным траекториям. Предположим также, что если траектория частицы пересекает шарик-ядро, то реакция происходит, а если не пересекает — то не происходит. Так как расстояния между ядрами атомов даже в твердом теле в десятки тысяч раз больше размеров самих ядер, то при не очень толстых слоях вещества ядра практически не будут затенять друг друга. Поэтому можно считать, что если на пути потока частиц находится пластинка вещества, имеющая площадь S и содержащая n ядер, то суммарная площадь, перекрытая ядрами, равна $n\sigma_r$, где

$$\sigma_r = \pi r^2 \quad (11.4)$$

есть площадь геометрического поперечного сечения шарика-ядра. Остальная часть площади ($S - n\sigma_r$) — пустая. При данных условиях вероятность того, что траектория падающей на площадку S частицы пересечет какое-нибудь ядро, равна доле занятой площади, т. е. $n\sigma_r/S$, и если на эту площадку падает N частиц, то из них попадут в ядра и вызовут ядерную реакции

$$N_r = \frac{N\sigma_r n}{S} \quad (11.5)$$

частиц. При сделанных выше предположениях формула (11.5) позволяет подсчитать число ядерных реакций в образце или выход реакции:

$$Y = \frac{N_r}{N} = \frac{\sigma_r n}{S}. \quad (11.6)$$

В действительности все обстоит гораздо сложнее. Подлетая к ядру, частица может изменить направление своего движения, например, в результате отталкивания электрических зарядов. Поэтому даже в том случае, когда продолжение первоначальной траектории частицы пересекает ядро, частица может в него и не попасть. Но и столкнувшись с ядром, частица может отлететь от него (рассеяться) или вызвать ядерную реакцию какого-нибудь другого, не интересующего нас типа. Поэтому для расчета числа происходящих реакций, подбирают такую площадку $\sigma \neq \sigma_r$, чтобы можно было мысленно поместить ее в центр ядра и свести задачу к предыдущей, т. е. считать, что всякий раз, когда первоначальная траектория первичной частицы пересекает эту площадку, реакция происходит, а когда не пересекает, реакция не происходит. Вот такая-то условная площадка и называется *эффективным сечением* ядра для данной реакции. Часто размер этой площадки называют просто *сечением данной ядерной*

реакции. В качестве единицы сечения обычно выбирается *барн*: $1 \text{ б} = 10^{-28} \text{ м}^2$, примерно равный квадрату радиуса ядра.

Следует иметь в виду, что в определенных условиях одни и те же частицы на ядрах одного изотопа могут вызывать ядерные реакции разных типов. Каждый тип реакции в таких условиях будет характеризоваться своим эффективным сечением, которое называется *парциальным сечением*. Сумма парциальных сечений всех возможных процессов, включая рассеяние, называется *полным эффективным сечением* взаимодействия частиц с ядром и обозначается символом σ_t .

Итак, эффективное сечение реакции лишь по названию и размерности напоминает геометрическое сечение ядра. Фактически же эффективное сечение — это условная величина, определяющая вероятность рассматриваемой ядерной реакции.

Эксперименты показывают, что образующиеся при ядерных реакциях частицы только в очень редких случаях вылетают равновероятно во всех направлениях. В большинстве случаев вероятность вылета вторичной частицы зависит от угла θ между направлениями движения первичной и вторичной частиц. На рис. 11.1 изображена схема взаимодействия части с мишенью.

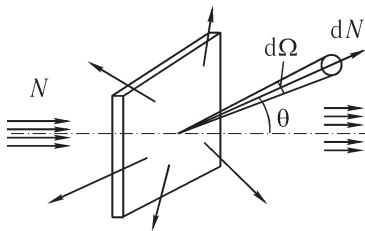


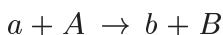
Рис. 11.1

Зависимость вероятности вылета вторичной частицы от угла θ называется *угловым распределением* вторичных частиц. Если частицы — бесспиновые или в начальном состоянии спины налетающей частицы и мишени ориентированы хаотично, то весь процесс обладает цилиндрической симметрией относительно оси, проходящей через мишень в направлении движения падающих частиц. Поэтому дифференциальное сечение $d\sigma/d\Omega$, определяющее вероятность рассеяния в область телесного угла $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ (φ — азимутальный угол), будет зависеть только от угла θ , и его можно записать в виде

$$\frac{d\sigma}{d\theta} = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\varphi = 2\pi \frac{d\sigma}{d\Omega}. \quad (11.7)$$

Законы сохранения в ядерных реакциях. Большое удаление атомных ядер друг от друга при их малых размерах позволяет считать систему из двух взаимодействующих ядерных частиц замкнутой (изолированной). В изолированной системе сохраняются полная энергия и полный импульс частиц.

Закон сохранения энергии для процесса



требует, чтобы сумма кинетических энергий T и энергий покоя E_0 частиц, вступающих в реакцию, равнялась такой же сумме для конечных частиц — продуктов реакции:

$$E_{01} + T_1 = E_{02} + T_2, \quad (11.8)$$

где

$$\begin{aligned} E_{01} &= M_A c^2 + m_a c^2; & T_1 &= T_A + T_a; \\ E_{02} &= M_B c^2 + m_b c^2; & T_2 &= T_B + T_b. \end{aligned} \quad (11.9)$$

В общем случае $E_{01} \neq E_{02}$. Разность $(E_{01} - E_{02})$ называется *энергией реакции* и обозначается буквой Q :

$$Q = E_{01} - E_{02} = T_2 - T_1, \quad (11.10)$$

т. е. энергия реакции равна разности кинетических энергий конечных и начальных частиц, что эквивалентно уменьшению энергии покоя частиц в результате реакции.

Если $Q > 0$, то соответствующая реакция сопровождается выделением кинетической энергии за счет уменьшения энергии покоя частиц и называется *экзоэнергетической*. Экзоэнергетическая реакция, как и упругое рассеяние, может идти при любой кинетической энергии налетающей частицы (если только эта энергия достаточна для преодоления с заметной вероятностью кулоновского барьера ядра в случае заряженной частицы).

Если $Q < 0$, то реакция сопровождается возрастанием энергии покоя за счет уменьшения кинетической энергии и называется *эндоэнергетической*. Часто реакции с $Q > 0$ и $Q < 0$ называют соответственно *экзотермическими* и *эндотермическими*.

Порогом реакции называется минимальная кинетическая энергия налетающей частицы (обычно она задается в лабораторной системе координат — л.с.к.), необходимая для рождения продуктов заданного канала реакции. Порог $T_{\text{пор}}$ всегда больше энергии реакции Q , поскольку в л.с.к. центр системы движется, а соответствующая этому движению кинетическая энергия бесполезна для протекания реакции. Необходимо, чтобы энергия относительного движения была не меньше Q . В системе центра инерции (с.ц.и.) при пороговой энергии образующиеся частицы неподвижны.

Пусть частица a массы m налетает на неподвижное ядро-мишень A массы M , и при их взаимодействии рождаются продукты реакции суммарной массы $\mathcal{M}$. Если p — импульс налетающей частицы, то полные энергии частиц a и A есть

$$E_a^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4, \quad E_A^2 = M^2 c^4, \quad (11.11)$$

и четырехмерный инвариант для нашей реакции будет иметь вид

$$(E_a + E_A)^2 - p^2 c^2 = \mathcal{M}^2 c^4. \quad (11.12)$$

Напомним, что величина четырехмерного инварианта замкнутой системы частиц остается неизменной при переходе из одной системы координат в другую. В равенстве (11.12) слева написано выражение инварианта до реакции в лабораторной системе координат, а справа — после реакции в системе центра масс. После подстановки выражений для E_a и E_A в (11.12) получаем

$$2E_a E_A + m^2 c^4 + M^2 c^4 = \mathcal{M}^2 c^4, \quad (11.13)$$

а так как кинетическая энергия налетающей частицы $T_a = E_a - m c^2$, то

$$2T_a M c^2 + (m + M)^2 c^4 = \mathcal{M}^2 c^4. \quad (11.14)$$

В результате

$$T_a^{\text{пор}} = \frac{\mathcal{M}^2 - (m + M)^2}{2M} c^2. \quad (11.15)$$

Поскольку $Q = (m + M - \mathcal{M})c^2$, то

$$T_a^{\text{пор}} = -Q \frac{\mathcal{M} + m + M}{2M}. \quad (11.16)$$

В нерелятивистском случае $\mathcal{M} \approx m + M$, и мы имеем

$$T_a^{\text{пор}} = |Q| \left(1 + \frac{m}{M}\right). \quad (11.17)$$

Кроме закона сохранения полной энергии, в ядерных реакциях выполняется еще целый ряд законов сохранения: законы сохранения электрического заряда и числа нуклонов, законы сохранения импульса и момента импульса, четности. Законы сохранения накладывают определенные ограничения (запреты) на протекание ядерных реакций и, следовательно, позволяют правильно записывать возможные реакции и получать важные сведения о продуктах реакции.

Качественные оценки сечений ядерных реакций. Когда налетающая частица a и ядро A приближаются друг к другу настолько, что оказываются в пределах радиуса действия ядерных сил, начинается ядерная реакция. Вместе с тем ядерные превращения прекращаются, если продукты реакции удаляются друг от друга на расстояние, превышающее радиус действия ядерных сил. Во время взаимодействия образуется составная система, свойства которой имеют решающее значение для хода реакции. Н. Бор впервые предложил рассматривать ядерную реакцию как процесс, состоящий из двух стадий: образования составной системы C (составного ядра) и ее распада на продукты реакции (рис. 11.2). Во многих случаях обе стадии могут рассматриваться как независимые процессы в том смысле, что способ распада составной системы зависит только от ее энергии,

момента импульса и четности и не зависит от способа ее образования. Реально это предположение выполняется для средних и тяжелых ядер ($A > 10$) и энергии налетающей частицы, меньшей примерно 30 МэВ. Внесенная частицей энергия распределяется между всеми нуклонами ядра, происходят ее многочисленные перераспределения энергии, и поэтому проходит относительно большое время, прежде чем энергия сконцентрируется на одной или нескольких частицах настолько, что они смогут покинуть составную систему.

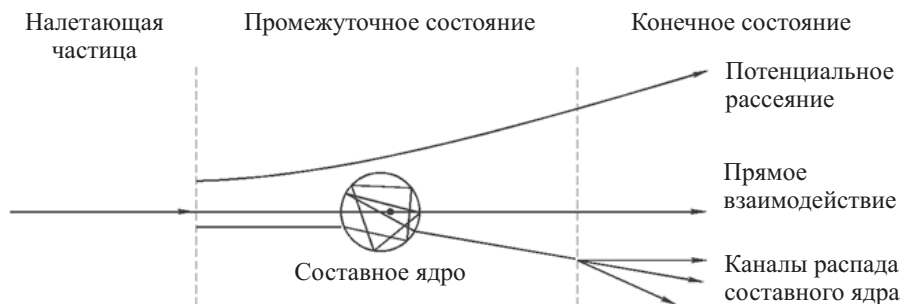


Рис. 11.2

Подчеркнем, что при высоких энергиях падающая частица с большой вероятностью взаимодействует с отдельными нуклонами ядра-мишени. В этом случае концепция составного ядра неоправдана, и мы имеем дело с так называемыми прямыми реакциями, когда время взаимодействия налетающей частицы с ядром порядка ядерного — 10^{-23} с. Характерная черта прямых реакций — резкая анизотропия вперед вторичных частиц, которым передается импульс бомбардирующей частицы. Прямые реакции могут происходить и при небольших энергиях, однако вероятность их очень мала.

Итак, согласно предположению Бора, сечение ядерной реакции $A(a, b)B$ можно записать в виде

$$\sigma_{ab} = \sigma_c(a)P_c(b), \quad (11.18)$$

где $\sigma_c(a)$ — сечение образования составной системы частицей a , падающей на ядро-мишень A , а $P_c(b)$ — вероятность распада образовавшегося составного ядра C с испусканием частицы b и образованием конечного ядра B .

Очевидно, что если суммирование проводится по всем возможным каналам распада, то, естественно, $\sum_b P_c(b) = 1$. Для простоты пренебрежем зависимостью свойств системы от момента импульса и четности составного ядра. Последнее несущественно для качественного рассмотрения вопроса. Ряд качественных выводов о сечении $\sigma_c(a)$ образования составного ядра

можно сделать сразу. В общем случае величина $\sigma_c(a)$ будет значительно больше для нейтронов, чем для протонов или других заряженных частиц, так как последние должны проникнуть сквозь кулоновский барьер. Это же касается и вероятностей распада. Если реакция с испусканием нейтрона является энергетически возможной, то она, как правило, оказывается наиболее предпочтительной по сравнению с любой другой реакцией. Наше качественное рассмотрение основывается на трех общих предположениях относительно структуры ядра.

1. Ядро имеет строго определенную сферическую поверхность радиуса R . Ядерные силы между частицей a и ядром не действуют до тех пор, пока расстояние частицы a от центра ядра превосходит R .

2. После проникновения через ядерную поверхность частица движется со средней кинетической энергией T , которая заметно больше ее энергии E вне ядра (фактически $T \approx 25$ МэВ), эта энергия определяется глубиной ядерного потенциала.

3. Внутри ядра происходит интенсивный обмен энергией между нуклонами и частицей a . В области больших энергий, где $\lambda \ll R$, можно грубо считать, что ядро-мишень ведет себя подобно абсолютно черному телу, и сечение реакции совпадает с «площадью мишени»:

$$\sigma_c(a) = \pi R^2. \quad (11.19)$$

В области меньших энергий поправки к этому классическому выражению можно описать с помощью двух типичных для волновой механики явлений:

1. Положение частицы является неопределенным в пределах длины волны $\lambda = \hbar/\sqrt{2mE}$, что можно учесть, заменив R на $(R + \lambda)$.

2. Для сильно взаимодействующей частицы при прохождении через границу ядра происходит резкий скачок потенциала, вызванный попаданием частицы в область действия больших сил ядерного притяжения. Этот скачок приводит к частичному отражению падающей волны от поверхности ядра. Для оценки коэффициента прохождения можно воспользоваться известным нам результатом (см. § 4.3) об отражении волны от прямоугольной потенциальной ступеньки. Пусть нейтральная частица с энергией $E > 0$ подлетает к прямоугольной яме глубиной U_0 . В таком случае, как известно, коэффициент прохождения D равен

$$D = \frac{4kK}{(k+K)^2}, \text{ где } k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad K = \frac{\sqrt{2m(E+U_0)}}{\hbar}. \quad (11.20)$$

В результате учета этих эффектов получаем

$$\sigma_c(a) \approx \pi (R + \lambda)^2 \frac{4kK}{(k+K)^2}. \quad (11.21)$$

При малых энергиях, когда $E \ll U_0$, т. е. $k \ll K$ и $\lambda = \hbar/\sqrt{2mE} \gg R$, мы имеем

$$\sigma_C \approx 4\pi\lambda^2\sqrt{\frac{E}{U_0}}. \quad (11.22)$$

Так как $\lambda^2 = \hbar^2/(2mE)$ и $E = mv^2/2$, то $\sigma_C \approx 2\pi\hbar^2/(m\sqrt{EU_0})$, т. е. σ_C обратно пропорционально скорости частицы. Это хорошо известный закон $1/v$ для нейтронов (закон Бете), который имеет простую качественную интерпретацию: вероятность взаимодействия частицы с ядром, и значит, сечение реакции, пропорционально времени их взаимодействия, а оно примерно равно частному от деления области взаимодействия ($\sim 2R$) на скорость частицы.

В случае заряженных частиц для сечения легко получить аналогичное приближенное выражение, однако лишь при энергиях, превосходящих высоту кулоновского барьера. Рассмотрим частицу с массой m , энергией E_0 и зарядом ze , налетающую на ядро радиуса R с прицельным параметром b (рис. 11.3).

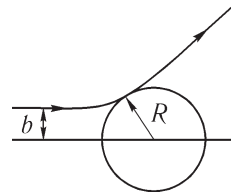


Рис. 11.3

Если траектория частицы такова, что она касается ядра, а ее кинетическая энергия при этом равна E_K , то по закону сохранения энергии и момента импульса

$$E_0 - \frac{zZe^2}{R} = E_K; \quad b\sqrt{2mE_0} = R\sqrt{2mE_K}. \quad (11.23)$$

Откуда

$$b = R\sqrt{\frac{E_K}{E_0}} = R\sqrt{1 - \frac{zZe^2}{RE_0}}. \quad (11.24)$$

Мы получили максимальное значение прицельного параметра, при котором частица еще попадает в ядро. Соответственно, сечение реакции равно

$$\sigma = \pi R^2 \left(1 - \frac{zZe^2}{RE_0} \right). \quad (11.25)$$

Реакции под действием нейтронов, протонов, α -частиц во многом схожи, поскольку механизм этих реакций одинаков — через составное ядро. Различие в основном обусловлено разницей зарядов частиц, которые сказываются на проницаемости кулоновского барьера. Есть лишь несколько сильно экзотермических реакций типа $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$, в которых α -частица уносит энергию 1,77 МэВ. Кулоновский барьер не препятствует ее испусканию, поскольку для данного случая его высота заметно меньше кинетической энергии, уносимой α -частицей.

Таким образом, на основе проведенных оценок, мы можем описать качественное поведение сечений нерезонансных ядерных реакций вблизи порога. Поведение сечений вблизи порога изображено на рис. 11.4, где 1 — экзоэнергетическая реакция под действием нейтральных частиц (типа (n, γ) , закон $1/v$);

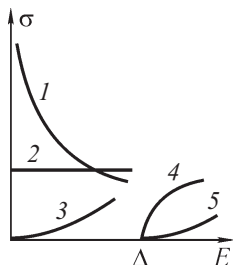


Рис. 11.4

2 — упругое рассеяние нейтронов; 3 — экзоэнергетическая реакция под действием заряженных частиц (типа (p, α) , экспоненциальная кривая); 4 — эндоэнергетическая реакция с испусканием нейтрона; Δ — порог реакции (типа (α, n) , пропорциональна $\sqrt{E - \Delta}$); 5 — эндоэнергетическая реакция типа (α, p) с испусканием заряженной частицы (экспоненциальная кривая).

До сих пор мы рассматривали механизм ядерной реакции, проходящей через составное ядро, без учета его дискретных уровней. Однако образующееся на промежуточной стадии ядерной реакции составное ядро обладает рядом квазистационарных состояний, и конечное время их жизни обусловлено возможностью распада ядра на частицу (или группу частиц) и конечное ядро. Обратная величина времени жизни s -го уровня соответствует вероятности испускания в единицу времени γ -кванта или частицы. Ее выражение в энергетических единицах (полученное умножением на $\hbar$) есть:

$$\Gamma^s = \frac{\hbar}{\tau_s} \quad (11.26)$$

называется *шириной уровня*. Связь ширины уровня с его временем жизни следует из соотношения неопределенностей (для энергии и времени $\Delta E \cdot \Delta t \sim \hbar$). Если возможны различные каналы распада, то полная вероятность испускания будет суммой парциальных вероятностей, а следовательно, и ширин

$$\Gamma^s = \sum_{\alpha} \Gamma_{\alpha}^s. \quad (11.27)$$

Пока энергия возбуждения ядра ниже энергии связи входящих в него частиц, переход ядра в основное состояние происходит путем испускания γ -квантов; таковы реакции (n, γ) , (p, γ) , неупругое рассеяние γ -квантов (γ, γ') и т. п. Но в силу того, что электромагнитное взаимодействие значительно слабее ядерного, при энергии выше порога, ширина канала реакций с вылетом частиц оказывается намного большей, чем радиационная ширина, т. е. парциальная ширина, соответствующая вылету γ -кванта. Конечно, для заряженных частиц вероятность вылета меньше, чем для нейтронов, так как их вылету из ядра препятствует кулоновский барьер. На рис. 11.5 приведена в качестве приме-

ра ширина уровней, отвечающая вылету нейтронов, протонов и γ -квантов для ядер Cu, Sn и Zr, облучаемых тормозным излучением электронов различной энергии, равной границе излучения $E_{\max}$.

Учет существования квазистационарных состояний составного ядра приводит к выводу о резонансном характере сечений реакций, протекающих с его образованием. В самом деле, если энергия частицы в системе центра инерции близка к энергии одного из уровней составного ядра, то вероятность образования последнего становится особенно большой, и сечения ядерных реакций резко возрастают, образуя резонансные максимумы. Сечение реакции при этом определяется формулой, которую предложили американские физики Г. Брейт (1890–1971) и Ю. Вигнер (1902–1995) — см. ниже.

Рассмотрим жестко закрепленное возбужденное ядро в начале координат. Пусть это ядро переходит в основное состояние, излучая γ -квант (γ -излучение рассматривается нами для конкретности, те же рассуждения могут быть проведены и для других частиц). Напряженность электромагнитного поля, излучаемого ядром при переходе в основное состояние (это происходит из-за изменения конфигурации протонов, т. е. их пространственного расположения) в момент времени t и в точке r , имеет временную зависимость

$$A(t) = A_0 \begin{cases} 0 & \text{при } t < 0; \\ \exp\left(ikr - i\omega_0 t - \frac{\alpha t}{2}\right), & \text{при } t \geq 0, \end{cases} \quad (11.28)$$

где $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$ ($|\mathbf{k}| = \omega/c$) — волновой вектор; $\omega_0 = (E_n - E_0)/\hbar$ — частота, соответствующая энергии γ -перехода; α — постоянная затухания.

Предположение об экспоненциальном характере распада возбужденного состояния, содержащееся в (11.28), вполне естественно. Квадрат амплитуды поля есть вероятность обнаружения фотона, а это означает, что вероятность распада ядра пропорциональна $\exp(-\alpha t)$. Иными словами, как при любом радиоактивном распаде, мы предполагаем, что число распадающихся в единицу времени ядер пропорционально числу возбужденных ядер, т. е. $dN/dt = -\alpha N$.

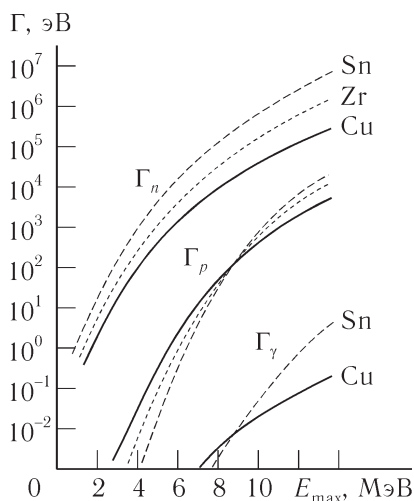


Рис. 11.5

Найдем частотный спектр $A(\omega)$ испускаемого излучения. Для этого, согласно формуле Фурье, проинтегрируем временную зависимость $A(t)$ по времени:

$$\begin{aligned} A(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} A(t) e^{i\omega t} dt = \frac{A_0}{2\pi} \int_0^{\infty} \exp \left[-i(\omega_0 - \omega)t - \frac{\alpha t}{2} \right] dt = \\ &= \frac{A_0}{2\pi} \frac{1}{\alpha/2 - i(\omega - \omega_0)}. \end{aligned} \quad (11.29)$$

Таким образом, спектральная интенсивность излучения $I(\omega)$ равна

$$I(\omega) = |A(\omega)|^2 = \left(\frac{A_0}{2\pi} \right)^2 \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \alpha^2/4}. \quad (11.30)$$

Максимальная интенсивность излучения (обозначим ее через I_0) соответствует частоте ω_0 и равна $(A_0/\pi\alpha)^2$. В этих обозначениях формула (11.13) принимает вид

$$I = I_0 \frac{(\alpha/2)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \alpha^2/4}. \quad (11.31)$$

Частотный спектр излучения при экспоненциальном законе распада возбужденного состояния имеет так называемую лоренцевскую зависимость с центром в ω_0 и шириной на половине высоты α .

Очевидно, что процесс, обратный испусканию, — резонансное поглощение — имеет ту же частотную зависимость. Следовательно, эффективное сечение резонансного поглощения $\sigma(\omega)$ имеет вид

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 \frac{(\alpha/2)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \alpha^2/4}, \quad (11.32)$$

где $\sigma_0 = \sigma(\omega_0)$ — максимальное эффективное сечение поглощения, определяемое физикой процесса. Выражение (11.32) называется в ядерной физике *формулой Брейта-Вигнера*, и для бесспиновых частиц, вступающих в реакцию с нулевым моментом относительного движения, имеет вид

$$\sigma_{ab} = \pi \lambda_a^2 \frac{\Gamma_a \Gamma_b}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2/4}, \quad (11.33)$$

где Γ_a — ширина распада составного ядра по входному каналу (упругое рассеяние, т. е. реакция типа $A(a, a)A$); Γ_b — по выходному; Γ — полная ширина уровня; λ_a — длина волны бомбардирующей частицы. В качестве σ_0 в формуле (11.32) взято значение $\pi \lambda^2$, что справедливо для медленных частиц с $\lambda \gg R$, в частности, для медленных нейтронов.

При резонансе ($E = E_0$) сечения упругого σ_{aa} (поглощается и испускается одна и та же частица a) и неупругого σ_{ab} (поглощается частица a , вылетает частица b) рассеяния равны

$$\sigma_{aa} = 4\pi\lambda_a^2 \left(\frac{\Gamma_a}{\Gamma}\right)^2, \quad \sigma_{ab} = \frac{4\pi\lambda_a^2 \Gamma_a \Gamma_b}{\Gamma^2}. \quad (11.34)$$

При наличии только упругого канала сечение рассеяния равно

$$\sigma_{aa} \equiv \sigma_{aa,\max} = 4\pi\lambda_a^2. \quad (11.35)$$

В отличие от упругого, чисто неупругое рассеяние невозможно, всегда имеется конечная вероятность и упругого процесса. Максимальное значение сечения неупругого рассеяния соответствует условию $\Gamma_a = \Gamma_b = \Gamma/2$, и оно равно

$$\sigma_{ab} \equiv \sigma_{ab,\max} = \pi\lambda_a^2. \quad (11.36)$$

Этот результат аналогичен результату известной из оптики задачи о дифракции на черном шаре.

Таким образом, сечения упругого и неупругого процессов ограничены значениями, определяемыми соотношениями (11.35) и (11.36). Кроме того, существует ограничение и для полного сечения σ_t :

$$\sigma_t \leq 4\pi\lambda_a^2. \quad (11.37)$$

Наиболее ярко резонансный характер сечений ядерных реакций проявляется в реакциях с нейтронами. Нейтронная физика является одной из самых обширных областей ядерной физики. Во многом этому способствовало развитие ядерной энергетики, поскольку ядерные реакторы являются мощным источником нейтронов. Кроме того, в мире построено сейчас много реакторов, предназначенных специально для исследовательских работ с помощью нейтронов.

Сечение различных нейтронно-ядерных реакций сильно зависит от энергии нейтронов, и для каждой энергетической области характерны определенные типы реакций. Нейтроны по своей энергии разделяются на две большие группы — *медленные* (от 0 до 1000 эВ) и *быстрые* (выше 100 кэВ). В области медленных нейтронов делается еще подклассификация на холодные (с энергиями меньше 0,025 эВ, т. е. средней кинетической энергией, соответствующей комнатной температуре), тепловые (с энергиями примерно до 0,5 эВ), резонансные (лежащие в области от 0,5 до 10 кэВ, где у полных нейтронных сечений наблюдается целый ряд резонансов). Нейтроны с энергиями от 10 до 100 кэВ носят название *промежуточных*.

Энергия медленных нейтронов очень мала по сравнению с характерными энергиями в ядерной физике: как правило она меньше энергии первого возбужденного состояния ядра, и поэтому

для медленных нейтронов возможны только упругое рассеяние и экзотермические реакции. Среди последних наибольшее значение имеет радиационный захват (n, γ) . Масса конечного ядра и сумма масс ядра-мишени и нейтрона различаются примерно на 8 МэВ. Эта разница в сумме с кинетической энергией налетающего нейтрона переходит в энергию возбуждения ядра, а затем в энергию вторичного γ -излучения, за исключением малой доли,

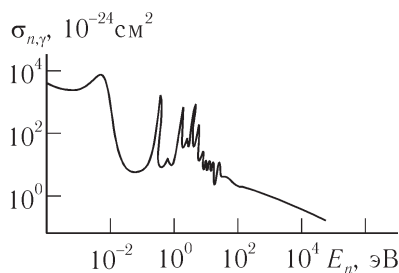


Рис. 11.6

уносимой ядром отдачи. На рис. 11.6 изображена энергетическая зависимость сечения реакции радиационного захвата нейтрона ядром Cd.

За счет $(1/v)$ -зависимости для тепловых нейтронов сечение достигает десятка тысяч барн, область 1–10 кэВ является резонансной. По мере увеличения энергии нейтронов сечение радиационного захвата падает, может быть возбуждено все больше и больше состояний и тем самым увеличивается число «открытых каналов» реакции. Начиная примерно с 1 МэВ, сечение неупругого рассеяния (n, n') быстро возрастает с энергией. Реакции с образованием заряженных частиц типа (n, p) , (n, α) идут при энергии нейтронов выше 0,5 МэВ, так как заряженной частице нужно преодолеть кулоновский барьер.

11.2. Ядерные реакторы

При рассмотрении процесса деления тяжелых ядер в предыдущем параграфе было показано, что этот процесс сопровождается выделением большой энергии, порядка 200 МэВ в одном акте, что лежит в основе современной ядерной энергетики. Чтобы выяснить причины привлекательности использования ядерной энергии, подсчитаем, какое количество ^{235}U необходимо для получения за одни сутки 1 МВт тепловой энергии. Так как при одном акте выделяется около $3 \cdot 10^{-11}$ Вт, то всего необходимо $N_f = 8,6 \cdot 10^4 \cdot 10^6 / 3 \cdot 10^{-11} \approx 3 \cdot 10^{21}$ актов деления, что соответствует $AN_f/N_A = 1,1$ грамм (N_A — число Авогадро). Для сравнения укажем, что при сгорании 1,1 г высококачественного угля получается лишь $4 \cdot 10^{-7}$ МВт, т. е. ядерное горючее примерно в миллион раз более эффективно. Конечно, нельзя не отметить более сложную техническую сторону использования ядерной энергии.

К началу 1995 г. во всем мире эксплуатировалось 432 энергетических реактора общей электрической мощностью 340347 МВт, а в 15 странах строилось еще 48 реакторов на

мощность 38876 МВт. В отдельных странах обеспеченность электроэнергией за счет АЭС достигла очень больших масштабов. Так, в Бельгии на АЭС вырабатывалось 56 % всей электроэнергии, в Швеции — 51 %, во Франции — 75 %, на Тайване — около 44 %, в Южной Корее — 56 %, в Японии — более 30 %, в США — 22 %. По мощности всех АЭС первое место принадлежит США — 98784 МВт, на втором месте Франция — 58493 МВт. В России работало 30 реакторов общей мощностью 19483 МВт, что составляет 11,4 % суммарно производимой электроэнергии.

Обычно процесс деления ядер вызывается нейтронами, и при этом в свою очередь возникают новые нейтроны. Отсюда появляется возможность осуществления самоподдерживающегося процесса из следующих друг за другом актов деления:

нейтрон $\rightarrow$ деление $\rightarrow$ нейтрон $\rightarrow$ деление $\rightarrow$...,

и поскольку число нейтронов при каждом акте деления $\nu > 1$, то данный процесс может идти даже в нарастающем темпе, т. е. с вовлечением в реакцию все большего числа ядер. Такие самоподдерживающиеся процессы принято называть *цепными реакциями*.

Как отмечалось при обсуждении капельной модели ядра, энергия связи нейтронов больше в ядрах с четным числом нейтронов N , чем в ядрах с нечетным N (эффект спаривания). Поэтому когда нейтрон попадает в ядро с нечетным N и, следовательно, образуется ядро с четным N , то возбуждение ядра оказывается относительно большим, и ядро может разделиться. Попадание же нейтрона в ядро с четным N приводит к образованию ядра с нечетным N , энергия возбуждения оказывается гораздо меньше (примерно на 1 МэВ), и ее может не хватить для деления. Именно так и обстоит дело с изотопами тяжелых элементов: такие ядра, как ^{235}U и ^{239}Pu , делятся под действием медленных нейтронов, а ядра ^{232}Th , ^{234}U , ^{236}U , ^{238}U , ^{240}Pu — нет.

При попадании в ядро быстрого нейтрона к энергии связи добавляется его кинетическая энергия, энергия возбуждения оказывается больше, и поэтому под действием быстрых нейтронов (с энергией в несколько МэВ) могут делиться даже тяжелые ядра, содержащие четное число нейтронов.

Естественный уран в основном состоит из изотопа ^{238}U , и лишь 0,7 % приходится на долю ^{235}U — именно того изотопа, который легко делится нейтронами. Попадая в ядро ^{238}U , нейтрон захватывается этим ядром и сам выбывает из игры. А так как в естественном уране почти все нейтроны попадают в ядра

^{238}U , то случаи деления будут происходить крайне редко. Таким образом, цепная реакция в естественном U невозможна.

Как отмечалось в § 4.10, при делении возникают быстрые нейтроны, с энергией порядка одного миллиона электронвольт. Если такие нейтроны замедлить, то их способность вызывать деление ^{235}U возрастает («работает» закон Бете $1/v$), тогда как вероятность захвата медленных нейтронов ядрами ^{238}U остается относительно небольшой. Поэтому если поместить небольшие блоки урана в вещество, способное эффективно замедлять нейтроны, то цепная реакция может начаться и в естественном уране. Первый в мире ядерный реактор, запущенный в США в 1942 г. под руководством Э. Ферми, работал именно по этой схеме — обычный уран в графите.

В качестве замедлителя нейтронов обычно используют воду либо графит — вещества с малой атомной массой, поскольку чем легче ядро, с которым сталкивается нейтрон, тем эффективнее происходит замедление. Действительно, рассмотрим процесс упругого лобового столкновения частицы массы m , летящей со скоростью v_0 , с неподвижной частицей массы M (при этом происходит максимальная передача энергии). Пусть скорость покоившейся частицы после соударения V , а налетающая частица движется в обратном направлении со скоростью v_1 . По законам сохранения энергии и импульса

$$\begin{aligned} mv_0 &= MV - mv_1; \\ mv_0^2 &= MV^2 + mv_1^2. \end{aligned} \quad (11.38)$$

Откуда следует

$$\begin{aligned} v_0 + v_1 &= \frac{M}{m} V; \\ v_0^2 - v_1^2 &= \frac{M}{m} V^2, \end{aligned} \quad (11.39)$$

или

$$\begin{aligned} v_0 + v_1 &= \frac{M}{m} V; \quad 2v_1 = \left(\frac{M}{m} - 1\right) V; \\ v_0 - v_1 &= V; \quad 2v_0 = \left(1 + \frac{M}{m}\right) V. \end{aligned} \quad (11.40)$$

Окончательно получаем, что

$$\left(\frac{v_0}{v_1}\right)^2 = \frac{E_0}{E_1} = \left(\frac{M+m}{M-m}\right)^2. \quad (11.41)$$

Отсюда сразу видно, что максимальная передача энергии нейтроном будет при его столкновении с протоном, т. е. наиболее эффективными являются водородосодержащие замедлители; в них, как показывают расчеты, для замедления нейтрона с начальной энергией 2 МэВ до тепловой скорости, соответствующей энергии 0,025 эВ, требуется всего 18 столкновений.

Хотя водород является наиболее эффективным замедлителем, однако протоны не только замедляют нейтроны, но и поглощают их, превращаясь в дейтроны. Таким образом водород не всегда пригоден в качестве замедляющей среды в ядерном реакторе. Хорошо замедляют и почти не поглощают нейтроны ядра дейтерия. Ядра кислорода также плохо поглощают нейтроны, и в этом смысле наличие их в воде не мешает процессу размножения. Поэтому отличным замедлителем является тяжелая вода D_2O , состоящая из двух атомов дейтерия и одного атома кислорода. Тяжелая вода в свободном виде не встречается, а входит в состав обычной воды и составляет 0,016% всей воды мирового океана. Выделение тяжелой воды из обычной требует значительных энергетических затрат.

Хорошим замедлителем является очень чистый графит. Его легче очистить от примесей, поглощающих нейтроны, чем выделить тяжелую воду из обычной. Как указывалось выше, именно графит использовался в первом ядерном реакторе, построенном под руководством Э. Ферми.

Более эффективно использовать в реакторе не естественный уран, а обогащенный изотопом ^{235}U , что и делается в современных реакторах, хотя технически это достаточно трудоемкая задача. При большом обогащении предъявляется меньше требований к количеству и качеству замедлителя, поэтому в данном случае как замедлитель может быть использована дистиллированная, хорошо очищенная от примесей вода.

Для поддержания цепной реакции обязательно каждый нейтрон, получающийся при делении, должен вызывать вторичное деление. Минимальное условие состоит лишь в том, чтобы в среднем при делении ядра производился по крайней мере один нейтрон, вызывающий деление следующего ядра. Среднее время между двумя последовательными актами деления называют временем жизни одного поколения нейтронов. Минимальное условие возникновения цепной реакции удобно выразить, введя в рассмотрение *коэффициент размножения k* или *коэффициент воспроизводства* системы, определяемый как отношение числа нейтронов какого-либо одного поколения к числу тепловых нейтронов в предшествующем поколении. Если в конкретной установке $k = 1$, то реактор работает в стационарном режиме, при $k < 1$ режим работы подкритический, при $k > 1$ — надкритический. Как мы увидим дальше, даже при небольшой надкритичности время размножения нейтронов столь мало, что практически выделяемая мощность растет мгновенно. Это может привести к сильному перегреву и даже плавлению реактора. Поэтому с первого взгляда кажется, что удержание реактора в стационарном режиме нереально.

Однако реально управление реактором становится возможным благодаря наличию при делении небольшого числа запаздывающих нейтронов (на время от десятых долей секунды до десятков секунд, среднее время запаздывания составляет примерно 12 с). Откуда же появляются запаздывающие нейтроны?

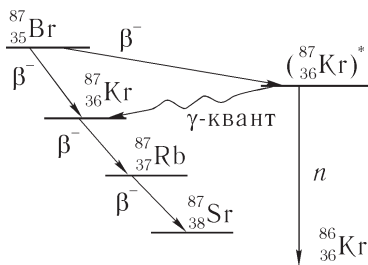


Рис. 11.7

В качестве примера рассмотрим радиоактивный бром, образующийся в одном из возможных вариантов деления. На рис. 11.7 показана схема его распада, в конце которой находятся стабильные изотопы $^{87}_{38}\text{Sr}$ и $^{86}_{36}\text{Kr}$.

Интересна особенность этой цепочки: криптон может освобождаться от лишнего нейтрона либо за счет β^- -распада, либо (если он образовался в возбужденном состоянии) за счет прямого испускания нейтрона. Такие нейтроны появляются через 56 с после деления (это время жизни Br относительно β^- -перехода в возбужденное состояние Kr*), хотя сам Kr* испускает нейтроны практически мгновенно. Они и называются *запаздывающими*.

Рассмотрим роль запаздывающих нейтронов в кинетике цепной реакции. Если среднее время жизни одного поколения нейтронов равно T , то за единицу времени число нейтронов N изменится в $(k - 1)/T$ раз, т. е.

$$\frac{dN}{dt} = \frac{k - 1}{T} N \quad (11.42)$$

или

$$N = N_0 \exp \frac{t}{\tau_0}, \quad (11.43)$$

где N_0 — начальное число нейтронов, а характерное время

$$\tau_0 = \frac{T}{k - 1}, \quad (11.44)$$

называется *периодом реактора*.

Для мгновенных нейтронов время жизни одного поколения $T_0 \approx 10^{-5}$ с. Если предположить, что $k - 1 = 10^{-4}$, то число нейтронов возрастает в 100 раз за 0,46 с, а значит и энерговыделение возрастет за это время во столько же раз. Посмотрим, как изменит эти числа учет запаздывающих нейтронов, доля которых составляет $\beta \approx 5 \cdot 10^{-3}$ (т. е. количество мгновенных нейтронов на одно деление составляет $(1 - \beta)\nu$, остальные $\beta\nu$ являются запаздывающими).

После распада осколков запаздывающие нейтроны ведут себя точно так же, как и мгновенные, поэтому их эффективное вре-

мя жизни T_3 складывается из времени запаздывания (времени β -распада) T_β и времени жизни мгновенных нейтронов T_0 :

$$T_3 = T_\beta + T_0. \quad (11.45)$$

Среднее время жизни поколения всех нейтронов T равно среднеарифметическому от жизни $(1 - \beta)\nu$ мгновенных и $\beta\nu$ запаздывающих:

$$T = \frac{(1 - \beta)\nu T_0 + \beta\nu T_3}{\nu} \approx T_0 + \beta T_3. \quad (11.46)$$

Практически всегда $\beta T_3 \gg T_0$, и поэтому сразу видно, что период реактора определяется средним временем запаздывания нейтронов. При том же значении k за время 0,46 с энерговыделение увеличится лишь на 0,1%. Следовательно, наличие запаздывающих нейтронов решающим образом упрощает проблему регулирования скорости протекания цепной реакции.

Рассмотрим устройство наиболее распространенных реакторов на тепловых нейтронах (рис. 11.8).

В центральной части расположена размножающая система 1, называемая *активной зоной*. Она собрана из замедлителя (вода или графит) с каналами, в часть из которых вставлены тепловыделяющие элементы (твэлы) из урана, урансодержащих веществ или других веществ с делящимися изотопами, а в другие — управляющие стержни, сделанные из хороших поглотителей нейтронов (борсодержащих веществ, кадмия). Для уменьшения утечки нейтронов активная зона окружена бетонной защитой 2, отражателем 3. Он возвращает большинство вылетающих нейтронов обратно в активную зону и тем самым увеличивает число нейтронов, участвующих в цепной реакции.

Количество нейтронов, поглощаемых в управляющих стержнях 4, зависит от глубины их погружения в реактор. Изменяя глубину погружения, можно оказывать влияние на ход цепной реакции в активной зоне. В реакторе всегда имеются специальные аварийные стержни, которые во время пуска и работы в рабочем режиме находятся вне реактора. Для прекращения цепного процесса в реактор сбрасываются все управляющие и аварийные стержни. Отвод тепла от реактора осуществляется специальной системой охлаждения, обычно теплоносителем является вода. Для вывода нейтронов и их использования в физических экспериментах и для других целей используется канал 5.

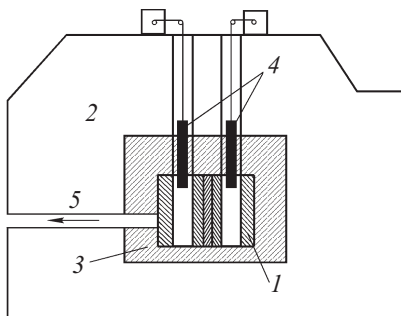
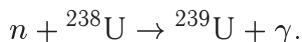


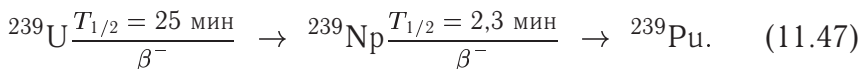
Рис. 11.8

У действующего реактора коэффициент размножения всегда больше 1. Избыток ($k - 1$) необходим для того, чтобы в процессе работы компенсировать выгорание ядерного топлива, в том числе и убыль делящихся изотопов за счет поглощения нейтронов, непроизводительный захват нейтронов в образовавшихся осколках деления, а также для вывода реактора на номинальную мощность.

Существуют и реакторы на быстрых нейтронах, в которых не производится замедление нейтронов. Поэтому в качестве охлаждающего вещества (теплоносителя) здесь используется жидкий натрий. Основное преимущество такого реактора состоит в том, что в нем может одновременно не только сжигаться, но и производиться ядерное топливо. Рассмотрим, например, активную зону реактора, у которого изотоп ^{239}Pu является топливом, а кроме того, в зоне имеется изотоп урана ^{238}U . При делении ^{239}Pu возникает в среднем 2,9 нейтронов. Один из этих быстрых нейтронов может вызвать деление другого ядра ^{239}Pu , а один — захватиться ядром ^{238}U и привести к реакции



Образующийся изотоп урана ^{239}U нестабилен и путем β -распада превращается в нептуний, а тот, в свою очередь, в плутоний



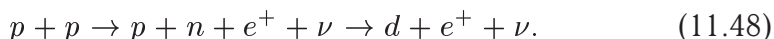
Таким образом, расход ^{238}U сопровождается образованием нового ядерного горючего, причем для дальнейшего использования плутоний может быть отделен от урана чисто химическим способом, что немаловажно. Такие реакторы называются *реакторами-размножителями* или *бридерами*. Вырабатывая энергию, реактор-размножитель может производить даже больше ядерного горючего, чем потребляет. Оценки показывают, что количество ядерного топлива в бридерах может удваиваться за 7–10 лет. Реально в настоящее время исследовательские работы в этом направлении только проводятся.

11.3. Термоядерный синтез

Мы уже отмечали, что как в легких, так и в тяжелых ядрах энергия связи нуклона меньше, чем в ядрах с промежуточными массовыми числами. Следовательно, соединение нескольких легких ядер в одно более тяжелое должно также приводить к освобождению энергии. Это открывает еще один путь к использованию ядерной энергии, который называется *термоядерным синтезом*. Реакции синтеза ядер называются термоядерными,

поскольку они могут осуществляться только при очень высоких температурах.

Так, например, образование простейшего сложного ядра — дейтрона — возможно при столкновении двух протонов с последующим преобразованием одного из них в нейтрон, т. е. реакции типа



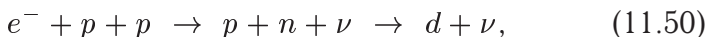
Такая реакция осуществляется лишь в том случае, если два протона окажутся на расстоянии порядка 10^{-14} м (где действуют ядерные силы) в течение времени, достаточного для осуществления перехода



Сближению протонов препятствует кулоновское отталкивание, и для его преодоления необходимо, чтобы протоны сталкивались с относительной энергией, превышающей 10^5 эВ.

Время, в течение которого два быстрых сталкивающихся протона будут находиться на расстоянии 10^{-14} м равно примерно 10^{-20} с, а для реакции (11.49) требуется в среднем не менее 10^3 с. Поэтому в лабораторных условиях реакция (11.48) не осуществляется. Она возможна только в недрах звезд, имеющих достаточное число протонов при высокой температуре. В звезде при температурах около 10^7 К средняя энергия теплового движения протонов порядка 10^3 эВ. Следовательно, имеется много протонов с энергией, превышающей 10^5 эВ. Протоны сталкиваются многократно, и за время существования звезды ($\sim 10^{10}$ лет) такие столкновения могут заканчиваться превращением (11.49).

Звездное вещество представляет собой плазму, состоящую из электронов, протонов и ядер некоторых других элементов. Поэтому в звезде возможна также реакция типа



при которой одновременно сталкиваются два протона и электрон. Электрон захватывается протоном с испусканием нейтрино, а образующийся нейтрон соединяется затем со вторым протоном. Однако и эта реакция исключительно маловероятна и в лабораторных условиях не осуществима.

Реально в лабораторных условиях на Земле можно осуществить реакцию синтеза ядер дейтерия — дейтронов, которая с равной вероятностью может проходить по двум каналам



В результате ядерных реакций (11.51) и (11.52) выделяется соответственно около 4 и 3,3 МэВ энергии. При столкновении быстрого дейтрона с тритоном (ядром трития ${}^3\text{H}$), образующимся

в процессе (11.51), происходит реакция



с выделением 17,6 МэВ энергии.

Число реакций синтеза зависит от величины сечения реакции. Сечение термоядерной реакции очень мало — порядка десяти миллибарн. Следует сразу отметить, что при температуре, необходимой для инициирования реакции синтеза, энергия частиц намного превышает энергию ионизации водорода, поэтому вещество оказывается полностью ионизованным, т. е. плазмой. Если ядра в плазме с плотностью n_0 имеют скорость v , то на цилиндр с площадью основания 1 см^2 и высотой 1 см , в центре которого расположено ядро трития, в единицу времени падает $n_0 v/2$ ядер дейтерия (при этом считается, что плотности дейтерия и трития в плазме одинаковы и равны $n_0/2$). Поэтому число реакций, происходящих в единицу времени, равно $n_0 \sigma v/2$, а время протекания одной реакции $t = (n_0 \sigma v/2)^{-1}$.

Зависимости сечений реакций $d + t$ и $d + d$ от температуры приведены на рис. 11.9. Скорости реакций достаточно быстро растут при увеличении температуры до значения 10 кэВ, что соответствует примерно 10^8 К . При дальнейшем росте температуры рост скоростей замедляется.

Число происходящих реакций N_c тем больше, чем больше время существования плазмы t_c по сравнению с временем протекания реакции t_p . Учитывая, что $t_p \propto n_p^{-1}$, получаем

$$N_c \propto \frac{t_c}{t_p} \propto n_p t_c. \quad (11.54)$$

Таким образом, количество выделяющейся термоядерной энергии рас-

стет с увеличением температуры плазмы и параметра $n_p t_c$ — произведения плотности плазмы на время ее существования.

Если температура плазмы равна 10 кэВ (около 100 млн град.), то для того, чтобы выделяющаяся термоядерная энергия E_c в (dt) -реакции превысила внутреннюю энергию плазмы E , необходимо выполнение соотношения

$$n_p t_c > 10^{20} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}. \quad (11.55)$$

Это условие называется *критерием Лоусона* (по имени английского ученого, предложившего его), или критерием физического порога термоядерной реакции.

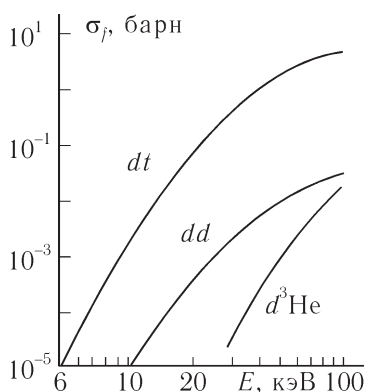


Рис. 11.9

Для (*dd*)-реакции оптимальная температура в пять раз больше; согласно критерию Лоусона увеличивается также и порог термоядерной реакции: $n_{\text{п}} t_{\text{с}} > 10^{21} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}$.

История научных поисков решения проблемы управляемой термоядерной реакции насчитывает уже 40 лет. Наилучшие результаты получены в этом направлении на установках типа «Токамак» (тороидальная камера с магнитными катушками). Физические основы удержания плазмы в тороидальных системах были заложены в работах советских физиков Л.А. Арцимовича (1909–1973) и М.А. Леонтовича (1903–1981). Идея создания такой установки возникла следующим образом. С самого начала было ясно, что надо создать при помощи разряда в газе полностью ионизованную плазму, а затем, пропуская через нее электрический ток, нагреть ее за счет джоулевых потерь.

Поскольку плазма состоит из полностью ионизованных частиц, то для термической изоляции горячей плазмы от стенок (нужно предотвратить, насколько это возможно, теплоотвод от плазмы) используется магнитное поле. В магнитном поле частицы движутся по спирали вдоль линий поля и очень медленно диффундируют поперек поля. Именно поэтому в токамаке плазма нагревается в тороидальной вакуумной камере, помещенной во внешнее магнитное поле. Схематически устройство токамака показано на рис. 11.10: 1 — плазма; 2 — трансформаторная катушка; 3 — железный сердечник; 4 — катушки, создающие тороидальное магнитное поле; 5 — результирующее спиральное поле.

Основными компонентами удерживающей магнитной системы являются тороидальное поле, создаваемое катушками, окружающими вакуумную камеру, и так называемое полоидальное поле, возникающее за счет протекающего по плазме тока. Ток в плазме возбуждается как в обычном трансформаторе: внутри тора проходит железный сердечник трансформатора, вторичной обмоткой которого и является плазма.

Наибольший успех в создании управляемой термоядерной реакции достигнут на установке JET (Joint European Torus) в международной лаборатории, объединяющей 14 стран Европы. На этой установке получена плазма с температурой 300 млн. град. при плотности частиц $4 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$. В конце 1991 г. здесь за счет (*dt*)-синтеза впервые была достигнута мощность 1,7 МВт в течение временного промежутка порядка двух секунд.

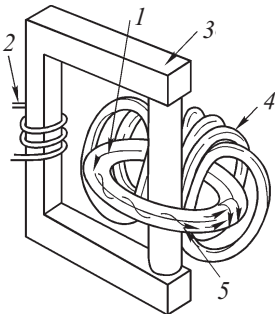


Рис. 11.10

Перечисленные результаты вселяют надежду на то, что в XXI в. проблема управляемого термоядерного синтеза будет решена.

Около 80 % выделяемой энергии при (dt) -реакции переходит в кинетическую энергию образующихся быстрых нейтронов, которые покидают магнитную ловушку и попадают в наружную оболочку из лития. В ней в результате реакции



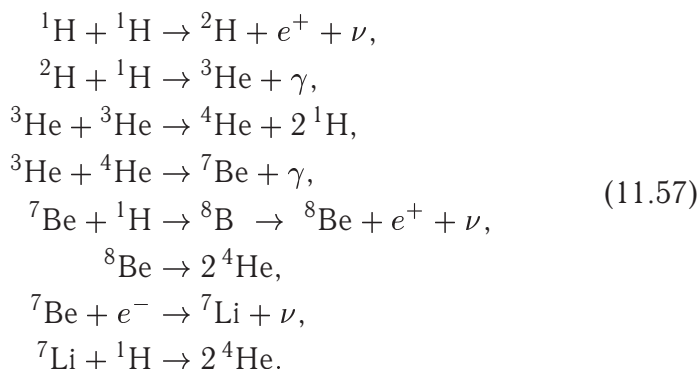
образуются ядра трития и гелия, кинетическая энергия которых при замедлении переходит в тепло. Охлаждающий эту оболочку теплоноситель переносит энергию в теплообменник, а затем по обычной схеме тепло преобразуется в электроэнергию.

11.4. Энергия Солнца и звезд

В 1929 г. Р. Аткинсон и Ф. Хоутерманс (1903–1966) высказали гипотезу о том, что внутри Солнца и других звезд существуют условия для протекания реакций ядерного синтеза, и их излучение создается за счет термоядерных реакций.

В настоящее время принято считать, что Солнце и звезды образовались (и образуются) в результате постепенной гравитационной конденсации межзвездного газа, состоящего в основном из водорода. В первоначальной фазе сжатия, которая для звезды с массой, близкой к массе Солнца, длится около 10^7 лет, температура звезды повышается только за счет гравитационной энергии.

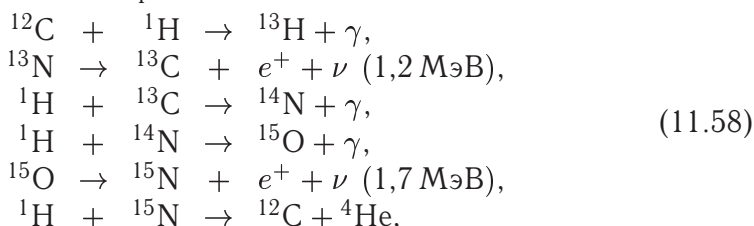
Когда температура внутренних областей достигает 10^7 К, они превращаются в горячую плазму и начинаются ядерные реакции водородного цикла, при которых четыре ядра водорода в конечном счете превращаются в ядро ${}^4\text{He}$ с выделением около 26,2 МэВ энергии. Эти реакции происходят через ряд последовательных ступеней:



Спектральный анализ светового излучения, испускаемого Солнцем, показывает, что солнечная хромосфера в основном состоит из водорода и гелия. Это дает основание предположить, что источником энергии Солнца действительно служит превращение водорода в гелий.

Гидродинамическое и тепловое равновесие в звезде обеспечивается равенством сил тяготения и давления, действующих на каждый элемент ее массы. Выделение ядерной энергии компенсирует потери энергии на излучение. Длительность данной стадии зависит от массы звезды и от запасов водорода.

Другой возможный процесс превращения водорода в гелий был предложен Г. Бете (1906–2005). Он называется *углеродным циклом*. Протекание углеродного цикла возможно в звездах, которые уже содержат достаточное количество ядер атомов углерода и кислорода, служащих катализаторами. Он состоит из последовательности реакций:



в результате которых четыре ядра водорода превращаются в ядро ${}^4\text{He}$ с выделением около 25 МэВ, как и при водородном цикле. Поведение ядра углерода в данном случае очень похоже на поведение катализаторов при химических реакциях, сохраняющихся после завершения цикла.

На Солнце, по-видимому, главную роль играет водородный цикл. Каждую секунду в нем около $8 \cdot 10^8$ т водорода превращается в гелий. Если этот процесс будет продолжаться с той же интенсивностью, то запасов водорода хватит еще на 10^{10} лет. Интересно, что около 5% энергии Солнца и звезд, в которых энергия выделяется в результате водородного цикла, излучается в виде нейтрино.

Задачи

1. Оценить эффективное сечение деления ${}^{235}\text{U}$ нейтронами с энергией 10^{-2} эВ, полагая, что сечение деления равно сечению захвата.

Решение. Как указывалось в § 11.1, такое сечение может быть оценено как произведение максимально возможного сечения реакции на коэффициент прохождения нейтронной волны через границу ядра: $\sigma = \sigma_r^{\max} D$, $D = 4kK/(k + K)^2$, где k и K — волновые числа налетающего нейтрона и нейтрона, попавшего внутрь ядра. Если представить потенциал взаимодействия нейтрона с ядром ${}^{235}\text{U}$ в виде сферической прямоугольной ямы, то ее

эффективную глубину U_0 следует положить равной примерно 50 МэВ. Так как $k = (2mE)^{1/2}/\hbar$, а $K = [2m(E + U_0)]^{1/2}/\hbar \approx (2mU_0)^{1/2}/\hbar$, т. е. $K \gg k$, то $\sigma = 4\pi/(kK) = 2\pi\hbar^2/(m^2EU_0)^{1/2} \sim 10^4$ барн.

2. Поток нейтронов из обычного реактора $j = 10^{14} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$. Определить скорость реакции в мишени толщиной 1 см. Поперечное сечение реакции $\sigma = 10^{-27} \text{ см}^2$, плотность ядер мишени $n = 10^{22} \text{ см}^{-3}$.

Решение. Поскольку $n\sigma \ll 1$, то $dN/dt = j\sigma n = 10^9$ событий/(см² · с).

3. Для регистрации медленных нейтронов широко используются счетчики, наполненные газообразным ^3He . Счетчик представляет собой цилиндр диаметра $D = 25$ мм, наполненный газом при давлении 10 атм и температуре 300 К. В счетчике происходит реакция $^3\text{He}(n, p)^3\text{H}$, сечение которой для регистрируемых нейтронов равно $\sigma = 5400$ барн. Рассчитать долю регистрируемых нейтронов, предполагая, что нейтроны в счетчике движутся вдоль его диаметра.

Решение. Пусть на 1 см² поверхности счетчика падает N нейтронов, из которых при прохождении слоя dx вступают в реакцию (т. е. регистрируются) $N\sigma n dx$, где n — концентрация атомов ^3He в счетчике. Иными словами, изменение потока нейтронов при прохождении расстояния dx составляет $dN = -N\sigma n dx$. Интегрируя это соотношение, получаем

$$\int_{N_0}^N \frac{dN}{N} = -\sigma n \int_0^D dx,$$

или $N = N_0 \exp(-\sigma n D)$ — такое число нейтронов пройдет через счетчик, не зарегистрировавшись. Значит, зарегистрированная часть нейтронов составит $\varepsilon = (N_0 - N)/N_0 = 1 - \exp(-\sigma n D)$. Так как $n = 2,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, то $\sigma n D = 3,63$ и $\varepsilon = 1 - 2,6 \cdot 10^{-2} = 0,974$. Эта оценка показывает, что эффективность рассматриваемого счетчика близка к 1.

4. Реактивностью реактора называют величину $\rho = (k - 1)/k$, где k — коэффициент размножения нейтронов; если $|k - 1| \ll 1$, то $\rho \approx k - 1$. Найти в этом приближении изменение мощности $P(t)$ реактора в надкритическом режиме, когда $k > 1$. Определить период T реактора, т. е. время возрастания мощности P в e раз. Среднее время жизни одного поколения нейтронов равно τ . Как изменится мощность при увеличении температуры от 1 кэВ до 10 кэВ?

Решение.

$$P(t) = P(0)k^{t/\tau} = P(0) \cdot \exp\left(\frac{t}{k} \ln k\right) \approx P(0) \exp\left(\frac{\rho t}{\tau}\right); \quad T = \frac{\tau}{\rho}.$$

5. В первом поколении термоядерных реакторов предполагается использовать реакцию дейтерия с тритием: $d + t \rightarrow ^4\text{He} + n + 17,6 \text{ МэВ}$. Величина $\overline{\sigma v}$ (где σ — сечение реакции, v — относительная скорость реагирующих частиц), усредненная по максвелловскому распределению, равна

$$\overline{\sigma v} = 5,5 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3/\text{с} \quad \text{при } T = 1 \text{ кэВ},$$

$$\overline{\sigma v} = 1,1 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3/\text{с} \quad \text{при } T = 10 \text{ кэВ}.$$

Предполагая, что плазма содержит равное количество атомов дейтерия и трития, рассчитать плотность P тепловой мощности и полную мощность W термоядерной установки, если объем плазмы 500 м³, плотность электронов $n = 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

Решение. $P = Q \overline{\sigma v} n^2 / 4 = 4,4 \cdot 1,6 \cdot 10^{-13} n^2 \overline{\sigma v}$ (Вт/см³).

При $T = 1 \text{ кэВ}$ $P = 3,87 \cdot 10^{-5} \text{ Вт/см}^3$, $W = 19,35 \text{ кВт}$.

При $T = 10 \text{ кэВ}$ $P = 0,774 \text{ Вт/см}^3$, $W = 387 \text{ МВт}$.

Глава 12

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ЧАСТИЦЫ

Элементарные частицы в точном значении этого термина — первичные, более не разложимые частицы, из которых предположительно состоит вся материя. Однако этот термин часто употребляется в современной физике для наименования большой группы мельчайших, субъядерных частиц материи. Появилось это название в 30-х годах, когда единственными представителями рассматриваемой группы были протон, нейтрон, электрон и фотон. Перечисленные четыре частицы служат основой для построения окружающего нас вещества и взаимодействующего с ним электромагнитного поля и назвать их элементарными было вполне естественно. Все известные вещества состоят из атомов и молекул, построенных именно из этих частиц.

Дальнейшее развитие физики постепенно нарушало эту простую картину. Начиная с конца 30-х годов стали открываться все новые и новые микроскопические частицы материи. Вначале была обнаружена первая античастица — позитрон, предсказанный П. Дираком в 1928 г. Открыт позитрон был в космических лучах в 1932 г. американским физиком К. Андерсоном (1905–2005). Эта частица отличалась от электрона только знаком электрического заряда. В настоящее время известно, что практически всякая частица имеет свой «антипод» — античастицу. Частица и античастица имеют совершенно одинаковые массы, спины, четности; равны времена их жизни, но они характеризуются противоположными по знаку квантовыми числами, которые приписываются частицам для описания закономерностей их взаимодействий. Для обозначения античастиц над символом частиц ставят знак «тильда». Лишь немногие частицы истинно (абсолютно) нейтральны: у них все квантовые числа, отличающие частицу от античастицы, равны нулю. Поэтому в данном случае античастицы совпадают с самими частицами. К ним относятся, в частности, фотон, нейтральный пион (π^0), η - и η' -мезоны. А вот для нейтрального каона K^0 (см. табл. 12.2) существует античастица ($\bar{K}^0$), поскольку, как мы увидим далее, для него отличны от нуля такие квантовые числа, как странность и третья компонента изоспина (меняющие знак при переходе к античастице).

Примерно до 50-х годов изучение элементарных частиц было тесно связано с исследованием космических лучей. Космические

лучи являются уникальным природным источником частиц высокой и сверхвысокой энергий, падающих на границу земной атмосферы из мирового пространства и рождающих на своем пути в атмосфере поток вторичных частиц сложного состава. В космических лучах, кроме упомянутого позитрона, были обнаружены мюоны, π - и K -мезоны, Λ -гиперон и впервые измерены характеристики каналов их распадов и параметры взаимодействий.

Дальнейшие исследования элементарных частиц тесно связаны с развитием ускорителей — специальных устройств, предназначенных для получения заряженных частиц больших энергий. Ускорители существенно увеличили темп получения новых данных и в короткий срок расширили и обогатили наши знания свойств микромира. Мир элементарных частиц оказался очень сложным. Закономерности, управляющие поведением материи в малых масштабах, оказались настолько необычными, что для истолкования происходящих с ними процессов квантовой механики оказалось недостаточно. Понадобился следующий шаг — разработка квантовой теории поля, а затем и квантовой хромодинамики.

12.1. Основные свойства элементарных частиц. Фундаментальные взаимодействия в природе

Рождение элементарных частиц является результатом взаимодействия (столкновения) высокоэнергетичных частиц между собой, т. е. они появляются в результате ядерных реакций. Это свойство элементарных частиц — релятивистский эффект, обусловленный соотношением между массой частицы m , ее энергией E и импульсом p :

$$E^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4. \quad (12.1)$$

Отсюда сразу следует известное соотношение Эйнштейна

$$E_0 = mc^2, \quad (12.2)$$

означающее, что энергия покоя тела пропорциональна его массе. Тем самым массу частиц можно выражать в энергетических единицах, что и принято в физике элементарных частиц. Для стабильных или долгоживущих частиц массу определяют путем независимого измерения энергии и импульса частицы и применения формулы (12.1). Естественной единицей в атомной физике, как мы уже неоднократно подчеркивали, является электронвольт. Несмотря на то, что это внесистемная единица, ею широко пользуются, поскольку она правильно отражает масштаб атомных явлений. В физике элементарных частиц, как и в физике высоких энергий широко распространены производные от электронвольта

единицы — мегаэлектронвольт ($1 \text{ МэВ} = 10^6 \text{ эВ}$), гигаэлектронвольт ($1 \text{ ГэВ} = 10^9 \text{ эВ}$), терраэлектронвольт ($1 \text{ ТэВ} = 10^{12} \text{ эВ}$).

Рассмотрим вначале, как расположены по энергии частицы массой примерно до 1 ГэВ . На рис. 12.1 показаны расположение частиц по массам, их периоды полураспада и обозначения; стрелками изображены каналы распада частиц; для наглядности масштаб по энергии соблюден не всюду.

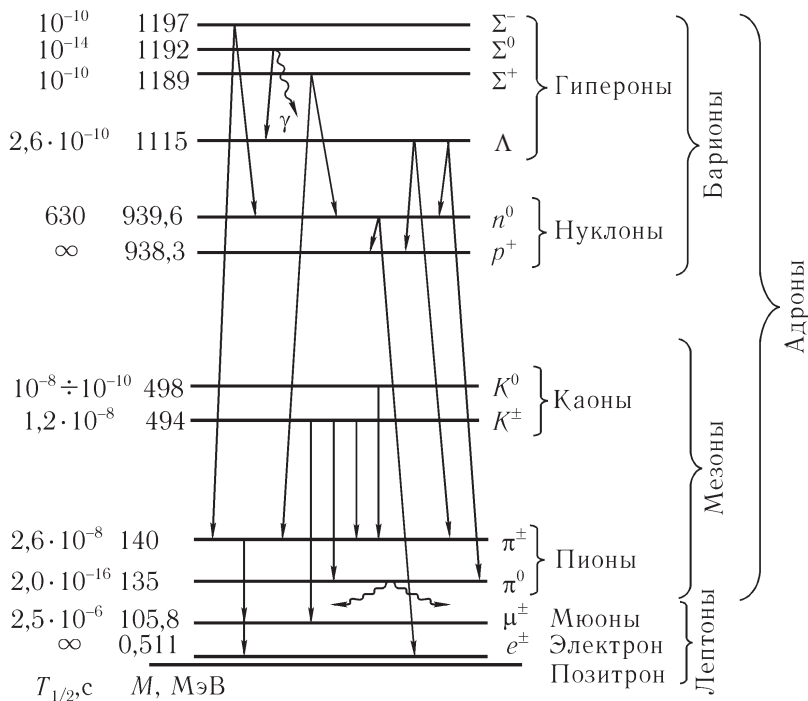


Рис. 12.1

Как видно из рисунка, частицы расположены неравномерно. Рядом с нейтроном и протоном расположены Λ -частица массой 1115 МэВ и три сигмы, называемые сигма-минус, сигма-нуль и сигма-плюс, с почти одинаковыми массами около 1190 МэВ . Группы частиц почти одинаковой массы называются мультиплетами. Первый мультиплет — это пара (дублет) протон–нейтрон (нуклоны N), потом идут гипероны: синглет (одиночка) лямбда, потом — триплет (тройка) сигм. Частицы с меньшей, чем нейтрон и протон массой, — триплеты пионов и K -мезонов — образуют группу мезонов. Три заряженные частицы — электрон e^- , мюон μ^- , таон τ^- (он на рис. 12.1 не уместился, так как его масса 1784 МэВ , время жизни $3 \cdot 10^{-13} \text{ с}$) и три нейтральных нейтрино — электронное ν_e , мюонное ν_μ и таонное ν_τ — образуют группу лептонов. В ядерных реакциях нейтрино раз-

личных сортов участвуют только в паре с соответствующими лептонами. Так, нейтрино от распада π^+ -мезона ($\pi^+ \rightarrow \mu^+ \nu_\mu$) при взаимодействии с нуклонами вещества N рожают лишь отрицательные мюоны ($\nu_\mu + N \rightarrow \mu^- + \dots$) и не могут рождать лептоны μ^+ , $e^\pm$, $\tau^\pm$. Этот факт нашел свое отражение в выводе о существовании трех лептонных зарядов (см. ниже). Вне рассмотренной систематики остался пока только фотон — квант электромагнитного поля.

Элементарных частиц насчитывается очень много, однако по величине взаимодействия их можно разделить на четыре класса. Характеризующие эти классы взаимодействия называются сильным, электромагнитным, слабым и гравитационным.

Термин «сильное» или «слабое» взаимодействие является эмоциональным выражением скорости наблюдаемых процессов, поскольку физик измеряет в эксперименте скорость реакции — абсолютную скорость и скорость относительно других реакций. Скорости, наблюдаемые при сильных и слабых взаимодействиях, настолько резко отличаются друг от друга, что вполне однозначно выделяются эти два класса реакций между частицами. Сильное взаимодействие обуславливает связь протонов и нейтронов в ядрах атомов и обеспечивает исключительную прочность этих образований, лежащую в основе стабильности вещества в земных условиях. Сильные взаимодействия проявляются и в высокоэнергетических столкновениях. Частицы, обладающие сильным взаимодействием, получили название адронов (h). Это самая многочисленная группа субъядерных частиц, она состоит из барионов (адронов с полуцелым спином) и мезонов (адронов с целым спином).

Рассмотрим типичный пример сильного взаимодействия, когда в процессе столкновения протона и π -мезона образуются Λ -частица и K -мезон ($p + \pi^- \rightarrow \Lambda^0 + K^0$). Время взаимодействия быстрого (релятивистского) протона с π -мезоном составляет $\approx 10^{-23}$ с. Сравним этот временной масштаб с таким для слабых взаимодействий. Рожденная в высокоэнергетическом столкновении Λ -частица распадается на две дочерние ($\Lambda^0 \rightarrow p + \pi^-$) в среднем за $3 \cdot 10^{-10}$ с. Как мы увидим в дальнейшем, такой распад обусловлен слабым взаимодействием, и на этом примере видно, что интенсивность слабых взаимодействий составляет примерно 10^{-14} от интенсивности сильных. Иллюстрацией малой интенсивности слабых взаимодействий может служить и тот факт, что нейтрино, обладающие только слабым взаимодействием, беспрепятственно пронизывают, например, толщу Земли и Солнца.

Для количественной оценки интенсивности различных взаимодействий между частицами вводится силовая константа g^2 ,

пропорциональная вероятности идущих в результате этих взаимодействий процессов и равная отношению энергии взаимодействия на элементарной длине к характерной энергии. В случае электромагнитного взаимодействия таковыми являются энергия взаимодействия электронов на расстоянии, равном комптоновской длине волны $e^2/(4\pi\epsilon_0\hbar/mc)$, и энергия покоя электрона mc^2 :

$$g_{\text{эм}}^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar/mc} \frac{1}{mc^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137}. \quad (12.3)$$

Величина $e^2/(4\pi\epsilon_0\hbar c)$ встречалась нам уже неоднократно. Это так называемая постоянная тонкой структуры, она определяется отношением квадрата заряда частицы к $\hbar c$. Чтобы найти константу взаимодействия в других случаях, введем формально ядерный заряд $q_{\text{яд}}$, слабый заряд $q_{\text{сл}}$ и гравитационный $q_{\text{гр}}$ и аналогично кулоновскому взаимодействию запишем потенциалы этих взаимодействий в виде q^2/r . Гравитационный заряд легко найти из сравнения «электромагнитного» взаимодействия гравитационных зарядов двух протонов и их гравитационного взаимодействия:

$$\frac{\gamma m_p^2}{r} = \frac{q_{\text{гр}}^2}{r}, \quad (12.4)$$

где $\gamma = 6,67 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/(\text{г} \cdot \text{с}^2)$ — гравитационная постоянная. Отсюда $q_{\text{гр}}^2 = \gamma m_p^2$, и получаем

$$g_{\text{гр}}^2 = \frac{q_{\text{гр}}^2}{\hbar c} = \frac{\gamma m_p^2}{\hbar c} = 7 \cdot 10^{-39}. \quad (12.5)$$

В случае сильного (ядерного) взаимодействия ядерный заряд можно оценить из средней энергии связи на нуклон в ядре $E_{\text{св}} \approx 10 \text{ МэВ}$ и радиуса ядра $R_{\text{яд}} \approx 10^{-12} \text{ см}$:

$$\frac{q_{\text{яд}}^2}{R_{\text{яд}}} \approx E_{\text{св}}. \quad (12.6)$$

Итак, мы получаем для константы сильного взаимодействия величину

$$g_{\text{яд}}^2 = \frac{q_{\text{яд}}^2}{\hbar c} = \frac{E_{\text{св}} R_{\text{яд}}}{\hbar c} \approx \frac{1,6 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-12}}{10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}} \approx 1. \quad (12.7)$$

Выше приводились данные, свидетельствующие о том, что интенсивность слабого взаимодействия составляет 10^{-14} сильно-го. Так как интенсивности (вероятности) процессов пропорциональны силовым константам, то отсюда сразу можно получить следующее соотношение для слабого заряда:

$$\frac{q_{\text{сл}}^2/\hbar c}{q_{\text{яд}}^2/\hbar c} \approx 10^{-14}. \quad (12.8)$$

В силу полученной для сильного взаимодействия оценки (12.7)

окончательно имеем

$$g_{\text{сл}}^2 = \frac{q_{\text{сл}}^2}{\hbar c} \approx 10^{-14}. \quad (12.9)$$

Итак, хорошо известное электромагнитное взаимодействие по интенсивности лишь в 137 раз меньше сильного. Гравитационное взаимодействие в этом ряду стоит на последнем месте. Оно почти в 10^{38} раз слабее сильного, но им обладают все элементарные частицы. Конечно, во взаимодействиях между элементарными частицами оно никогда не учитывается, но взаимодействие частиц с макроскопическими телами — экспериментально установленный эффект. Так, например, искривление траектории пучка медленных нейтронов в поле земного тяготения неоднократно наблюдалось непосредственно.

Ясно, что в тех обстоятельствах, когда возможны и сильные, и слабые взаимодействия, преобладание сильных — подавляющее. Слабые процессы обнаруживают себя только там, где законы сохранения запрещают осуществление сильных взаимодействий. Поэтому слабым взаимодействиям раньше отводилась роль мусорщика, выметающего осколки после высокоэнергетических столкновений, отданных на откуп сильным взаимодействиям. Задача слабых взаимодействий — удалять нестабильные продукты путем распадов. Однако именно в этих «скучных» продуктах были обнаружены нарушения фундаментальных физических законов — законов сохранения пространственной и комбинированной четностей. О нарушении зеркальной симметрии при β -распаде мы уже говорили раньше.

Обсуждая ядерное взаимодействие, цементирующее нуклоны в ядре, мы подчеркивали, что в квантовой теории поля взаимодействие частиц рассматривается как рождение или поглощение одной свободной частицей других (виртуальных) частиц, иначе говоря, каждая частица окружена облаком виртуальных частиц. С точки зрения классической физики это невозможно, но в квантовой механике в соответствии с соотношением неопределенностей реальная частица может испустить виртуальную на короткое время $\Delta t \sim \hbar/\Delta E$, где ΔE — неопределенность в энергии, примерно равная энергии покоя виртуальной частицы mc^2 . Если считать скорость движения виртуальной частицы равной скорости света c , то радиус действия возникающих таким образом обменных сил должен быть порядка $\hbar/mc$, т. е. порядка комптоновской длины волны виртуальной частицы.

Мы уже обсуждали в § 10.1, что переносчиком сильного взаимодействия является π -мезон, сильно взаимодействующая частица наименьшей массы, и радиус действия ядерных сил составляет примерно 10^{-13} см. Эксперименты показывают, что радиус действия слабого взаимодействия $\sim 10^{-16}$ см, т. е. масса ответ-

ственных за него виртуальных частиц должна быть ~ 100 ГэВ. Как следовало из теории, у слабого взаимодействия должно существовать три переносчика: нейтральный Z^0 - и заряженные W^+ - и W^- -промежуточные бозоны. В 1983 г. эти частицы были зарегистрированы в экспериментах на встречных пучках, т. е. на пучках ускоренных частиц, направленных навстречу друг другу. То, что переносчиком электромагнитного взаимодействия является фотон, мы уже выше обсуждали. Переносчиком гравитационного взаимодействия, согласно существующим воззрениям, является гравитон — частица с нулевой массой, однако экспериментально гравитон до сих пор не обнаружен.

12.2. Законы сохранения в микромире

Все многообразие законов, являющихся результатом многочисленных опытов и их теоретических обобщений, пронизано некими общими принципами, которые так или иначе содержатся в каждом законе. Физики называют эти единые законы фундаментальными, и к ним прежде всего относятся законы сохранения, т. е. утверждения о постоянстве во времени некоторых величин, характеризующих данный объект или систему объектов и зависящих только от начальных условий. Глубокий смысл законов сохранения состоит в том, что каждый из них связан с какой-либо симметрией законов природы. Это утверждение носит название *теоремы Э. Нетер*, которая гласит: «Если свойства системы не меняются от какого-либо преобразования переменных, то этому соответствует определенный закон сохранения». Как известно из классической механики, всеобщие законы сохранения энергии, импульса и момента импульса следуют из предположения об однородности и изотропности пространства-времени. В атомной физике закономерности периодической таблицы Менделеева связаны с инвариантностью относительно вращений. Теория относительности полностью зиждется на идее лоренц-инвариантности.

Ядерная физика, и особенно физика элементарных частиц, значительно обогатили наши представления о симметрии и ее связи с наблюдаемыми в микромире явлениями. Рассмотрим симметрии природы, связанные с возможностью замены правого на левое, частицы на античастицу и обращения времени. Оказывается, что все три операции — зарядового сопряжения C (замены частиц античастицами), пространственной инверсии P (замены координат $\mathbf{r}$ на $-\mathbf{r}$) и обращения времени T (замены времени t на $-t$), взятые вместе, не являются совсем независимыми. Пространственная инверсия эквивалентна операции зеркального отражения относительно одной из координатных плоскостей и

повороту на угол π вокруг одной из осей, а так как любое физическое явление инвариантно относительно вращения системы отсчета, то инвариантность физических законов относительно операции P эквивалентна их зеркальной симметрии, иначе говоря, симметрии «левое-правое». Произведенные последовательно друг за другом, преобразования C , P и T обязаны не менять никаких следствий теории, т. е. природа должна быть инвариантна относительно одновременного проведения всех трех операций симметрии. Это утверждение носит название CPT -теоремы. Из CPT -теоремы, в частности, следует, что массы и времена жизни частицы и античастицы равны, магнитные моменты различаются только знаком, взаимодействие частицы и античастицы с гравитационным полем одинаково (нет «антигравитации»).

На опыте не обнаружено ни одного случая нарушения CPT -инвариантности. Так, равенство масс частицы и античастицы в случае K^0 и $\bar{K}^0$ справедливо с точностью $\Delta m/m \approx 10^{-18}$. Экспериментальное отношение g -факторов электрона и позитрона (фактически отношение магнитных моментов) также равно единице с очень высокой точностью

$$\frac{g(e^-)}{g(e^+)} = 1 + (0,5 \pm 2,1) \cdot 10^{-12}.$$

В то же время мы теперь знаем, что в слабых взаимодействиях нарушаются как P - и C -инвариантности, так и CP -инвариантность (комбинированная инверсия). Несохранение четности было обнаружено в 1957 г. в β -распаде ^{60}Co . Наиболее прямое нарушение зарядовой инвариантности проявилось при исследовании продольно поляризованных мюонов при распаде пионов на мюон и нейтрино. Американскими физиками В. Фитчем (р. 1923) и Дж. Крониным (р. 1931) были обнаружены CP -нечетные процессы (нарушение T -инвариантности): они наблюдали распад долгоживущих нейтральных каонов на два пиона.

Однако не все симметрии природы оказывается возможным легко выявить и наглядно объяснить, поскольку они не обязательно должны быть связаны со свойствами обычного пространства-времени. Осознание этого факта привело в последние десятилетия к открытию нового класса так называемых внутренних симметрий, возникающих за счет свободы преобразований тех или иных групп частиц в особых «внутренних пространствах». Симметричный подход в физике элементарных частиц явился ключом к их классификации и основой теоретического описания их взаимодействий. Каждая элементарная частица описывается набором дискретных значений определенных физических величин — своими характеристиками. В ряде случаев эти дискретные значения выражаются через целые или дробные числа и неко-

торый общий множитель — единицу измерения; об этих числах говорят как о квантовых числах элементарных частиц и задают только их, опуская единицы измерения.

Общими характеристиками всех элементарных частиц являются масса m , время жизни $T_{1/2}$, спин J и электрический заряд Q . Помимо указанных величин элементарные частицы дополнительно характеризуются еще рядом квантовых чисел, которые называются «внутренними». Лептоны несут специфические лептонные заряды L_e , L_μ и L_τ (электронный, мюонный и таонный), равные $+1$ для частиц и -1 для антилептонов. Для адронов все лептонные заряды равны 0, а значительной их части — барионам — следует приписать особый барионный заряд B ($|B| = 1$). Для мезонов и лептонов $B = 0$, для фотонов и $B = 0$ и $L = 0$. Важной характеристикой элементарных частиц является также внутренняя четность $P = \pm 1$. Она определяет поведение волновой функции частицы в системе отсчета, связанной с частицей, при инверсии координат, т. е. замены $\mathbf{r}$ на $-\mathbf{r}$.

Введение различных зарядов у элементарных частиц позволяет простейшим образом интерпретировать установленные на опыте законы сохранения числа соответствующих частиц. Прежде всего это закон сохранения электрического заряда — прототип величины, удовлетворяющий аддитивному закону сохранения. Он гласит: полный электрический заряд в любой реакции строго сохраняется, т. е. электрический заряд вступающих в реакцию частиц должен быть равен электрическому заряду получающихся частиц. В силу того, что электрический заряд — квантованная величина (он наблюдается в природе только в виде кратных элементарного заряда e), электрический заряд любой субатомной частицы Q всегда равен целому кратному e :

$$Q = Ne. \quad (12.10)$$

Число N называется электрическим зарядовым числом частицы или просто электрическим зарядом. Поэтому закон сохранения электрического заряда может быть записан в следующем виде: в любой реакции

$$a + b + \dots \rightarrow c + d + \dots, \quad (12.11)$$

сумма электрических зарядовых чисел должна оставаться постоянной:

$$N_a + N_b + \dots = N_c + N_d + \dots \quad (12.12)$$

Сохранение одного только электрического заряда не определяет возможность распада частиц. Например, протон мог бы распасться на позитрон и γ -квант без нарушения и закона сохранения электрического заряда, и энергии, и момента импульса, но этого не происходит. Поэтому было сделано предположение, что всегда должно сохраняться полное число барионов.

Этот закон сохранения выполняется естественным образом, если приписать барионам заряд так, чтобы барионное число B для частиц-барионов равнялось 1, для античастиц -1 , у лептонов и мезонов $B = 0$. Закон сохранения барионного заряда можно тогда записать в виде, полностью аналогичном закону сохранения электрического заряда:

$$\sum B_i = \text{const.} \quad (12.13)$$

Рассмотрим вопрос о том, что означает закон сохранения барионного заряда по мере уменьшения энергии взаимодействующих частиц. В нерелятивистской ядерной физике в силу малости энергии, передаваемой при взаимодействии, не может происходить ни рождения нуклон-antinуклонных пар, ни превращения нуклонов в более тяжелые частицы. Поэтому закон сохранения барионного заряда становится фактически законом сохранения числа нуклонов, т. е. массового числа A . Если же идти еще дальше в область низких энергий, то мы переходим в область, где не происходит никаких ядерных превращений, а значит, не меняются ядерные дефекты массы. Это — область атомной физики, физики агрегатных состояний и химических реакций. Так как за счет химических энергий связи изменения масс ничтожны, то закон сохранения барионного числа переходит в закон сохранения массы.

По мере накопления экспериментальных данных и их систематизации проявлялись все новые закономерности реакций между элементарными частицами и типами их распадов. Так был постулирован закон сохранения лептонного заряда L , а затем странности S , очарования C , красоты b , правды t . Все эти новые квантовые числа понадобились для того, чтобы различать соответственно семейства «странных», «очарованных», «красивых» и «правдивых» адронов: для всех странных адронов (K -мезоны, Λ^0 , Σ^- , Ξ^- , Ω -барионы) $S \neq 0$, для очарованных (D^0 , D^+ , F^+ , Λ_c^+) — $C \neq 0$ и т. д.

Подобно барионному числу, S , C , b , t являются аддитивными квантовыми числами, т. е. их суммарное значение по всем адронам сохраняется, но, в отличие от B , только в процессах, обусловленных сильными и электромагнитными взаимодействиями. Мы опять сталкиваемся с «нарушенной» симметрией слабых взаимодействий.

Таким образом, роль законов сохранения зарядов сводится к запрещению процессов с изменением хотя бы одного из суммарных зарядов. Рассмотренные нами законы сохранения дают возможность разобраться в классификации частиц и в установлении разрешенных и запрещенных реакций и распадов.

12.3. Кварковая структура адронов

Сильно взаимодействующие частицы — адроны — можно разбить на группы с примерно равными массами и одинаковыми квантовыми числами B , S , C , J , P , но с разными электрическими зарядами. Причем сильное взаимодействие для всех частиц одной группы одинаково. Иллюстрацией могут служить семейства (p, n) , (π^+, π^0, π^-) , (K^+, K^0) , $(\Sigma^+, \Sigma^0, \Sigma^-)$, о которых мы уже говорили.

Принципиальным моментом в классификации элементарных частиц является понятие изотопического спина. Еще в 1932 г., вскоре после открытия нейтрона и измерения его массы, Гейзенберг обратил внимание на удивительную близость масс протона и нейтрона и выдвинул гипотезу, что протон и нейтрон суть разные состояния одной и той же частицы, названной им нуклоном (это название происходит от английского nucleus, что означает ядро; тем самым подчеркивается, что нуклон — ядерная частица). Он допустил, что вырождение нуклона по массам обусловлено существованием нового квантового числа, названного им по аналогии с обычным спином «изотопическим спином». По определению изотопический спин является векторной (вернее спинорной, т. е. подобная спину) величиной и полностью характеризуется, в соответствии с правилами квантовой механики, абсолютным значением вектора I и его проекцией I_3 на одну из осей, которая принимает $(2I + 1)$ значений. Так, для нуклонов абсолютное значение изотопического спина $I = 1/2$, а его проекция I_3 принимает значения $1/2$ для протона и $-1/2$ для нейтрона.

Естественно возникает вопрос: о каких осях идет речь? Ответ звучит с первого взгляда очень странно и неожиданно — пространство изотопического спина фиктивное, воображаемое, в том смысле, что оно никак не связано с обычным пространством, в котором «живут» частицы. Если обычный спин можно было условно связать с вращением чего-то в пространстве и складывать с моментом импульса, то понятие изотопического спина было дальнейшей абстракцией. На самом деле и обычный спин вызывает при знакомстве с ним противоречивые чувства. Как известно, Гаудсмит и Уленбек в 1925 г. для объяснения структуры тонкого расщепления спектральных линий допустили, что электрон обладает собственным моментом импульса (спином), равным $\hbar/2$, и интерпретировали спин как реальное вращение «шарика»-электрона вокруг своей оси. Однако эта наивная трактовка спина встретила резкие возражения, поскольку представление об электроне как о твердом шарике противоречит теории относительности. В физике возник новый объект, лишенный пространственной протяженности, но обладающий внутренней структурой, которую характеризуют спиновые переменные. Век-

тор изотопического спина «вращается» в евклидовом изотопическом пространстве в начале координат, но не может в нем перемещаться.

Введенное Гейзенбергом на основе лишь численной близости масс протонов и нейтронов понятие изотопического спина оказалось плодотворным. Оно явилось образцом для введения других квантовых чисел. Приведенные выше семейства адронов в настоящее время также характеризуются изотопическим спином, общим для всех входящих в них частиц. Различным проекциям I_3 приводятся в соответствие частицы семейства с различными значениями электрического заряда. Таким образом, мультиплеты адронов рассматриваются как одна частица, находящаяся в разных зарядовых состояниях. Это очень похоже на зеемановское расщепление электронных уровней атома в магнитном поле. Очевидно, что для семейства нуклонов $I = 1/2$, для π^+ , π^0 , π^- -мезонов $I = 1$ и т. п.

Переход от одной частицы к другой из того же изотопического мультиплета, не меняя значения изотопического спина, меняет проекцию. Потому такой переход можно формально представить как поворот в условном изотопическом пространстве. Следует еще раз подчеркнуть: тот факт, что сильное взаимодействие частиц, входящих в определенный изотопический мультиплет, не зависит от заряда частицы (проекции изоспина I_3), можно интерпретировать как независимость (инвариантность) сильного взаимодействия от вращений в изотопическом пространстве, т. е. как существование изотопической симметрии в полном соответствии с теоремой Нетер.

Значение электрического заряда частиц, входящих в изотопический мультиплет, дается обобщенной формулой Гелл-Манна–Нишиджимы, предложенную американским физиком М. Гелл-Манном (р. 1937) и японским физиком К. Нишиджима, независимо друг от друга:

$$Q = I_3 + \frac{B + S + C - b}{2}. \quad (12.14)$$

Величину $Y = B + S$ называют *унитарным спином* или *гиперзарядом*.

Внимательное рассмотрение обычных и странных адронов позволило выяснить, что изотопические мультиплеты в свою очередь группируются в еще большие семейства — супермультиплеты. Массы частиц, входящих в эти семейства, различаются значительно сильнее, чем в случае изотопических мультиплетов. Примерами таких семейств являются: для мезонов $J^P = 0^-$: π^+ , π^0 , π^- , η , K^+ , K^- , $\bar{K}^0$; для барионов $J^P = 1/2^+$: p , n , Λ , Σ^+ , Σ^0 , Σ^- , Ξ^0 , Ξ^- .

На плоскости SI_3 приведенные группы располагаются в виде симметричных фигур, в частности, в виде правильного треугольника (рис. 12.2).

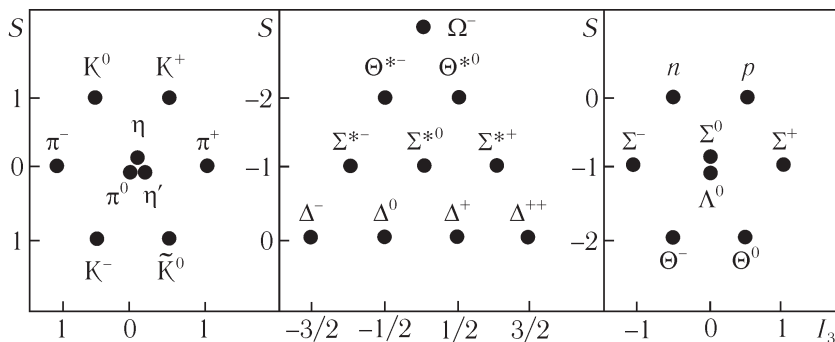


Рис. 12.2

Общим для рассматриваемых групп является симметричность образующихся фигур по отношению к повороту на 120° . Таким образом, создается впечатление, что каждая из этих групп представляет собой большой супермультиплет частиц, получившихся в результате «расщепления» одной частицы. Состояние последней характеризуется теми самими спином и четностью, которые присущи всем членам данного супермультиплета (как указывалось выше, для мезонного мультиплета $J^P = 0^-$, для барионного $J^P = 1/2^+$). Все это очень похоже на рассмотренные выше изотопические мультиплеты и дает основание предположить существование более высокой (чем изотопическая инвариантность) симметрии взаимодействия — так называемой *унитарной симметрии*. Она учитывает приближенную симметрию адронов относительно изотопического спина и странности одновременно. Оказывается, что для унитарной симметрии закон сохранения эквивалентен инвариантности сильного взаимодействия относительно поворотов в некотором восьмерном пространстве (пространстве унитарного спина).

Теоретический анализ свойств симметрии такого пространства показал, что в физических системах должны существовать не только наблюдающиеся октеты и декуплеты, которые приведены на рис. 12.2, но еще и группы из трех частиц. В 1964 г. американские физики Дж. Цвейг (р. 1937) и М. Гелл-Манн независимо нашли этому удивительно простое объяснение. Они предположили, что такие частицы не принадлежат группе уже изученных адронов, а представляют собой разновидность сильно взаимодействующих частиц, выступающих в качестве составных частей адронов. Таких частиц, очевидно, три. Новые частицы Гелл-Манн назвал кварками (q), и это название очень скоро стало общеупотребительным. Термин «кварк» не имеет прямого

смыслового значения. Он был заимствован из романа ирландского писателя Джойса «Поминки по Финнегану», герою которого во сне часто слышалась таинственная фраза: «Три кварка для доктора Марка».

Кварки являются гипотетическими частицами, которые, несмотря на длительные и упорные поиски, еще никто не наблюдал. Более того, сейчас полагают, что они вообще не могут наблюдаться как свободные частицы. Основные характеристики кварков, получившие название ароматов, приведены в табл. 12.1.

Таблица 12.1

Кварки и их ароматы

Название	Символ	Масса, МэВ	Заряд					
			$Q(e)$	B	S	C	b	t
Верхний	u	300	$+2/3$	$1/3$	0	0	0	0
Нижний	d	300	$-1/3$	$1/3$	0	0	0	0
Странный	s	500	$-1/3$	$1/3$	-1	0	0	0
Очарованный	c	1500	$+2/3$	$1/3$	0	$+1$	0	0
Красивый	b	5000	$-1/3$	$1/3$	0	0	$+1$	0
Правдивый	t	178000	$+2/3$	$1/3$	0	0	0	$+1$

Названия тяжелых кварков и соответствующих квантовых чисел до сих пор окончательно не установились. Символы b и t произошли от слов *beauty* и *true*. Однако b - и t -кварки называют также *bottom*- и *top*-кварками. Квантовое число C часто называют *шармом* или *чармом* от слова *charm*. В отличие от остальных странный кварк имеет заряд $S = -1$. Обращают на себя внимание также необычные — дробные — значения электрического заряда Q и барионного заряда B , не встречающиеся ни у одной из наблюдавшихся элементарных частиц.

Что же касается названий легких кварков: *верхний* (*up*) и *нижний* (*down*), то ключ к их происхождению лежит в аналогии с моментом импульса в квантовой механике. Угловой момент в квантовой механике может иметь проекции, отличающиеся друг от друга только на целое число (в единицах $\hbar$). Заряд также можно себе представить как проекцию вектора (в некотором абстрактном пространстве). Используя такую идею (вернее картинку) для кварков, можно сказать, что вектор зарядов кварков имеет две проекции: $+2/3$ и $-1/3$. Естественно считать, что если вектор имеет положительную проекцию, то он направлен вверх, а если его проекция отрицательна, то он направлен вниз. Отсюда и возникли эти названия, которые сохранились до сих пор, хотя глубокого смысла они не имеют.

В отношении масс кварков следует сделать одно замечание. Необходимо иметь в виду, что масса есть характеристика свободной частицы. А поскольку кварки в свободном состоянии, по-видимому, не существуют, то понятие массы для них не может быть строго определено, и массы кварков представляют собой некоторые эффективные величины. Да и само представление о кварках неоднозначно. Последнее проистекает из специфики современных представлений о сильных взаимодействиях. Однако этот интересный, не решенный до конца в настоящее время вопрос выходит далеко за рамки курса общей физики. Отметим лишь, что во многих моделях оказывается плодотворным представление о *составляющих* (или *конституэнтных*) кварках. Массы составляющих кварков и приведены в табл. 12.1.

Кроме перечисленных ароматов, кварки имеют еще одно квантовое число — цвет: желтый, красный и синий. Причину появления этого квантового числа мы обсудим немного дальше. Таким образом, полное число кварков с учетом различия в цвете равно 18, и столько же имеется антикварков. Согласно современным представлениям из этих истинно элементарных частиц и состоят сотни ядерных частиц адронов, еще недавно считавшихся элементарными. Именно для описания свойств адронов ввели представления о кварках со всей совокупностью их цветов и ароматов. Основное предположение кварковой модели о строении адронов заключается в том, что мезоны состоят из кварка и антикварка — $M = (q_1, \bar{q}_2)$, а барионы из трех кварков — $B = (q_1, q_2, q_3)$. Обычным адронам соответствуют связанные состояния, построенные только из u - и d -кварков. Наличие в связанном состоянии наряду с u - и d -кварками одного s -, c -, b - или t -кварка означает, что соответствующий адрон — странный ($S = -1$), очарованный ($C = 1$), красивый ($b = 1$) или правдивый ($t = 1$). В табл. 12.2 даны примеры кварковой структуры мезонов и барионов.

В таблице приведена структура трех барионов Δ^{++} , Δ^- , Ω^- , которые состоят из трех одинаковых кварков, причем, как показали эксперименты, они находятся в одном и том же квантовом состоянии. В силу того, что кварки — фермионы, этого не должно быть, что и послужило основанием для введения еще одной квантовой переменной — цвета. Таким образом указанные частицы состоят из кварков разного цвета, но ни мезоны, ни барионы цвета не имеют и являются белыми частицами. Цветовая аналогия удобна, поскольку совокупность трех дополнительных цветов дает белый (нулевой) цвет.

Кварки — сильновзаимодействующие частицы. Переносчиками сильного взаимодействия между кварками являются глюоны (g) — нейтральные частицы со спином 1, нулевой массой и обладающие цветовым зарядом. Всего существует восемь раз-

новидностей глюонов, что очень осложняет расчеты сильного взаимодействия. Так как и кварки, и глюоны являются цветными частицами, полевая теория кварковых взаимодействий носит название *квантовая хромодинамика* (КХД). Глюоны «склеивают» кварки в адроны (их название и произошло от английского слова *glue* — клей).

Таблица 12.2

Кварковая структура мезонов и барионов

Частица	Масса, МэВ	Q	I_3	Кварковый состав
π^+	140	+1	+1	$u\bar{d}$
π^0	135	0	0	$(u\bar{u} - d\bar{d})/\sqrt{2}$ *)
π^-	140	-1	-1	$\bar{u}d$
K^+	494	1	+1/2	$u\bar{s}$
K^0	498	0	-1/2	$d\bar{s}$
K^-	494	-1	-1/2	$\bar{u}s$
p	938	+1	1/2	uud
n	940	0	-1/2	udd
Λ^0	1115	0	0	uds
Σ^+	1189	+1	+1	uus
Σ^0	1192	0	0	uds
Σ^-	1197	-1	-1	dds
Δ^{++}	1236	+2	3/2	uuu
Δ^-	1236	-1	-3/2	ddd
Ξ^-	1321	-1	-1/2	dss
Ξ^0	1345	0	1/2	uss
Ω^-	1672	-1	0	sss

*) Истинно нейтральны обе комбинации из кварка и антикварка $u\bar{u}$ и $d\bar{d}$, но в результате сильных взаимодействий эти кварк-антикварковые состояния могут переходить друг в друга, поэтому определенное значение массы имеет лишь квантовомеханическая суперпозиция этих состояний.

Теперь нам надо объяснить, почему кварки невозможно развести, т. е. наблюдать их в свободном состоянии. Гипотеза удержания кварков (она называется также гипотезой конфайнмента, от английского слова *confinement* — пленение), предполагает, что для отрыва кварков друг от друга требуется бесконечная энергия, и, следовательно, такой отрыв физически невозможен. Подобную ситуацию можно себе представить, если считать, что сила, стягивающая кварки, с увеличением расстояния между ними остается неизменной, а значит работа этой силы на бесконечном пути равна бесконечности. Физически это может быть реализовано в том случае, если силовые линии глюонного поля параллельны друг другу, как в плоском конденсаторе линии электрического поля. Говорят, что силовые линии глюонного

поля собраны в трубку, или еще говорят о них как о струне, соединяющей кварки (см. рис. 12.3 а). На рис. 12.3 б показан кварковый удерживающий потенциал.

В первом приближении выражение для удерживающего центрально-симметричного кваркового потенциала имеет вид

$$U_q = -\frac{a}{r} + br. \quad (12.15)$$

Значения констант a и b получают из согласия с экспериментальными данными. Следует заметить, что на малых расстояниях потенциал очень прост и похож на кулоновский. Однако по мере удаления кварков друг от друга (увеличения r в формуле (12.15)) энергия взаимодействия резко увеличивается. Как видно из формулы (12.15), на больших расстояниях $U_q \approx br$, а сила взаимодействия $F = -\partial U_q / \partial r = \text{const}$, что и отражает гипотезу конфайнмента.

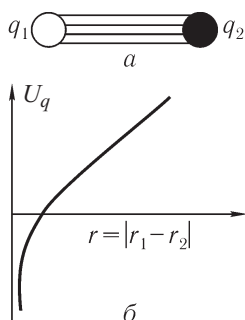


Рис. 12.3

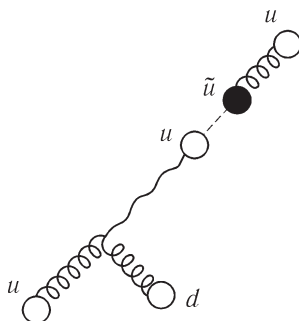


Рис. 12.4

Оценки показывают, что на ядерных расстояниях ($\sim 10^{-13}$ см) энергия взаимодействия кварков составляет около 1 ГэВ, но уже при расстоянии $r \sim 10^{-12}$ см она составляет около 10 ГэВ. Такой энергии вполне достаточно, чтобы могла родиться пара кварк-антикварк. Поэтому при отдалении кварков друг от друга и растяжении струны возникает ситуация, показанная на рис. 12.4, а именно: струна разрывается, и в месте разрыва возникает пара кварк-антикварк. Антикварк соединяется с первичным кварком в мезон и улетает, а оставшийся кварк притягивается обратно к исходному адрону. Изолировать кварк оказывается невозможным. В то же время из этой картины ясно, почему на ядерных масштабах сильное взаимодействие проявляется в виде обмена виртуальными π -мезонами.

С точки зрения кварковой структуры мезоны представляют собой систему «кварк-антикварк», т. е. «частица-античастица». Физикам давно известна такого рода пара — это электрон и позитрон, которые могут образовывать связанное состояние, по-

добное атому водорода. Оно имеет специальное название «позитроний». Однако это означает, что система кварк–антикварк должна иметь, подобно атому, и возбужденные состояния, отвечающие более высоким массам (энергиям) системы. Действительно в системе ($c\bar{c}$), названной *чармонием*, была обнаружена большая совокупность отдельных уровней с разнообразными переходами между ними. По своему значению для физики сильных взаимодействий ($c\bar{c}$)-система может быть сопоставлена с атомом водорода, сыгравшим важную роль в становлении нерелятивистской квантовой механики. Не менее богатый спектр найден и у системы ($b\bar{b}$) — *боттомония*.

Несмотря на то, что кварки не обнаруживаются в свободном состоянии, их существование доказано многочисленными косвенными экспериментами. Гипотеза о кварковой структуре адронов не только позволила объяснить многие, казавшиеся ранее загадочными явления, такие как, например, магнитные моменты протона и нейтрона, но и предсказать многие явления в мире элементарных частиц, впоследствии подтвердившиеся экспериментально.

На современном уровне знаний кварки, подобно лептонам, выглядят как бесструктурные, истинно элементарные частицы, и потому они, в отличие от адронов, называются *фундаментальными частицами*.

12.4. Электрослабое взаимодействие

Многие из сильно взаимодействующих частиц — адронов — имеют электрический заряд и тем самым участвуют в электромагнитных взаимодействиях. Кроме того, адроны участвуют в слабых взаимодействиях, и типичный пример тому — β -распад нейтрона. Однако, как мы показали выше, адроны составлены из кварков. Поэтому вполне естественно ожидать, что электромагнитное и слабое взаимодействия адронов отражает наличие соответствующих взаимодействий у кварков. Теоретическое описание таких взаимодействий было построено в конце 60-х — начале 70-х годов физиками-теоретиками Ш. Глэшоу (р. 1932), С. Вайнбергом (р. 1933) и А. Саламом (р. 1926), удостоенными в 1979 г. Нобелевской премии по физике.

Заслуга этих ученых состоит в создании теории, объединившей в себе два типа взаимодействия, которые долгое время представлялись не связанными друг с другом. В новой теории, теории электрослабого взаимодействия, электромагнитное поле и поле слабого взаимодействия представляются разными компонентами одного поля, с которым связаны четыре кванта — γ , W^+ , W^- , Z^0 . По современной классификации все эти четыре частицы яв-

ляются бозонами. Взаимодействие заряженных частиц, которое, как считалось, происходит лишь путем обмена квантами электромагнитного поля — фотонами, на очень малых расстояниях между частицами ($\sim 10^{-15}$ см и меньше) изменяет свой характер. В игру вступает новый механизм — обмен тяжелым промежуточным нейтральным бозоном Z^0 , и на таких расстояниях следует учитывать оба типа взаимодействия — электромагнитное и слабое. Новая теория существенным образом отличается от старой тем, что в ней взаимодействуют не только заряженные частицы — взаимодействуют протон с нейтроном, два нейтрона, нейтрино рассеивается на нуклонах и т. п. Подчеркнем, что здесь речь идет о взаимодействии, не являющимся сильным.

Еще в 60-х годах физики-теоретики обратили внимание, что существует, по-видимому, какая-то глубокая симметрия между кварками различных ароматов и лептонами. На существование такой симметрии указывает табл. 12.3.

Таблица 12.3

Поклоения фермионов

I	II	III	Заряд
ν_e	ν_μ	ν_τ	0
e	μ	τ	-1
u	c	t	+2/3
d	s	b	-1/3

Как видно из таблицы, электрические заряды частиц, расположенных горизонтально, одинаковы, разности зарядов нейтрино и заряженных лептонов равны разности зарядов верхних и нижних кварков, но в то же время симметрия не является полной, сами заряды у лептонов и кварков естественным образом разбиваются на три группы, или, как говорят, на три поколения фундаментальных частиц. Каждое поколение содержит четыре частицы, занимающие столбец в таблице: «верхний» и «нижний» лептоны и «верхний» и «нижний» кварки. Самые легкие частицы образуют первое поколение. В каждом из последующих поколений заряженные частицы тяжелее, чем в предыдущем. Отметим, что лептоны каждого поколения характеризуются, как указывалось выше, своим лептонным зарядом.

Именно на основе кварк-лептонной симметрии еще в 1964 г. было предсказано существование s -кварка. После открытия в 1975 г. τ -лептона на основе той же симметрии было предсказано существование b - и t -кварков. Правдивый кварк (или top -кварк) был открыт совсем недавно, в 1995 г., в полном соответствии с кварковой симметрией.

Фермионы первого поколения в совокупности с фотонами являются той материей, из которой построена современная Вселенная. Из u - и d -кварков состоят нуклоны, а значит, и ядра атомов, из электронов — атомные оболочки. Без электронных нейтрино не могли бы протекать реакции ядерного синтеза в Солнце и звездах. Что касается фермионов второго и третьего поколений, то их роль в современном мире очень мала, но, по-видимому, они играли важную роль в ранней Вселенной, в первые мгновения так называемого Большого взрыва.

Теперь рассмотрим на нескольких примерах, каким образом промежуточные бозоны участвуют в различных распадах. Основой «слабых» процессов с участием лептонов является испускание и поглощение W -бозонов,

причем эти переходы всегда происходят только внутри одного поколения. В качестве иллюстрации на рис. 12.5 показана диаграмма β -распада отрицательного мюона $\mu^- \rightarrow e^- + \tilde{\nu}_e + \nu_\mu$ с участием W^- -бозона. Этот процесс можно

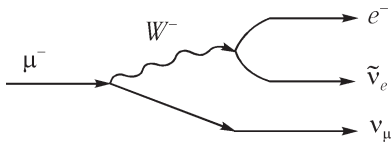


Рис. 12.5

представить как две последовательные стадии: вначале мюон испускает бозон и нейтрино ($\mu^- \rightarrow W^- + \nu_\mu$), а затем отрицательный W^- -бозон рождает пару ($e^-, \tilde{\nu}_e$) (рис. 12.5).

В отличие от лептонов, процессы поглощения и испускания W -бозонов в системе кварков могут приводить к переходам между поколениями. Поэтому наряду с реакциями $u \rightarrow d + W^+$ или $d \rightarrow u + W^-$ происходят кварковые переходы $u \rightarrow s + W^+$ или $u \rightarrow b + W^+$. Конечно, такие переходы между соседними поколениями менее вероятны, чем внутри одного поколения. Цепочки этих превращений идут от массивных кварков к более легким:

$$t \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow s \rightarrow u \longleftrightarrow d. \quad (12.16)$$

В отличие от сильных взаимодействий, в слабых взаимодействиях может изменяться странность или очарование, и для слабых взаимодействий формулируют нестрогий закон сохранения странности

$$\Delta S = 0, \pm 1. \quad (12.17)$$

В качестве примера можно привести распад нейтрального Λ -гиперона

$$\Lambda^0 \rightarrow p + e^- + \tilde{\nu}_e, \quad (12.18)$$

при котором $\Delta S = 1$, а также распад тяжелого B -мезона на D^0 с последующим образованием K^- :

$$B^- \rightarrow D^0 + \mu^- + \tilde{\nu}_\mu, \quad D^0 \rightarrow K^- + W^+. \quad (12.19)$$

Рисунок 12.6 служит иллюстрацией рассмотренных процессов. На нем изображены β -распад нейтрона, который можно рассматривать на кварковом уровне как переход одного из d -кварков в u -кварк по схеме

$$d \rightarrow W^- + u \rightarrow e^- + \tilde{\nu}_e + u, \quad (12.20)$$

и нелептонный распад $\Lambda^0 \rightarrow p + \pi^-$, при котором одновременно с обменом W -бозоном внутри кварковой системы происходит рождение пары $(u\tilde{u})$ при поглощении глюона.

Теория электрослабого взаимодействия наряду с описанием эффекта несохранения пространственной четности позволила указать привлекательную возможность для теоретического описания нарушения CP -инвариантности в слабых процессах. Успехи этой теории вселили надежду на то, что возможно построение новой, более общей теории, которая объединит воедино все известные нам взаимодействия. Эта, еще не созданная, теория уже получила название «Великое объединение». Ее создание явилось бы очередным важным шагом на пути познания тайн микромира.

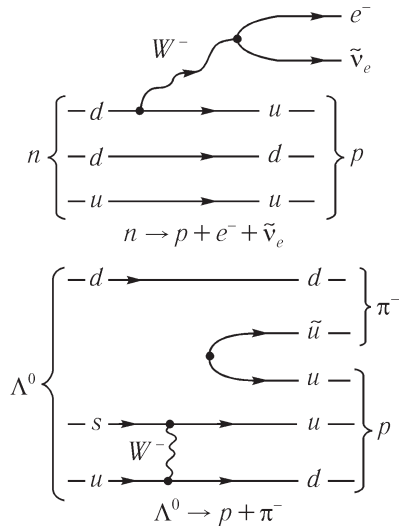


Рис. 12.6

Задачи

1. В эффективном сечении упругого процесса $\pi^+ p \rightarrow \pi^+ p$ при кинетической энергии налетающего пиона $T_\pi = 190$ МэВ (в лабораторной системе координат) наблюдается резонанс с полушириной $\Gamma/2 = 100$ МэВ, называемый Δ^{++} -изобарой. Определить время жизни и массу этой частицы.

Решение. Среднее время жизни $\tau \approx \hbar/\Gamma \approx 3 \cdot 10^{-24}$ с. Для определения массы рассмотрим релятивистский инвариант $s = E^2 - p^2 c^2$ (E и p — полная энергия и полный трехмерный импульс взаимодействующих частиц) в лабораторной системе и системе центра масс:

$$m_\Delta^2 c^4 = E_\Delta^2 - p^2 c^2 = (m_p c^2 + m_\pi c^2 + T_\pi)^2 - [(m_\pi c^2 + T_\pi)^2 - m_\pi^2 c^4],$$

т. е.

$$m_\Delta c^2 = [(m_p + m_\pi)^2 c^4 + 2m_\pi c^2 T_\pi]^{1/2} = 1232 \text{ МэВ}.$$

2. Возможны ли следующие распады частиц, и если нет, то по какой причине:

1) $\Omega^- \rightarrow \Lambda^0 + \pi^-$; 2) $\Xi^- \rightarrow n + \pi^-$; 3) $n \rightarrow p + \mu^- + \tilde{\nu}_\mu$; 4) $n \rightarrow p + e^- + \tilde{\nu}_e$; 5) $p \rightarrow \mu^+ + \tilde{\nu}_\mu$; 6) $\Omega^- \rightarrow \Xi^0 + \mu^-$?

Ответ: 1) нет ($\Delta S = 2$); 2) нет ($\Delta S = 2$); 3) нет ($m_n < m_p + m_\mu$); 4) нет (не сохраняются лептонные заряды L_e и L_μ); 5) нет (не сохраняются B и L_μ); 6) нет (не сохраняется L_μ).

3. Мезонные резонансы ψ и ψ' с массами 3,1 ГэВ и 3,7 ГэВ можно считать соответственно основным и первым возбужденным состояниями в системе очарованных кварков $c\bar{c}$. Пользуясь нерелятивистским приближением и считая, что потенциал взаимодействия кварков $V = -q^2/r$, оценить характерный размер ψ -мезона.

Решение. Задача аналогична задаче о позитронии. Разность энергий между первым возбужденным и основным состояниями $\Delta E = \mu q^4 / (2\hbar^2)(1 - 1/2^2) = 3q^4\mu / (8\hbar^2)$. Здесь q — эффективный «сильный заряд» кварка, μ — приведенная масса системы $c\bar{c}$, т. е. $\mu = m_c/2$, а $m_c = E_\psi/2 = 1,55$ МэВ (энергию взаимодействия считаем малой по сравнению с m_cc^2), и таким образом, $\Delta E = 3m_cq^4 / (16\hbar^2)$. Характерным размером системы $c\bar{c}$ (так называемого чармония) в таком подходе будет радиус первой боровской орбиты $a = \hbar^2 / (\mu q^2) = 2\hbar^2 / (m_cq^2)$, где $q^2 = 4\hbar(\Delta E/3m_c)^{1/2}$. Таким образом, $a = 2\sqrt{3}\hbar / \sqrt{m_c\Delta E} \approx 2 \cdot 10^{-14}$ см.

4. При больших энергиях полное сечение рассеяния pp примерно постоянно и равно 40 мбн. Принимая во внимание кварковую структуру протона и пиона, оценить, какой будет в этих условиях величина полного сечения рассеяния πp . Считая, что для каон-нуклонного рассеяния $\sigma(KN) = 19$ мбн, оценить сечения рассеяния ΛN и ΞN .

Решение. Так как в сильных взаимодействиях при больших энергиях протон и нейтрон ведут себя практически одинаково, то можно предположить, что сечения взаимодействия между нестранными кварками одинаковы, т. е. $\sigma(uu) = \sigma(ud) = \sigma(dd) = \sigma_0$. Будем считать, что при этих энергиях сечение кварк-антикварк равно сечению кварк-кварк, что также оправдывается экспериментальными данными о примерном равенстве сечений частица-частица и частица-античастица при энергиях $E \gg m_c^2$. Тогда сечение $\sigma(pp) = 9\sigma_0$, а $\sigma(\pi p) = 6\sigma_0 \approx 27$ мбн. Для оценки сечений ΛN и ΞN делаем аналогичные предположения о взаимодействии странных кварков с нестранными: $\sigma(su) = \sigma(sd) = \sigma(\bar{s}u) = \dots = \sigma_1$. В соответствии с этим $\sigma(KN) = 3\sigma_0 + 3\sigma_1$, $\sigma(\Lambda N) = 6\sigma_0 + 3\sigma_1$. Поскольку $\sigma_0 = 40/9$ мбн, а $\sigma_1 = (19 - 40/3) = 19/9$ мбн, то $\sigma(\Lambda N) \approx 32$ мбн, и $\sigma(\Xi N) \approx 25$ мбн. Отметим, что эти сечения, рассчитанные в такой простой и, казалось бы, наивной модели, тем не менее очень хорошо согласуются с экспериментальными значениями.

Раздел пятый

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА

ВВЕДЕНИЕ

Все предметы, с которыми «взаимодействует» человек и с которыми мы встречаемся в быту, технике и физическом эксперименте, — это макроскопические тела, состоящие из громадного числа микроскопических составляющих: атомов, молекул, электронов. Поведение каждого такого микрообъекта описывается хорошо известными законами. Описав поведение каждой частицы, мы, в принципе, можем получить полную информацию и о поведении тела в целом.

Допустим, что с помощью сверхбыстродействующей ЭВМ мы решили 10^{20} уравнений для всех атомов спичечной головки. Даже человеку, овладевшему навыками скорочтения, понадобятся миллиарды лет(!) для беглого просмотра результатов вычислений, фиксирующих состояния всех частиц только в один какой-то момент времени. К тому же вся эта информация не очень-то нам интересна.

Сухая спичка или сырая, плотная у нее головка или рыхлая, загорится спичка, когда мы чиркнем ею по коробку, или нет — вот что нам интересно. Как же можно описать *макроскопические параметры* системы, состоящей из большого числа *микроскопических подсистем*?

Тут возможны два подхода. Рассмотрим их на простом примере.

1. Манометр показывает, что давление газа в некотором сосуде равно P . Это означает, что на датчик (чувствительный элемент) манометра площади S действует сила $F = PS$, возникающая из-за свойственного любому газу стремления занять возможно больший объем.

2. На ту же ситуацию можно взглянуть чуть иначе. Подлетающие к датчику молекулы газа отражаются от него, изменяют свой импульс. В результате на датчик действует сила, равная (с точностью до знака) суммарному изменению импульса молекул за единицу времени.

В первом варианте газ, оказывающий давление на манометр, мы считаем сплошной средой, имеющей определенные связанные друг с другом макроскопические характеристики. Например, во многих случаях достаточно знать объем, приходящийся на моль газа, и температуру, чтобы однозначно вычислить давление. В таких случаях говорят, что эти параметры связаны *динамической* зависимостью.

Второй вариант анализа вызывает сомнения в справедливости выводов первого. Реально ли, чтобы в каждую случайно выбранную секунду с датчиком сталкивалось строго одинаковое число молекул? Мо-

жет ли быть так, чтобы в любые равные промежутки времени молекулы передавали датчику абсолютно одинаковый импульс? Представляется более вероятным, что в различные (но равные по величине) промежутки времени показания манометра могут, пусть совсем немного, отличаться. Молекулы газа, хаотически двигаясь внутри сосуда, имеют различные скорости. И число ударов о датчик, и переданный импульс подчиняются законам случая или, строго говоря, *статистическим* закономерностям.

Проверить верность второго варианта можно экспериментально. Если сравнить показания весьма быстродействующего и обычного, достаточно инерционного, манометров, можно увидеть что-нибудь похожее на картину, изображенную на рис. 1. Давление немного меняется, испытывает *флуктуации*, но инерционный манометр просто не успевает реагировать на малые изменения действующей на него силы и показывает вполне определенное, неизменное значение давления.

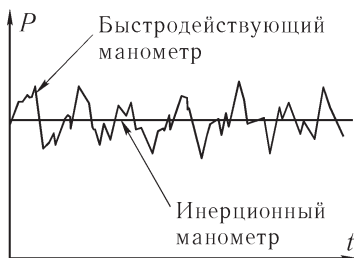


Рис. 1

Вопрос о флуктуациях мы подробнее рассмотрим позже (гл. 4), а сейчас отметим главное. Если происходит достаточно большое число однотипных событий, относительные отклонения результирующей величины от среднего значения становятся малыми. Обычно *характерный масштаб* таких отклонений, масштаб *флуктуаций*, растет с ростом числа событий N как $N^{1/2}$. Но это означает, что относительные флуктуации сглаживаются, они убывают, как $N^{-1/2}$. Применительно к двум рассматриваемым манометрам это приводит к следующей ситуации. Каждый прибор характеризуется *постоянной времени* — временем, которое необходимо, чтобы прибор успел изменить свое показание. За постоянную времени инерционного манометра с его датчиком сталкиваются, к примеру, 10^{16} молекул. Тогда от одного периода измерений к другому его показания меняются лишь на миллионные доли процента, т. е. остаются практически неизменными. Быстродействующий манометр успевает изменить состояние за время, в течение которого с ним сталкиваются «всего» миллион — 10^6 молекул. Его показания колеблются на десятые доли процента, и это вполне заметные флуктуации. При большом N статистические по своей природе соотношения становятся практически однозначными, на макроскопическом уровне явления описываются достаточно точно динамическими законами.

Это обстоятельство очень ясно выразил великий американский физик-теоретик Гиббс (Джозайя Уилрад (1839–1903)): с одной стороны «законы термодинамики описывают поведение систем, состоящих из большого числа частиц», а с другой — эти законы «легко получить из принципов статистической механики, неполным выражением которых они являются». Неполнота эта коренится именно в динамическом характере законов термодинамики, в отказе от рассмотрения флуктуаций.

Таким образом, термодинамика и статистическая физика изучают один и тот же круг явлений — такие процессы в макроскопических телах, в которых существенную роль играет внутреннее, микроскопическое строение этих тел.

Термодинамика использует преимущественно индуктивный подход (от частного к общему), а статистическая физика — в основном дедуктивный (от общего к частному). Сравните, например (см. гл. 4), получение распределения Больцмана в § 4.2 — путем обобщения барометрической формулы, и в § 4.4 — путем конкретизации наиболее вероятного статистического распределения подсистем по состояниям с различными значениями энергии.

В результате анализа многочисленных экспериментов термодинамика приходит к некоторым общим соотношениям и закономерностям. Наиболее важными и всеобъемлющими из них являются *законы природы* — первое и второе *начала термодинамики*.

Применение этих общих соотношений к разнообразным задачам, требующим знания некоторых конкретных характеристик веществ и тел, вызывает, в частности, потребность в построении микроскопических моделей микрообъектов. Важнейшая из таких моделей — *молекулярно-кинетическая теория*.

Дальнейшее развитие атомных, молекулярных представлений привело к формулированию системы постулатов статистической физики.

Подчеркнем, что постулат в физике — результат обобщения опытных данных. Зачастую это далеко не очевидное утверждение, а иной из таких постулатов может прямо противоречить нашим привычным представлениям. Таковы, например, некоторые постулаты теории относительности или квантовой механики.

Молекулярно-кинетическая теория и статистическая физика позволяют получить важные результаты, недоступные эмпирической термодинамике: связать коэффициенты переноса с поведением микроскопических частиц, предсказать значения теплоемкости веществ, рассмотреть флуктуации, пояснить происхождение и уточнить формулировку второго начала термодинамики.

Статистическая физика, как наука о влиянии поведения микроскопических *подсистем*, поведения отдельных атомов и молекул на свойства макроскопических тел, наряду с громадными достижениями, столкнулась также с непреодолимыми затруднениями при объяснении поведения как самих микрообъектов, так и некоторых макроскопических тел. В первую очередь стоит отметить среди явлений, закономерности которых противоречат *классической статистике*, линейчатые спектры атомов, законы излучения, поведение теплоемкости тел при низких температурах.

Эти трудности удалось преодолеть только с разработкой квантовой теории, в том числе *квантовой статистики*. Ее предсказания во многих случаях практически не отличаются от того, что утверждает классическая теория. Это и дало возможность многие закономерности объяснить на основе классических представлений. В то же время

квантовая теория разрешила упомянутые выше проблемы и позволила пойти дальше: предсказать и объяснить новые закономерности, явления, создать новые приборы, действие которых основано на квантовых явлениях, такие, как лазеры, сверхпроводящие соленоиды, подавляющее большинство полупроводниковых приборов.

Настоящий раздел содержит изложение молекулярно-кинетической теории, феноменологической термодинамики, элементов классической и квантовой статистики и примеров применения этих общих теорий к анализу конкретных физических процессов и свойств различных тел.

Первые четыре главы этого раздела посвящены равновесным состояниям, квазиравновесным процессам, малым флуктуациям.

В гл. 5 рассматриваются открытые системы в состояниях, далеких от равновесия — так называемые *диссипативные системы*. Обсуждаются вопросы самоорганизации и другие вопросы *синергетики* (теории поведения таких систем).

Последующие главы (с 6 по 11) посвящены квантовым явлениям в макросистемах.

Глава 1

ЭЛЕМЕНТЫ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

Исторически термодинамика как феноменологическая наука, оперирующая динамическими закономерностями, возникла раньше статистической теории. Первым шагом на пути перехода от элементарной теории теплоты к современной термодинамике, одной из наиболее общих теорий современного естествознания, можно считать вышедшую в 1824 г. работу французского физика С. Карно (1796–1832) «Размышления о движущей силе огня...» В течение века трудами многочисленных ученых, из которых отметим работы немецкого ученого Р. Майера (1814–1878), английского физика Дж. Джоуля (1818–1889), французского физика Б. Клапейрона (1799–1864), немецкого физика-теоретика Р. Клаузиуса (1822–1888), на основе обобщения опытных данных была построена макроскопическая термодинамика.

Зачатки молекулярных представлений возникли в глубокой древности. Еще в V в. до н. э. древнегреческий ученый Левкипп и более подробно его ученик Демокрит (ок. 460–370 гг. до н. э.) разрабатывали атомистическую гипотезу: все тела состоят из мельчайших неизменяемых и неделимых частиц — атомов. Различное взаимное расположение атомов и их движение определяют свойства тел. Никаких опытных обоснований таких представлений, конечно, не было. Это были философские, чисто умозрительные представления о строении окружающих нас тел. На два с лишним тысячелетия их идеи были фактически забыты, и лишь в начале XVII в. Френсис Бэкон, а еще через полвека французский ученый П. Гассенди (1592–1655) и английский физик и химик Р. Бойль (1627–1691) попытались связать тепловые явления с движением мельчайших частей вещества, которые Гассенди предложил называть молекулами. В середине следующего, XVIII в., математик и физик Д. Бернулли (1700–1782) уже количественно объяснил результаты опытов Бойля (закон Бойля–Мариотта, по имени французского физика Э. Мариотта (1620–1684)) на основе молекулярных представлений.

Наконец, в середине XIX в., в основном усилиями Р. Клаузиуса, Дж. Максвелла и Л. Больцмана (1844–1906) была развита молекулярно-кинетическая теория теплоты и заложены основы статистической физики. К концу века Гиббсу удалось

завершить построение классической теории, связав воедино термодинамику и статистику.

Новый этап в развитии теории связан с проникновением в науку в начале нашего века квантовых представлений. Здесь нельзя не отметить в первую очередь таких ученых, как М. Планк, Дж. Бозе, А. Эйнштейн, В. Паули, Э. Ферми, П. Дирак, Л. Д. Ландау.

В последнее время бурно развивается термодинамика неравновесных процессов. Первые шаги в этой области были сделаны еще Больцманом, а современный этап связывается в основном с именем бельгийского ученого русского происхождения И.Р. Пригожина (1917–2003).

Не придерживаясь в изложении материала исторической последовательности, мы, в первую очередь, рассмотрим основы молекулярно-кинетической теории. Между тем стоит отметить, что все основные законы макроскопической, эмпирической, феноменологической термодинамики были открыты и обоснованы еще до победы представлений о молекулярном строении вещества.

1.1. Термодинамическая система. Состояние. Процесс

Предметом термодинамики является анализ поведения *термодинамических систем*, т. е., напомним слова Гиббса, систем, состоящих из большого числа частиц. Слово «частицы» здесь надо понимать достаточно широко. Наиболее общим названием для элементарных составляющих системы будет — *подсистема*. Чаще всего в качестве подсистем, элементов системы, мы будем рассматривать молекулы. Но это совсем не обязательно. К примеру, существует так называемая гидродинамическая модель происхождения рукавов спиральных галактик. В этой модели вещество галактики рассматривается как газ, «молекулами» которого являются звезды. С другой стороны, в плазме наряду с молекулами, атомами, ионами в качестве равноправных подсистем выступают отдельные электроны.

Физические величины, характеризующие систему, иначе говоря, ее *параметры*, измеряются макроскопическими приборами. Таких параметров, с макроскопической точки зрения однозначно и достаточно полно описывающих состояние системы, как оказывается, нужно не очень много. Перечислим основные из них.

Количество вещества — число молей ν . Напомним что *моль* — количество вещества, содержащее такое же число структурных единиц, какое число атомов содержится в 12 г изотопа углерода ^{12}C . Округленное значение этого числа — числа Авогадро — $N_A = 6 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$. Иногда удобнее пользоваться массой

$m = \nu \mu$ (μ — молярная масса) или числом частиц N , связанным с числом молей очевидным соотношением $N = N_A \nu$.

Объем V — величина геометрическая. Комментарии тут излишни.

Давление P — сила, действующая на единицу площади тела, ограничивающего систему.

Температура T — понятие чисто термодинамическое, применимое только по отношению к системе, состоящей из большого числа частиц. На эмпирическом, бытовом, уровне температура «определяется» как мера степени нагретости тела. Для количественного определения температуры требуется некоторое *термометрическое тело*, т. е. объект, изменение свойств которого по соглашению связывается с температурой. Примером такого термометрического тела может служить ртуть в обычном термометре. Состояния, в которые приходит термометр, находящийся в контакте один раз с тающим льдом, а другой раз — с кипящей при нормальном атмосферном давлении водой, принимаются соответствующими в первом случае нулю, а во втором — ста градусам Цельсия. Индикатором температуры служит уровень жидкости в термометре, т. е. фактически ее объем. Далее постулируется равномерность изменения объема (уровня) жидкости при изменении температуры, и мы получаем *эмпирическую* шкалу температур, по крайней мере от 0 до 100 °С.

Как показывает опыт, во многих случаях достаточно знать значения двух параметров, чтобы полностью описать состояние данной массы данного вещества. Значение недостающего параметра можно определить, используя функциональную связь между параметрами — *уравнение состояния*.

К примеру, во многих задачах гидродинамики можно жидкость считать несжимаемой (объем не зависит от давления) и, кроме того, пренебречь температурным расширением жидкости (объем не зависит от температуры). Уравнение состояния сводится к соотношению: $V = \text{const}$.

При анализе поведения достаточно разреженных газов вполне удовлетворительной оказывается модель идеального газа. Уравнение состояния идеального газа (так называемое уравнение Клапейрона–Менделеева)

$$PV = \frac{m}{\mu} RT = \nu RT \quad (1.1)$$

можно, переписав в виде

$$T = \frac{PV}{\nu R}, \quad (1.2)$$

рассматривать в качестве определения температуры. Теперь остается взять некоторую массу газа, достаточно хорошо подчиняющегося уравнению состояния именно идеального газа, выбрать опорную — так называемую *реперную* точку, приписать этой

точке некую температуру T_0 , измерить P_0V_0 . Далее, измеряя в некоторых условиях PV , считаем *идеальногазовую* температуру равной $T = T_0 PV/(P_0V_0)$. Обратим внимание на то, что в данном случае достаточно одной реперной точки. В качестве такой опорной температуры принята температура тройной точки воды, при которой в равновесии находятся лед, вода (жидкость) и водяные пары. В наиболее распространенной шкале Кельвина этой точке приписана температура 273,16 К.

На примере идеального газа мы видим, что достаточно знать значения трех или даже двух (если известно уравнение состояния) параметров, чтобы иметь полную информацию о макроскопическом состоянии тела. Следует, однако, отметить важное обстоятельство. Во всех частях системы значения параметров — температуры, а в отсутствие внешних полей также и давления, плотности — должны быть одинаковы. Только в этом случае и можно говорить о состоянии системы в целом, иначе говоря, о *равновесном состоянии* системы. Строго говоря, только такие состояния и рассматривает термодинамика, только находящаяся в состоянии равновесия система может с полным правом называться *термодинамической системой*. Одно из важных положений термодинамики, основанное на массе опытных фактов, гласит:

любая система, будучи помещенной в неизменные однородные внешние условия, обязательно приходит в равновесие, т. е. в определенное состояние, в котором она и будет находиться сколько угодно долго.

Поясним понятие равновесия на простом примере. Допустим, что, открывая кран K (рис. 1.1), мы заполняем газом из резервуара A откачанный сосуд B . После того, как мы закроем кран, отдельные порции газа будут иметь различные температуры и плотности; они могут участвовать в вихревом движении и т. д.

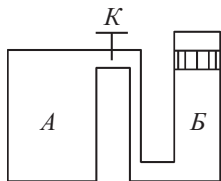


Рис. 1.1

Равновесие явно отсутствует. Однако через некоторое время все макроскопические процессы прекратятся: вихри затухнут, по всему сосуду выровняется давление, более нагретые порции газа передадут часть энергии менее нагретым, т. е. выровняется температура: система пришла в равновесное состояние. Теперь можно говорить о состоянии системы в целом: давлении P , температуре T .

Каким конкретно окажется это состояние, зависит как от свойств системы, так и от внешних условий. Если поршень, закрывающий сосуд, закреплен, то тем самым определен объем, занимаемый газом; если поршень может свободно перемещаться, внешние условия определяют давление в сосуде. При теплопроводящих стенках температура газа в конце концов станет рав-

ной температуре окружающей среды; если стенки теплоизолирующие, температура в равновесии зависит от запаса энергии, которым обладает газ к моменту изоляции от внешнего энергоподвода.

С микроскопической, молекулярной точки зрения это равновесие динамическое. Молекулы не только не стоят на каком-то определенном месте, они даже не движутся по некоторым стационарным орбитам, как, например, планеты Солнечной системы. Молекулы при соударениях непрерывно обмениваются скоростями, быстрые становятся медленными и наоборот; молекула, которая сейчас находится у дна сосуда, через какое-то время может сместиться к поршню; в общем, движение отдельных молекул хаотично, практически непредсказуемо. В то же время характеристики всех, даже весьма малых частей сосуда, одинаковы, если эти части содержат все же достаточно большое число молекул. В какой бы части сосуда и в какой бы момент времени после установления равновесия мы ни взяли 1 см^3 объема, в нем, если это воздух при нормальных условиях, будет $2,7 \cdot 10^{19}$ молекул, причем азота будет втрое больше, чем кислорода, и даже, к примеру, молекул со скоростями от 500 до 600 м/с в любой порции газа будет одинаковое количество. А это значит, что термодинамические параметры (температура, давление), как усредненные характеристики, одинаковы во всех частях сосуда.

Это относится, конечно, не ко всем параметрам. Параметр, значение которого в равновесии одно и то же для любой части системы и равно его значению для системы в целом, называется *интенсивным параметром* состояния. Интенсивными параметрами, очевидно, являются температура, давление, плотность.

Объем, масса (количество вещества, число частиц) относятся к *экстенсивным* параметрам. Значения таких параметров зависят от того, какую часть системы мы рассматриваем. Значения экстенсивных параметров равны сумме их значений для частей системы, поэтому они называются еще *аддитивными* параметрами.

Отметим, что отнюдь не все параметры, значения которых зависят от количественного состава (массы, объема) рассматриваемой части системы, аддитивны. Например, в случае гравитационного (или, если тела заряжены, электростатического) взаимодействия двух тел нельзя сказать, что есть энергия одного тела, и есть энергия другого тела — физический смысл имеет лишь их взаимная энергия.

В то же время некоторые экстенсивные параметры можно «превратить» в интенсивные. Вместо объема можно рассматривать удельный объем, молярный объем или объем, приходящийся на одну частицу (соответственно V/m , V/ν , V/N) или, нако-

нец, плотность. Все эти параметры, непосредственно связанные с объемом, занимаемым системой, являются интенсивными, и в равновесии их значения должны быть одними и теми же для любой части системы и для системы в целом (мы вновь имеем в виду случай отсутствия внешних полей).

Формально говоря, термодинамика, в силу положенных в ее основание постулатов, должна заниматься только равновесными состояниями. Иногда говорят, что эту науку вообще следовало бы назвать термостатикой. В то же время реальный интерес представляют именно процессы, происходящие с термодинамическими системами.

В общем случае рассматривать процесс перехода системы из одного состояния в другое чрезвычайно трудно. Существует, однако, класс процессов, к анализу которых практически в полной мере применимы методы термодинамики. Это так называемые *квазистатические процессы*, в ходе которых в каждый момент времени состояние системы ничтожно мало отличается от равновесного состояния, соответствующего внешним условиям, существующим в этот момент. Очевидно, что это должны быть достаточно медленные процессы, чтобы система успевала подстраиваться под меняющиеся условия. Такие процессы обладают важным свойством — они являются обратимыми. Это означает, во-первых, что система может пройти в обратном направлении через те же состояния, через которые она прошла в прямом процессе, и вернуться в исходное состояние, и во-вторых, для того, чтобы процесс пошел в обратном направлении, достаточно небольшого (в предельном случае — бесконечно малого) изменения внешних условий.

Обратимся вновь к рис. 1.1. Допустим, поршень может свободно перемещаться в сосуде. После установления равновесия поместим на поршень гирю. Равновесие нарушится. Система начнет переход в новое состояние равновесия. Процесс перехода будет явно не квазистатическим. В этом особенно наглядно можно убедиться, если сосуд теплоизолирован. Если после установления нового равновесия мы уберем гирю с поршня, система не вернется в исходное состояние — произошедшие процессы, следовательно, были необратимыми.

Но можно сходный процесс провести иначе. Будем класть на поршень по песчинке, пока не наберется количество песка, по весу равное гире. Нарушение равновесия при добавлении каждой песчинки будет ничтожным. Газ все время будет находиться почти точно в равновесном состоянии. Если теперь так же, по песчинке, убрать груз, состояние системы будет практически неотличимо от исходного. Нам удастся в хорошем приближении осуществить прямой и обратный квазистатические процессы. Си-

стема вернется в исходное состояние. Именно такие процессы и рассматривает термодинамика.

Отметим два обстоятельства, подчеркивающие полезность анализа обратимых процессов, несмотря на то, что в природе практически все процессы необратимы. Во-первых, нередко какой-нибудь необратимый процесс настолько мало отличается от подобного обратимого, что результаты этих двух процессов, например, конечные состояния системы, невозможно различить ни при какой реально достижимой точности измерений. Во-вторых, не имея возможности подробно проанализировать необратимый процесс, термодинамика во многих случаях может предсказать его результаты, определить конечное состояние системы, указать, что изменится в результате такого процесса в системе и в других, взаимодействующих с ней, телах.

Если происходит квазистатический процесс, системе в каждый момент времени можно приписать определенное состояние. А значит, в каждый момент времени справедливо уравнение состояния. Это позволяет установить определенные связи между изменениями различных параметров системы.

Простейший и наиболее важный случай — изменение двух параметров состояния при неизменном значении третьего. Такие процессы называются изопараметрическими: изохора при неизменном объеме, изобара при неизменном давлении, изотерма при неизменной температуре. Рассмотрим некоторые примеры.

Изменим немного температуру. Если давление не меняется, изменение объема равно $\Delta V_P = (\partial V / \partial T)_P \Delta T$. Если при постоянной температуре меняется давление, то $\Delta V_T = (\partial V / \partial P)_T \Delta P$. В общем случае $\Delta V = (\partial V / \partial T)_P \Delta T + (\partial V / \partial P)_T \Delta P$. Рассмотрим процесс, в результате которого объем не изменится: $\Delta V = (\partial V / \partial T)_P \Delta T + (\partial V / \partial P)_T \Delta P = 0$. Заметим, что мы рассматриваем небольшие (в пределе — бесконечно малые) изменения параметров. Иначе сами частные производные в ходе процесса могут изменить свои значения.

Итак, пусть изменения температуры и давления малы. Так как по определению частной производной $(\partial T / \partial P)_V = \lim(\Delta T_V / \Delta P_V)$, при стремлении ΔT_V и ΔP_V к нулю, предыдущее равенство можно преобразовать к виду

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1. \quad (1.3)$$

Из этого соотношения с очевидностью следует, что все три частных производные одновременно не могут быть положительными. В действительности ограничения на знаки производных более жесткие. Дело в том, что производная $(\partial P / \partial V)_T$ всегда отрицательна.

Для доказательства предположим противное. Поместим в сосуде под поршнем вещество с положительной производной $(\partial P/\partial V)_T$. Пусть снаружи постоянны температура и давление. После установления равновесия чуть-чуть сдвинем поршень; для определенности пусть объем уменьшится. Но тогда должно уменьшиться и давление вещества под поршнем. Поршень дальше сдвинется внутрь сосуда, объем еще уменьшится, уменьшится и давление, и так далее, пока знак производной не изменится.

Состояния с положительной производной $(\partial P/\partial V)_T$, таким образом, *абсолютно неустойчивы*. Это означает, что любое, сколь угодно малое изменение внешних условий или самой системы приводит к ее уходу из этого состояния.

Вернемся к соотношению (1.3). Если знак одной из производных фиксирован, и этот знак — минус, две оставшиеся производные должны всегда иметь одинаковые знаки.

Если тела при нагревании расширяются (речь идет о процессе при постоянном давлении), то есть $(\partial V/\partial T)_P > 0$, то и $(\partial P/\partial T)_V > 0$ — если нагревать тело при постоянном объеме, вырастет давление. Как известно из опыта, у воды в диапазоне от 0 до 4 °C при нагревании под постоянным давлением уменьшается объем, т. е. $(\partial V/\partial T)_P < 0$. Не производя эксперимента, можно с уверенностью утверждать, что и производная $(\partial P/\partial T)_V$ в этом диапазоне у воды отрицательна.

Соотношение между тремя частными производными — факт чисто математический. Подобного рода связь существует между любыми тремя параметрами, если они достаточно полно характеризуют состояние тела (или если другие параметры неизменны).

Рассмотрим для иллюстрации резиновый шнур, растянутый грузом (рис. 1.2).

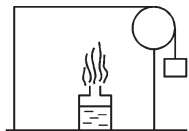


Рис. 1.2

Чтобы увеличить длину резинки, надо увеличить силу — $(\partial l/\partial f)_T > 0$. Теперь изменим температуру — подогреем резинку. Мы видим, что длина ее уменьшается — $(\partial l/\partial T)_f < 0$. Очевидно, что возвращение к прежней длине при

новой температуре требует увеличения силы — $\Delta T > 0$, $\Delta f > 0$, т. е. мы вернулись к прежней длине — $(\partial f/\partial T)_l > 0$. Из трех производных одна отрицательна. Количественные измерения подтверждают, что справедливо соотношение

$$\left(\frac{\partial l}{\partial f}\right)_T \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l \left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_f = -1. \quad (1.4)$$

Таким образом, соотношение, полученное для набора P , V , T , оказывается справедливым и для параметров f , l , T .

В данном случае аналогия между l , f , с одной стороны, и V , P , с другой стороны, практически очевидна. В случае,

например, электрического или магнитного поля, поля тяжести и т. д. аналогия усматривается не так легко.

Тем не менее, общие закономерности сохраняются. Это позволяет иногда упрощать вывод общих соотношений, рассматривая лишь удобный конкретный объект. Конечно, затем должна быть внимательно прослежена правомерность обобщения полученного результата. Для нас удобным объектом будет служить простейшая термодинамическая система — идеальный газ.

1.2. Идеальный газ

Изучение механики мы начинали с изучения материальной точки. Анализ поведения этой простейшей механической модели облегчил нам переход к изучению более сложных объектов.

В термодинамике аналогичную роль выполняет идеальный газ.

Смысл построения модели — выделение тех черт явления и характеристик объекта, которые в рассматриваемом круге событий играют существенную роль. Неисчерпаемая сложность реальных объектов не позволяет прямоком в полном объеме анализировать явления природы. Совсем с небольшой долей преувеличения можно сказать, что наука состоит в построении моделей и последующем их анализе с помощью математики.

С точки зрения чисто математической, идеальный газ — это некое тело, вещество, подчиняющееся уравнению $PV = RT$ (имеется в виду моль газа).

Физически — это модель маленьких упругих шариков, хаотически движущихся во всем доступном им объеме и взаимодействующих лишь при непосредственном соприкосновении. Такая модель, конечно, приспособлена к нашим макроскопическим представлениям. Между тем описывает она поведение совокупности микроскопических объектов — молекул. В частности поэтому она имеет определенные границы применимости. Но сложности возникают еще до того, как начинают играть роль специфические свойства микрообъектов.

Уже простейший вопрос о размере «шариков» не имеет однозначного ответа. Если верить уравнению состояния, эти размеры следует считать бесконечно малыми. Действительно, при неограниченном возрастании давления объем газа станет сколь угодно малым. Следовательно, собственно молекулы объема не имеют. Но, с другой стороны, шарики взаимодействуют друг с другом, сталкиваются. Без этого невозможно было бы установление равновесия в газе. Значит, они все же должны иметь какие-то конечные размеры. Ниже мы увидим, что с этой точки зрения молекулам идеального газа разумно приписать вполне конкретный диаметр d , порядка 10^{-10} м.

Это означает, что модель идеального газа применима лишь для достаточно разреженных газов, когда объем сосуда значительно превышает суммарный объем молекул. Если суммарный объем «шариков» становится сравнимым с объемом сосуда, модель, конечно, абсолютно непригодна. В действительности модель «отказывает» несколько раньше. Размер молекул должен быть мал по сравнению с длиной свободного пробега — расстоянием λ , которое молекула пролетает от соударения до соударения. Тогда время, в течение которого молекулы заметно взаимодействуют друг с другом, мало; в этом случае взаимодействия можно рассматривать как соударения упругих шаров.

В конце концов решение вопроса о пригодности модели в каком-либо конкретном случае определяется точностью, которой мы требуем для расчетов, проводимых по соответствующим формулам. Если воздух сжимается при комнатной температуре от атмосферного давления до нескольких атмосфер, значение параметра d/λ остается в пределах 10^{-5} – 10^{-4} , и можно ожидать при использовании уравнения состояния идеального газа точности расчета конечного объема не хуже десятой доли процента. Если же речь идет о сотнях атмосфер, d/λ возрастает примерно до 10^{-2} , и можно ошибиться на несколько процентов. Устраивает нас такая точность — можно пользоваться моделью идеального газа, не устраивает — надо использовать другие формулы, привлекать более сложную модель.

Модель идеального газа позволяет связать макроскопические параметры с характеристиками молекул. Проиллюстрируем это расчетом давления идеального газа.

Пусть в единице объема находится n молекул. Модуль составляющей скорости, перпендикулярной плоскости стенки, пусть равен v_x . Так как половина молекул летит от стенки, за время τ на единицу поверхности стенки попадут $n \cdot v_x \tau / 2$ молекул. При упругом ударе каждая молекула передает стенке импульс $2mv_x$ (m — масса молекулы). В итоге давление (импульс, полученный единицей поверхности в единицу времени) оказывается равным $n \cdot mv_x^2$. В действительности у разных молекул разные значения v_x . Поэтому мы должны подставить среднее значение этой величины $\langle v_x^2 \rangle$. Теперь учтем, что $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, а средние значения составляющих скорости, очевидно, должны быть одинаковы. Тогда $\langle v_x^2 \rangle = \langle v^2 \rangle / 3$, и мы получаем окончательное выражение для давления идеального газа:

$$P = \frac{2}{3} n \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle. \quad (1.5)$$

Давление идеального газа составляет $2/3$ плотности кинетической энергии поступательного движения молекул. Вернемся

к формуле (1.1). Учтем, что $\nu = N/N_A$, а $n = N/V$. Кроме того, введем новую константу — постоянную Больцмана $k_B = R/N_A$. Формула (1.1) примет следующий вид:

$$P = nk_B T. \quad (1.6)$$

Сравнивая формулы (1.5) и (1.6), имеем $\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = (3/2)k_B T$ или

$$T = \frac{2}{3} \frac{\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle}{k_B}. \quad (1.7)$$

Полученное выражение можно считать еще одним определением температуры. Эта, так называемая *газокинетическая температура*, совпадая с температурой идеальноегазовой, связывает этот макроскопический параметр с характеристиками микрочастиц — молекул.

Конечно, трудно представить, что для определения температуры (и давления) мы будем измерять энергию отдельных молекул и вычислять ее среднее значение. Основной смысл выражения (1.7) состоит в том, что температура является мерой энергии поступательного движения молекул газа.

Следует, однако, отметить, что связь давления и плотности энергии газа определяется характером зависимости кинетической энергии частицы ε от ее импульса p . У молекул, как и вообще у всех массивных частиц, $\varepsilon = p^2/2m$. В то же время у частицы с нулевой массой — фотона $\varepsilon = pc$, c — скорость света.

Повторив процедуру, аналогичную той, что мы проделали для молекул, в случае излучения (идеального газа фотонов) мы вместо формулы (1.6) получим $P = n\langle \varepsilon \rangle/3$. Давление излучения равно $1/3$ плотности его энергии.

1.3. Явления переноса

Чтобы система, находящаяся в контакте со средой, пришла в состояние равновесия, внешние условия должны быть не только неизменными, но и *однородными*. Если, например, температура на границе системы не меняется со временем, но различна в разных точках границы, в системе установится некоторое *стационарное*, но не равновесное состояние. Температура в каждой точке системы тоже со временем не будет меняться (после более или менее длительного переходного процесса), но в разных точках она будет различной. Говорить о температуре системы в целом нельзя, равновесное состояние не достигнуто. Происходит *стационарный процесс переноса* тепла через систему.

В основном именно стационарные процессы переноса мы и рассмотрим. Если условия на границе системы, а следовательно, и в самой системе, меняются достаточно медленно, процессы пе-

реноса можно считать квазистационарными. К таким процессам во многом применимы закономерности стационарных процессов.

Любая макроскопическая неоднородность означает отсутствие равновесия. Так как система стремится к равновесию, возникает некоторый поток, ведущий к выравниванию параметров различных частей системы, сглаживанию неоднородности. В таких случаях говорят, что в системе происходит *процесс переноса*.

Рассмотрим три основных процесса переноса: *диффузию* — перенос вещества, *вязкость* (внутреннее трение) — перенос импульса, и *теплопередачу* — перенос тепла (энергии).

Диффузия. Равновесие предполагает, кроме всего прочего, тождественность состава вещества по всей системе. Если в некоторой части объема, занимаемого смесью веществ, окажется избыток одного из компонентов, то за счет теплового движения молекул будет происходить выравнивание концентраций вплоть до достижения однородности состава по всему объему, т. е. будет происходить процесс диффузии.

Стационарный процесс диффузии можно осуществить, например, если опустить один конец трубки в достаточно большой сосуд с водой, а второй конец обдувать относительно сухим воздухом (рис. 1.3); при этом концентрация молекул воды вблизи ее поверхности будет все время соответствовать давлению насыщенных паров. По высоте трубки установится некоторое стационарное распределение концентрации водяных паров.

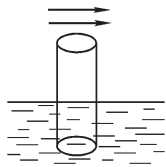


Рис. 1.3

Мерой интенсивности процесса диффузии является поток молекул диффундирующего вещества. Как показывает опыт, плотность потока I (число частиц, пересекающих единичную площадку, перпендикулярную направлению потока, в единицу времени) пропорциональна скорости изменения концентрации по соответствующей координате. Для одномерного случая, таким образом, *закон Фика* имеет вид

$$I = -D \frac{dn}{dx}. \quad (1.8)$$

В общем случае, в трехмерном пространстве, следует писать

$$I = -D \nabla n = -D \operatorname{grad} n = -D \left(\mathbf{i} \frac{\partial n}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial n}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial n}{\partial z} \right), \quad (1.9)$$

где D — коэффициент пропорциональности между градиентом концентрации и потоком — называется *коэффициентом диффузии*.

Вязкость. С механизмом передачи импульса за счет тангенциальных напряжений в жидкости мы познакомились в разделе «Механика». Напомним *закон Ньютона*: если x -составляющая

скорости меняется, например, вдоль оси y , на площадке, перпендикулярной оси y , в направлении x возникает напряжение

$$\tau_{xy} = -\eta \frac{du_x}{dy}. \quad (1.10)$$

Коэффициент η носит название *вязкость*, (или коэффициент вязкости). Иногда его называют динамической вязкостью (или динамическим коэффициентом вязкости), чтобы отличить от кинематической вязкости $\nu = \eta/\rho$, с которой мы познакомимся чуть позже.

Необходимо подчеркнуть, что u — скорость макроскопического движения, направленного движения порций вещества, а не отдельных молекул; особенно важно это помнить при анализе вязкости газов.

Теплопередача. Передача тепла, т. е. перенос энергии, может осуществляться с помощью различных механизмов.

Все тела, температура которых отлична от абсолютного нуля, излучают электромагнитные волны. При комнатной температуре это в основном излучение инфракрасного диапазона. Так происходит *лучистый теплообмен*.

В поле силы тяжести еще одним механизмом теплопередачи может служить *конвекция*. Если к сосуду, содержащему жидкость или газ, тепло подводится через днище — кастрюля с водой подогревается на плитке, то в первую очередь прогреваются нижние слои вещества, их плотность уменьшается, они всплывают вверх и отдают часть полученного тепла крышке. В таком случае говорят о *естественной конвекции*. Конвекция может быть и *принудительной* (вынужденной), когда происходит механическое перемешивание — работает бетономешалка, хозяйка мешает суп и т. п. При этом, конечно, происходит перемешивание вещества, и в этом смысле конвекция является альтернативным механизмом выравнивания концентрации.

Мы сосредоточим внимание на *молекулярной* теплопроводности, т. е. на передаче тепла за счет движения отдельных молекул, когда макроскопические потоки вещества отсутствуют. В этом случае плотность потока тепла (количество теплоты, протекающее через единицу поверхности, перпендикулярную направлению потока, в единицу времени) определяется *законом Фурье* (по имени французского физика и математика Ж. Фурье (1768–1830)):

$$q = -\kappa \frac{dT}{dx}, \quad (1.11)$$

где κ — *коэффициент теплопроводности*. В трехмерном случае $q = -\kappa \nabla T$.

Коэффициенты переноса D , η , κ в общем случае являются эмпирическими параметрами, значения которых находятся из

экспериментальных данных. Однако для газов они могут быть рассчитаны на основе молекулярно-кинетических представлений.

Тепловые скорости молекул при комнатной температуре составляют сотни метров в секунду. Между тем, если мы откроем пробирку даже с очень сильно пахнущим веществом, на расстоянии в несколько метров запах будет ощутим только через минуту-другую, а никак не через сотые доли секунды (если нет движения воздуха, например, сквозняка, если отсутствует конвекция). Конечно, дело в том, что молекулы газа движутся совсем не по прямой, а по весьма запутанной траектории, так как по дороге они многократно сталкиваются с другими молекулами. От столкновения до столкновения молекулы пролетают совсем небольшое расстояние.

Длина свободного пробега. После каждого соударения направление скорости молекулы меняется. Центр молекулы движется по ломаной линии (рис. 1.4). Летящая молекула столкнется с теми молекулами среды, центры которых находятся внутри «ломаного цилиндра» с основанием $\sigma = \pi(r_1 + r_2)^2$, где r_1, r_2 — радиусы сталкивающихся молекул. Величина σ носит название *эффективное поперечное сечение столкновения* или просто *сечение столкновения* (см. раздел 4, гл. 11). Для одинаковых частиц диаметра d сечение равно $\sigma = \pi d^2$.

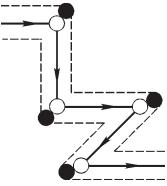


Рис. 1.4

Проследим за молекулой в течение достаточно продолжительного времени Δt . Тогда можно считать, что она пройдет некоторое расстояние $l = \langle v \rangle \Delta t$, где $\langle v \rangle$ — средняя тепловая скорость молекул, и столкнется с молекулами, центры которых находятся в объеме «ломаного цилиндра», равном $l\sigma = \sigma \langle v \rangle \Delta t$. При концентрации молекул в сосуде n число столкновений за это время равно числу молекул в объеме $l\sigma$, т. е. $N = n\sigma \langle v \rangle \Delta t$. В результате для длины свободного пробега получаем: $\lambda = l/N = 1/(n\sigma)$.

Конечно, не каждый раз от соударения до соударения молекула пролетает расстояние λ . Такое происходит лишь в среднем.

Чтобы разобраться, какими бывают конкретные значения длины пробега, разберем модельный опыт. Рассмотрим поток частиц, занимающий единичное сечение, который входит в сосуд с газом (рис. 1.5).

Если концентрация частиц в сосуде равна n , в слое толщины dx на пути пучка находится $n dx$ молекул. Доля молекул, испытавших соударения на расстоянии dx равна отношению «загороженной» площади к сечению пучка (которое мы приняли равным единице), т. е.

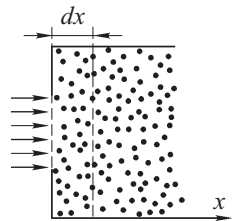


Рис. 1.5

$\sigma n dx$. Такой же процесс выбывания частиц из потока будет происходить и в каждом следующем слое. Если до какого-то сечения x дошло N частиц, изменение их числа в очередном слое толщины dx равно $dN = -N \cdot \sigma n dx$. Если исходное число частиц в пучке равно N_0 , то до сечения x дойдет число частиц, равное

$$N = N_0 \exp(-\sigma n x). \quad (1.12)$$

Так как в каждом очередном слое Δx испытывает соударения одинаковая доля оставшихся частиц, а число частиц неуклонно убывает, абсолютное количество частиц, испытавших соударение после прохождения некоторого расстояния x падает с ростом x по экспоненте. Среднее же расстояние, пройденное частицей до соударения, равно как раз $1/(\sigma n)$, т. е. той величине, которую мы назвали (средней) длиной свободного пробега λ .

Мы считали одну молекулу движущейся, а остальные, с которыми она сталкивается, неподвижными. В действительности они, конечно, тоже движутся в среднем со скоростью $\langle v \rangle$. Из-за этого молекула, за которой мы наблюдаем, будет испытывать столкновения несколько чаще. Частота столкновений определяется относительной скоростью молекул $\langle v \rangle \sqrt{2}$, в то время как перемещение относительно стенок сосуда — длина пробега — скоростью $\langle v \rangle$. Поэтому окончательно для длины свободного пробега мы должны записать следующее выражение:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma}. \quad (1.13)$$

Коэффициенты переноса в газах. Длина свободного пробега и тепловая скорость молекул — параметры, знание которых позволяет вычислить коэффициенты переноса в газах.

Коэффициент диффузии. Рассмотрим стационарный процесс диффузии некоторого газа в смеси. Выберем ось z по направлению градиента концентрации, т. е. по направлению наибольшей скорости ее возрастания (рис. 1.6).

Рассмотрим единичную площадку, перпендикулярную оси z , в области, где концентрация диффундирующего газа равна n ; подсчитаем поток через площадку.

Воспользуемся самой простой моделью пространственного распределения скоростей молекул. Будем считать, что молекулы движутся по трем взаимно перпендикулярным направлениям: налево — направо, вверх — вниз, к нам — от нас. За время свободного пробега τ через площадку пройдут молекулы, находящиеся на расстоянии, не превышающем $\langle v \rangle \tau = \lambda$, и движущиеся по на-

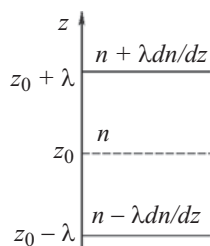


Рис. 1.6

правлению к рассматриваемой площадке. Если скорость роста концентрации равна dn/dz , на расстоянии λ от площадки «вниз» концентрация равна $n - \lambda dn/dz$. Тогда «снизу» за время τ площадку пройдет $N_1 = (\tau \langle v \rangle / 6)(n - \lambda dn/dz)$ молекул. Сверху, в направлении, противоположном оси z , пройдет, соответственно, $N_2 = (\tau \langle v \rangle / 6)(n + \lambda dn/dz)$ молекул. Общая плотность потока получается равной $(N_1 - N_2)/\tau = -(\lambda \langle v \rangle / 3) dn/dz$.

Сравнивая полученное выражение с формулой (1.8), получаем

$$D = \frac{\lambda \langle v \rangle}{3}. \quad (1.14)$$

Коэффициент вязкости. Если в газе существует макроскопическое движение, скорость каждой молекулы можно представить как векторную сумму скорости направленного движения u и тепловой скорости v . Выберем ось z в направлении увеличения скорости «организованного» движения газа. Рассуждаем примерно так же, как при выводе коэффициента диффузии (рис. 1.7).

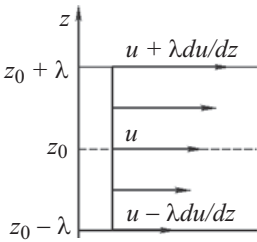


Рис. 1.7

Снизу, из плоскости $z_0 - \lambda$, в единицу времени на единицу площади придет $n \langle v \rangle / 6$ молекул с импульсом $m(u - \lambda du/dz)$, сверху — такое же число молекул с импульсом $m(u + \lambda du/dz)$.

Плотность потока импульса равна силе, действующей на единицу площади, т. е. тангенциальному напряжению. Если, например, скорость направлена по оси x , мы получаем

$$\tau_{xz} = \frac{mn \langle v \rangle}{6} \left[\left(u - \lambda \frac{du}{dz} \right) - \left(u + \lambda \frac{du}{dz} \right) \right] = - \frac{mn \langle v \rangle \lambda}{3} \frac{du}{dz}.$$

Сравнивая полученное выражение с формулой (1.10), имеем

$$\eta = \frac{mn \langle v \rangle \lambda}{3} = \rho \frac{\langle v \rangle \lambda}{3}. \quad (1.15)$$

Коэффициент теплопроводности. Полностью аналогичные рассуждения позволяют рассчитать и коэффициент теплопроводности. Каждая молекула, приходящая из области с меньшей температурой, приносит энергию $c_1(T - \lambda dT/dz)$. Здесь c_1 — коэффициент пропорциональности между температурой и средней энергией молекулы, т. е. теплоемкость газа при постоянном объеме в расчете на одну молекулу. Соответственно молекулы, идущие из более нагретой области, несут каждая энергию $c_1(T + \lambda dT/dz)$. Плотность потока тепла равна

$$q = \frac{n \langle v \rangle}{6} c_1 \left[\left(T - \lambda \frac{dT}{dz} \right) - \left(T + \lambda \frac{dT}{dz} \right) \right] = - \frac{nc_1 \lambda \langle v \rangle}{3} \frac{dT}{dz}.$$

Сравнивая с формулой (1.11), получаем коэффициент теплопроводности

$$\kappa = \frac{nc_1\lambda\langle v \rangle}{3} = c_v^{\text{об}} \frac{\lambda\langle v \rangle}{3} = \rho c_v^{\text{уд}} \frac{\lambda\langle v \rangle}{3}, \quad (1.16)$$

где $c_v^{\text{об}}$ — теплоемкость газа при постоянном объеме в расчете на единицу объема — объемная теплоемкость, а $c_v^{\text{уд}} = C_v/\mu$ — на единицу массы — удельная теплоемкость (C_v — теплоемкость моля).

Уравнение теплопроводности. В общем случае при теплопередаче температура вещества может меняться. Могут, конечно, меняться концентрация в процессе диффузии, распределение скоростей под действием сил вязкости. В таких случаях говорят, что происходит нестационарный процесс переноса. Мы ограничимся анализом нестационарной теплопроводности.

Рассмотрим одномерный случай. Если в сечениях x и $x + dx$ (рис. 1.8) градиенты температуры различны, различными будут и потоки тепла через эти сечения. Но это означает, что некоторое количество теплоты не доходит от первого сечения до второго. Между сечениями x и $x + dx$ «оседает» некоторая энергия (она, конечно, может быть отрицательной), температура вещества изменяется. Допустим, энергию единицы массы вещества можно представить в виде $u = cT$, тогда энергия всего вещества между x и $x + dx$ составит $U = \rho c T S \Delta x$ и на ее изменение в течение времени Δt потребуется количество теплоты $\Delta Q = [\partial(\rho c T S \Delta x)/\partial t] \Delta t = [\partial(\rho c T)/\partial t] S \Delta x \Delta t$. Это тепло обеспечивается разностью потоков $\Delta Q = -(\partial q/\partial x) S \Delta x \Delta t$. Приравнявая два выражения для ΔQ и учитывая соотношение (1.11) для q , получаем

$$\frac{\partial(\rho c T)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right). \quad (1.17)$$

Чаще всего рассматривается случай, когда ρ , c , κ — постоянные, и тогда уравнение принимает вид

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa}{\rho c} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \chi \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (1.18)$$

Здесь $\chi = \kappa/(\rho c)$ — некоторая новая характеристика процесса теплопередачи — *температуропроводность* (или *коэффициент температуропроводности*).

Обратим внимание на одно важное соотношение. Если мы сравним коэффициент диффузии, коэффициент температуропроводности и кинематический коэффициент вязкости $\nu = \eta/\rho$, то для газов (и только для газов!) они оказываются равными друг

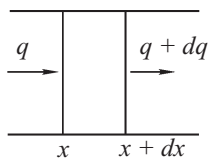


Рис. 1.8

другу:

$$D = \chi = \nu = \frac{\lambda \langle v \rangle}{3}. \quad (1.19)$$

Необходимо отметить, что равенство (1.19) должно выполняться в рамках модели идеального газа, молекулы которого представляют собой твердые шарики, взаимодействующие лишь при соприкосновении. Размер «шариков» — молекул — мы теперь можем вычислить, измерив коэффициент теплопроводности или коэффициент диффузии в каком-нибудь газе. Можно также рассчитать размер молекул, измерив, например, плотность сжатого газа $\rho_{\text{ж}}$. Таблица 1.1 иллюстрирует на примере аргона расхождение значений диаметра молекулы и сечения столкновения, рассчитанных из различных исходных величин.

Таблица 1.1

Исходная величина	κ	D	$\rho_{\text{ж}}$
Диаметр молекулы (в ангстремах: $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$)	2,86	3,82	4,35
Сечение (в относительных единицах)	1	1,73	2,11

Величина порядка 3–4 Å типична для диаметра молекулы, значит, сечение столкновения имеет величину порядка $\sigma \approx 3 \times 10^{-19} \text{ м}^2$. Исходя из этого, мы теперь можем рассчитать коэффициенты переноса в газах. При нормальных условиях концентрация молекул составляет $n \approx 2,5 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$; соответственно длина пробега $\lambda \approx 10^{-7} \text{ м}$. Принимая значение средней тепловой скорости молекул $\langle v \rangle \approx 500 \text{ м/с}$, можем получить для коэффициента диффузии оценку $D \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$. Эти оценки согласуются с экспериментальными данными; например, в воздухе при нормальных условиях коэффициент диффузии аммиака равен $2 \cdot 10^{-5}$, а водяных паров — $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$. Примерно такие же значения имеют коэффициенты кинематической вязкости и температуропроводности газов при нормальных условиях. Так, для воздуха (смесь азота и кислорода) $D = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $\nu = 1,3 \cdot 10^{-5}$, $\chi = 1,9 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$, что лишний раз подтверждает адекватность использованной приближенной методики расчета коэффициентов переноса.

Разреженные газы. При вычислении длины свободного пробега по формуле (1.13) учитываются только соударения между молекулами. Столкновения со стенками не принимаются в расчет. Это возможно лишь при выполнении условия $\lambda \ll d$ (d — некоторый характерный размер сосуда).

Если формально рассчитанная величина λ заметно превышает d , столкновения со стенками становятся преобладающими. Тогда дело практически сводится к замене в выражениях для коэффициентов переноса $1/(n\sigma)$ на d .

С такой ситуацией мы встречаемся в *сосуде Дьюара* (в частности, в обычном бытовом термосе). Стенки термоса делают двойными (рис. 1.9), промежуток откачивают примерно до 10^{-2} Па.

При этом $1/(n\sigma) \approx 1$ м, в то время, как зазор между стенками $d \approx 1$ мм. В обычных условиях коэффициент теплопроводности, согласно формуле (1.16), не зависит от давления: уменьшение концентрации n (плотности ρ) компенсируется пропорциональным ростом λ . Но, начиная с давления порядка 10 Па, величина $1/(n\sigma)$ становится примерно равной d , и реальная длина пробега перестает расти. Если давление, а значит, и концентрацию молекул, уменьшить еще в 1000 раз, теплопроводность также упадет в 1000 раз.

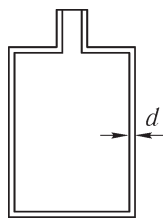


Рис. 1.9

Если d становится сравнимым с λ (в данном контексте под «длиной пробега» λ мы понимаем просто величину $1/(n\sigma)$), газ нельзя рассматривать как сплошную среду. Поэтому, в частности, становятся неприменимыми представления о переносе импульса от слоя к слою газа, теряет смысл понятие вязкости. Например, нельзя использовать *формулу Пуазейля* (в 1840 г. французский ученый М. Пуазейль (1799–1869) экспериментально установил закономерность течения жидкости через капилляр) при расчете протекания газа по трубе, если диаметр трубы d сравним с λ или меньше этой величины.

Когда $d \ll \lambda$, пропускную способность трубы надо рассчитывать иначе. В таком режиме молекулы соударяются практически только со стенками трубы, перетекание газа можно рассматривать как диффузию при значении коэффициента диффузии $d\langle v \rangle/3$ и градиенте $(n_2 - n_1)/L$, где L — длина трубки, а n_1 и n_2 — концентрации в сосудах, соединенных трубой. Если сечение трубы равно S , для потока, используя формулу (1.9), получаем

$$\frac{dN}{dt} = S \frac{d\langle v \rangle}{3} \frac{n_1 - n_2}{L}. \quad (1.20)$$

Подставляя среднюю скорость $\langle v \rangle = (8k_B T/\pi m)^{1/2}$, концентрацию молекул $n = P/(k_B T)$ и сечение $S = \pi d^2/4$, получаем *формулы Кнудсена* (по имени датского физика К. Кнудсена (1871–1949)) для числа молекул, переходящих из сосуда в сосуд в единицу времени

$$\frac{dN}{dt} = \frac{d^3}{6L} \sqrt{\frac{2\pi}{k_B T m}} (P_1 - P_2), \quad (1.21)$$

или для перетекающей в единицу времени массы газа

$$\frac{dM}{dt} = \frac{d^3}{6L} \sqrt{\frac{2\pi m}{k_B T}} (P_1 - P_2). \quad (1.22)$$

Из формул (1.21), (1.22) видно, что в *молекулярном* или *кнудсеновском режиме течения*, т. е. при $1/(n\sigma) \gg d$, поток пропорционален d^3 , тогда как в *вязком* или *пуазейлевом режиме* пропорционален d^4 .

О процессах переноса в жидкостях и твердых телах.

Процессы переноса в конденсированных средах протекают существенно иначе, чем в газах. В газах молекулы после свободного пробега соударяются с другими молекулами и меняют величину и направление скорости. Переместившись на соответствующее расстояние (если нас интересует диффузия), перенесся на это расстояние импульс или энергию (если мы рассматриваем соответственно вязкость или теплопроводность), молекулы начинают новый цикл процесса переноса.

В конденсированных средах молекулы непрерывно взаимодействуют с соседями, будучи в большей (в твердых телах) или меньшей (в жидкостях) степени «привязанными» к определенному положению. Это обстоятельство по-разному влияет на коэффициенты переноса.

Диффузия в жидкостях и особенно в твердых телах протекает гораздо медленнее, чем в газах.

В конденсированном состоянии молекуле, чтобы изменить свое местоположение, необходимо обладать некоторой избыточной энергией, достаточной для разрыва связей с соседями. Обычно величина этой энергии (энергии активации) составляет от 0,1 до 1–2 эВ, в то время как тепловая энергия при комнатной температуре $k_B T \approx 0,025$ эВ. Количество молекул, имеющих достаточно большую энергию ϵ , пропорционально $\exp(-\epsilon/k_B T)$. При комнатной температуре таких молекул в жидкости немного, а в твердых телах совсем мало.

В результате типичные значения коэффициентов диффузии в жидкостях при комнатной температуре на 4–5 порядков меньше, чем в газах при нормальных условиях, а в твердых телах еще на много порядков меньше.

Например, коэффициенты диффузии поваренной соли, хлористого калия, этилового спирта, аммиака в воде, камфары, фенола в спирте, иода в воде, спирте, уксусной кислоте все лежат в пределах $(1-2) \cdot 10^{-9}$ м²/с. Диффузия более крупных органических молекул зачастую протекает еще медленнее: разновидности сахара (сахароза, фруктоза, лактоза) имеют коэффициенты диффузии в воде в пределах $(3-5) \cdot 10^{-10}$ м²/с.

В твердых телах при комнатной температуре диффузия во многих случаях вообще практически не происходит. Так, для диффузии цинка в медь получаем расчетное значение коэффициента диффузии порядка 10^{-34} м²/с, что соответствует миллионам лет для «времени проникновения» диффундирующего вещества

в «растворитель» на расстояние порядка атомных размеров. В то же время при такой большой энергии активации (разности ϵ и $k_B T$) коэффициент диффузии резко зависит от температуры. Для той же пары цинк + медь при 500 °С диффузия становится вполне заметной: $D \approx 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$. При дальнейшем повышении температуры рост коэффициента диффузии продолжается, и в расплавленных металлах он обычно даже выше, чем в обычных жидкостях при комнатной температуре. Впрочем, в жидкостях он тоже растет с ростом температуры, хотя и не так быстро.

Вязкость жидкости определяется способностью движущегося в ней тела заставить молекулы жидкости изменить взаимное расположение, а значит, тоже зависит от величины энергии активации. Но эта зависимость обратная — с ростом температуры вязкость жидкости падает. При комнатной температуре динамическая вязкость η жидкостей намного выше, чем у газов.

В то же время кинематическая вязкость ν нередко у жидкостей ниже. Сравним воздух и воду. У воздуха (при нормальных условиях) $\eta = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}$ и $\nu = 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$; у воды же $\eta = 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, но кинематическая вязкость $\nu = 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$. Подобные значения вязкости у керосина, спирта, а у ацетона, бензина, этилового эфира в несколько раз ниже. Зато такие вязкие жидкости как растительное масло, глицерин имеют коэффициенты η в сотни и тысячи раз больше, чем вода. У таких жидкостей, конечно, кинематическая вязкость ν также значительно выше, чем у газов.

Теплопроводность в конденсированном состоянии благодаря непрерывному взаимодействию соседствующих молекул осуществляется быстрее, чем в газах. Соответственно, характерные значения коэффициента теплопроводности жидкостей и твердых тел в десятки и сотни раз выше, чем у газов.

Диапазон разброса значений теплопроводности у твердых тел весьма велик. Металлы, в которых перенос тепла осуществляется легкими, подвижными электронами (скорости электронов проводимости в металлах примерно в тысячу раз выше скоростей молекул газов при комнатной температуре), имеют коэффициент теплопроводности порядка 100–500 Вт/(м · К) против 0,1–0,5 у жидкостей. У газов при комнатной температуре κ лежит в пределах 0,01–0,03 Вт/(м · К), лишь у гелия и водорода достигая величин 0,15–0,18 Вт/(м · К), что объясняется малой массой молекул этих газов. В то же время теплопроводность некоторых теплоизоляционных материалов приближается к теплопроводности газов. Так, у различных пенопластов она бывает равной 0,05 и даже 0,02 Вт/(м · К). Это связано с их пористым строением — теплопроводность сплошных образцов соответствующих материалов, как правило, на порядок выше.

Задачи

1. Резиновый шнур при увеличении нагрузки на 10 г изотермически растягивается на 1 см. Шнур нагрели, и его длина уменьшилась на 4 см. Как надо изменить нагрузку, чтобы при новой температуре длина шнура оказалась равной исходной?

Указание. Воспользоваться формулой (1.4).

Ответ: Увеличить нагрузку на 40 г.

2. При нагреве моля идеального газа на $\Delta T = 1$ К при постоянном объеме давление возрастает на $\Delta P = 10$ Па. Если при том же исходном состоянии нагреть газ на 1 К при постоянном давлении, объем увеличится на $\Delta V = 1$ дм³. Определить параметры исходного состояния газа.

Указание. Воспользоваться формулой (1.3) и уравнением состояния идеального газа.

Ответ:

$$P = \frac{R\Delta T}{\Delta V} = 8,3 \cdot 10^3 \text{ Па}; \quad V = \frac{R\Delta T}{\Delta P} = 0,83 \text{ м}^3; \quad T = \frac{PV}{R} = \frac{R(\Delta T)^2}{\Delta P \Delta V} = 830 \text{ К}.$$

3. В сосуде постоянного объема находится кислород (O₂). После того, как в сосуде был осуществлен электрический разряд, половина молекул кислорода распалась на атомы, а температура газа выросла вдвое. Как изменилось давление?

Ответ: Давление выросло в 3 раза.

4. В настоящее время в околоземном пространстве находится примерно $N \approx 10^3$ рукотворных тел (спутники, обломки аварий и т. д.).

Принимая толщину «заселенного» слоя атмосферы равной $h = 100$ км, а характерный размер объектов — $l = 1$ м, оценить «время жизни» отдельного тела. Считать, что тела «вымирают» только в результате взаимных столкновений, т. е. торможение в атмосфере не учитывать.

Оценить также время между столкновениями любых двух рукотворных тел — насколько часто вообще должны происходить столкновения в околоземном пространстве.

Решение. Средняя высота, на которой летают тела, и толщина слоя h гораздо меньше радиуса Земли ($R_3 \approx 6400$ км). Поэтому объем слоя можно считать равным $V \approx 4\pi R_3^2 h$. Принимая сечение $\sigma \sim l^2$, получаем «длину свободного пробега» $\lambda \sim 1/(n\sigma) \sim V/(Nl^2)$.

Относительные скорости тел по порядку величины равны первой космической скорости $v \sim 8$ км/с. Время «свободного пробега» — время жизни отдельного тела — равно $\tau_1 \approx \lambda/v \sim V/(vNl^2) \approx \pi R_3^2 h/(vNl^2) \approx 10^5$ лет.

Столкновения во всем заселенном слое придется ждать в $N/2$ раз меньшее время, т. е. $\tau \approx 200$ лет.

5. В цилиндрическом сосуде находится идеальный газ при температуре T_0 и давлении P_0 . Боковые стенки сосуда — теплоизолирующие. Крышку сосуда нагревают до температуры $T = 4T_0$, а температура дна поддерживается равной T_0 . Определить установившееся давление в сосуде. Объем сосуда остается постоянным.

Решение. Рассчитаем профиль температуры в сосуде. Так как боковые стенки не пропускают тепло, через любое сечение сосуда проходит один и тот же поток тепла. Это условие мы можем записать в следующем виде: $q \sim \kappa(x)(dT/dx) = \text{const}$, где x — расстояние от дна. Как следует из формулы (1.16), коэффициент теплопроводности пропорционален средней тепловой скорости молекул $\langle v \rangle$ или $\kappa \sim \sqrt{T}$. Значит, $\sqrt{T} dT = A \cdot dx$ (A — некоторая константа) или $T^{3/2} = A_1 x + B$, где A_1 и B — новые константы. Подставляя значения $T(x=0) = T_0$ и $T(x=l) = 4T_0$ (l — длина сосуда), получаем $T = T_0(1 + 7x/l)^{2/3}$.

Пусть сечение сосуда равно S . Масса газа, приходящаяся на элемент длины dx , равна $dm = \rho S dx$. Из уравнения (1.1) $\rho = m/V = \mu P/(RT)$, и тогда $dm = \mu P/(RT) S dx$.

Полная масса газа в сосуде запишется в виде

$$m = \frac{\mu PS}{RT_0} \int_0^l \frac{dx}{(1 + 7x/l)^{2/3}} = \frac{3\mu PS l}{7RT_0}.$$

Из начальных условий масса равна $m = \mu P S l / (RT_0)$. Отсюда $P = 7P_0/3$.

6. При нагреве азота N_2 практически все молекулы диссоциировали на атомы, и в результате коэффициент самодиффузии $\bar{D}$ вырос в 3 раза. Как изменился коэффициент теплопроводности κ ?

Указание. Молярная теплоемкость при постоянном объеме равна для двухатомного газа $C_V = 5R/2$, для одноатомного $C_{V1} = 3R/2$.

Ответ: $\kappa_1/\kappa = (D_1/D)(C_{V1}/C_V)(\mu/\mu_1) = 3 \cdot (3/5) \cdot 2 = 3,6$.

7. При нагреве азота N_2 от температуры T до температуры $T_1 = 4T$ практически все молекулы диссоциировали на атомы, а коэффициент теплопроводности вырос вдвое.

Как отличается сечение столкновения атомов азота от сечения столкновения молекул?

Решение. Запишем выражение (1.16) в форме $\kappa = nm(C_V/\mu)v/(3n\sigma)$.

Очевидно, что $m_1/\mu_1 = m/\mu$, и для отношения теплопроводностей имеем $\kappa_1/\kappa = (C_{V1}/C_V)(v_1/v)(\sigma/\sigma_1)$. Отсюда получаем

$$\frac{\sigma_1}{\sigma} = \frac{\kappa}{\kappa_1} \frac{v_1}{v} \frac{C_{V1}}{C_V} = \frac{\kappa}{\kappa_1} \sqrt{\frac{T_1}{T}} \frac{\mu}{\mu_1} \frac{C_{V1}}{C_V} = \frac{1}{3} \cdot 2 \cdot \sqrt{2} \cdot \frac{3}{5} = 2\sqrt{\frac{2}{5}} \approx 0,564.$$

Глава 2

ЭЛЕМЕНТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Взаимодействие тел приводит к изменению их состояния. В механике в основном рассматриваются такие воздействия на тела, которые приводят к изменению состояния движения этих тел как целого: силы вызывают ускорения, моменты сил приводят тела во вращение. Анализ изменения внутреннего состояния тел носит, как правило, вспомогательный характер: знание деформаций, например, позволяет определить силы и моменты.

Термодинамика в этом смысле противоположна механике: отвлекаясь в большинстве случаев от движения тела как целого, она сосредотачивает внимание на происходящих при взаимодействии изменениях внутреннего состояния тела, состояния *термодинамической системы*.

Совершая работу над поршнем насоса, мы не сдвигаем велосипед, а повышаем давление и температуру воздуха внутри камеры велосипедного колеса (заодно меняется и масса содержащегося в камере воздуха).

Конечно, изменение внутреннего состояния тел может вызвать и механическое движение. Нагревая газ в сосуде под поршнем, мы заставим поршень сдвигаться. Солнечное излучение не приводит непосредственно в движение воздух. Оно нагревает поверхность Земли, от нее нагревается воздух, но именно это вызывает движение воздушных масс: от легкого ветерка до могучих ураганов.

Таких примеров можно привести много, и все они показывают, что обмен энергией с другими телами является важнейшей характеристикой взаимодействия системы со средой. Поэтому изучение термодинамики мы начнем с обзора механизмов передачи энергии и анализа влияния энергообмена на состояние тела.

2.1. Работа. Тепло. Внутренняя энергия

Как известно из механики, чтобы изменить энергию тела, надо совершить над ним работу. Проведем несложный опыт. Подключим манометр к сосуду, в котором под поршнем находится газ (рис. 2.1).

Сожмем газ, а затем быстро вернем поршень в исходное положение. Мы увидим, что давление в сосуде выросло. Так как

объем принял первоначальное значение, по-видимому, выросла и температура газа. Но это означает, что выросла его энергия. Дело в том, что при достаточно быстром перемещении поршня на обратном ходе газ совершает работу меньше той, которая была совершена над ним при прямом ходе поршня. Итак, мы совершили процесс, в результате которого объем системы равен первоначальному, а ее энергия увеличилась.

Того же результата можно добиться, вообще не совершая работы. Приведем сосуд в соприкосновение с более нагретым телом, например, поместим его в ванночку с горячей водой. Никакой *макроскопической* работы не совершается, однако давление при постоянном объеме растёт, энергия газа увеличивается. В таком случае говорят, что к системе *подвели некоторое количество теплоты* (можно также сказать: количество тепла или даже просто — некоторое тепло).

При теплообмене передача энергии происходит на микроскопическом уровне, при столкновениях молекул. Результат каждого отдельного столкновения предсказать невозможно. Но в среднем, с макроскопической точки зрения, при соударении энергичных молекул нагретой воды со стенками сосуда энергия переходит от воды к сосуду, при столкновениях менее энергичных молекул газа энергия (конечно, тоже только в среднем, только в макроскопическом масштабе) переходит от стенок сосуда к газу. В результате энергия обязательно перетекает от горячей воды к холодному газу.

Очень важным является случай, когда состояние системы не зависит от состояния соседних тел. В этом случае говорят, что система помещена в *адиабатическую* оболочку, т. е. оболочку, не допускающую теплообмена с окружающей средой (название произошло от греческого слова *adiabatos* — непреходимый: энергия не может «переходить» через такую оболочку). Состояние такой системы можно изменить только совершая работу. Практическим примером оболочки, являющейся хорошим приближением к адиабатической, может служить колба бытового термоса — так называемый сосуд Дьюара.

У системы, помещенной в адиабатическую оболочку, появляется интересное свойство: *работа* при переводе ее из некоторого состояния 1 в определенное конечное состояние 2 *не зависит от пути* (от способа перевода системы из одного состояния в другое). Можно двигать поршень быстрее или медленнее; можно дать газу сильно расшириться, а затем несколько сжать его; можно, наоборот, слегка сжать газ, а потом уже производить расширение. Если система находится в условиях адиабатической изоляции (только в этом случае!), и если исходные и конечные

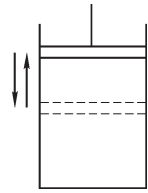


Рис. 2.1

состояния системы во всех процессах одинаковы, суммарная работа будет одна и та же.

Предположим теперь, что в результате внешнего воздействия у адиабатически изолированной системы меняются только термодинамические параметры (P , V , T). Система не приходит в движение как целое, не начинает вращаться и т. п. Не изменилась кинетическая энергия движения системы как целого, ее потенциальная энергия, например, в поле тяжести, в электрическом поле или какая-либо другая макроскопически наблюдаемая энергия. Работа тем не менее совершена, система получила энергию. Видимо, изменилась некая внутренняя энергетическая характеристика системы. И изменение этой характеристики не зависит (при наличии адиабатической изоляции) от пути перехода системы из одного состояния в другое. Но это означает, что такая характеристика — *внутренняя энергия* системы — является *функцией состояния*, т. е. однозначной функцией параметров состояния системы. Если известны объем, давление, температура, однозначно известна и внутренняя энергия.

Обозначим буквой A работу, совершаемую системой. Работу, совершаемую над системой внешними телами, обозначим той же буквой со штрихом: A' . Очевидно, что $A' = -A$. Тогда можно записать для изменения внутренней энергии U :

$$U_2 - U_1 = A'_{\text{ад}} = -A_{\text{ад}}.$$

Еще раз подчеркнем, что изменение энергии равно работе только в случае адиабатической изоляции системы.

Обратимся к противоположному случаю: система не совершает работы (в том числе и отрицательной, то есть не совершается работа над системой). Состояние системы меняется при теплообмене. Если меняется состояние — меняется внутренняя энергия. Изменение энергии мы можем определить, осуществив переход из того же начального состояния в то же конечное в условиях адиабатической изоляции системы. Тогда естественно принять за количество теплоты, полученное системой в процессе, осуществляемом без совершения работы, изменение внутренней энергии системы.

Заметим, что теперь у нас появляется возможность ввести понятие температуры, не зависящее ни от какого-либо эмпирического параметра, как это было при введении различных эмпирических температурных шкал, в частности, идеально газовой температуры, ни от конкретной модели, как мы это делали в случае газокINETической температуры.

Приведем систему A в контакт с некоторым телом B . Пусть система A при этом не совершает работы. Если ее внутренняя энергия в результате теплообмена увеличится, то это означает, что *термодинамическая температура* тела B была вы-

ше температуры системы; если же внутренняя энергия системы уменьшится, то была выше ее температура. Если теплообмена не будет (в отсутствие адиабатической изоляции), то температуры считаем равными.

Введенное таким образом понятие температуры будет однозначным только при выполнении условия *транзитивности* равенства температур: если нет теплообмена при контакте тела A как с телом B , так и с телом C , то и при контакте тел B и C не должно быть теплообмена между ними. Опыт показывает, что это условие всегда выполняется. Иными словами:

если температуры тел B и C порознь равны температуре тела A , то они равны между собой.

Пока мы определили термодинамическую температуру только на качественном уровне. Количественное ее определение требует привлечения основных законов термодинамики — так называемых первого и второго начал, к рассмотрению которых мы и переходим.

2.2. Первое начало термодинамики

Изменить энергию системы можно двумя принципиально различными способами:

1) совершая работу — осуществляя изменение макроскопических параметров системы, описываемое динамическими соотношениями,

2) подводя к системе тепло — при этом передача энергии происходит хаотически на микроуровне и подчиняется статистическим закономерностям; однако макроскопический результат всегда однозначно предопределен — тепло переходит от более нагретого тела к менее нагретому.

Аддитивность этих двух способов энергообмена — суть *первого начала термодинамики*: изменение энергии системы ΔE равно сумме работы A' , совершенной над системой, и подведенного к ней количества теплоты Q :

$$\Delta E = Q + A'. \quad (2.1)$$

В термодинамике, как правило, не представляет интереса кинетическая энергия, связанная с движением системы как целого и т. п. Поэтому почти всегда в формулах фигурирует внутренняя энергия. Если мы еще заменим работу внешних сил работой системы, то получим обычный вид первого начала:

$$\Delta U = Q - A. \quad (2.2)$$

Если известны изменения температуры и объема, еще тем не менее неизвестно, какое было подведено количество теплоты и какая совершена работа. Разные величины мы получим, если

в одном процессе сначала изменилась температура, затем объем, а в другом — сначала объем, затем температура. Ни с одной из этих величин не совпадет результат, если температура и объем меняются одновременно.

Одинаковой во всех трех случаях будет только сумма подведенного тепла и совершенной внешними телами работы, т. е. изменение внутренней энергии системы.

Работа против сил внешнего давления при изменении объема на величину ΔV равна $P\Delta V$. Действительно, работа равна произведению силы F на перемещение Δx . Пусть на поршень сечения s мы поместили гирию массы m . Тогда сила $F = mg$ создает давление $P = F/s$. При перемещении на расстояние Δx работа равна $\Delta A = F\Delta x = Ps\Delta x = P\Delta V$.

Если объем изменяется от значения V_1 до V_2 , то в общем случае надо записать

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV. \quad (2.3)$$

На графике в PV координатах это — площадь под кривой, изображающей зависимость давления от объема.

Рассмотрим три варианта перехода системы из состояния 1 в состояние 2 (рис. 2.2). Если сначала растет объем, а затем давление, работа изображается прямоугольником V_113V_2 , заштрихованным на рисунке; заметим, что на участке 32 работа не совершается, т. к. не изменяется объем. Если давление линейно растет при изменении объема, работа равна площади трапеции V_1123V_2 ; эта площадь больше, значит во втором варианте работа больше. Еще больше она, если вначале при неизменном объеме вырастает давление, а уже затем растет объем, — это площадь прямоугольника V_142V_2 .

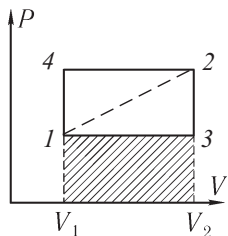


Рис. 2.2

Внутренняя энергия — функция состояния, поэтому при любом способе перехода из состояния 1 в состояние 2 она изменяется на одну и ту же величину. В то же время работа зависит от конкретного пути изменения состояния системы, а значит, в силу первого начала на разных путях перехода к системе должны быть подведены различные количества теплоты.

Для бесконечно малого изменения параметров системы имеем

$$\delta A = PdV. \quad (2.4)$$

Различие в обозначениях малых величин (dU , но δQ и δA) отражает различный их математический смысл. Величина dU — дифференциал функции состояния, внутренней энергии системы.

Это *полный дифференциал*, т. е. он может быть записан в виде суммы частных дифференциалов. Например, в переменных T и V можно записать

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV. \quad (2.5)$$

А вот о величинах δA и δQ этого сказать нельзя. В отличие от внутренней энергии работа и количество теплоты не являются функциями состояния. Они — функции процесса. Поэтому их малые изменения нельзя считать дифференциалами.

Характеристикой интенсивности теплообмена служит *теплоемкость*, определяемая как количество теплоты, которое надо подвести к телу *в данном процессе*, чтобы его температура возросла на единицу (на один кельвин):

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (2.6)$$

Используя соотношения (2.4), (2.5) и (2.6) запишем первое начало в виде

$$C dT = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + P dV. \quad (2.7)$$

Рассмотрим несколько важных частных случаев.

1. Изохорический процесс: $V = \text{const}$. Перепишем (2.7), только укажем нижним индексом величину, которая в данном процессе остается постоянной:

$$C_V dT_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV_V + P dV_V. \quad (2.8)$$

Само собой разумеется, что $dV_V = 0$. И мы получаем

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (2.9)$$

Изохора — единственный квазистатический процесс, в котором не совершается работа, все тепло идет на изменение внутренней энергии системы. Поэтому теплоемкость C_V имеет особое значение, и именно ее обычно имеют в виду, когда говорят просто о «теплоемкости вещества».

2. Изобарический процесс: $P = \text{const}$.

$$C_P dT_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT_P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV_P + P dV_P. \quad (2.10)$$

Но $dV_P/dT_P \equiv (\partial V/\partial T)_P$. Используя выражение (2.9) для C_V , получаем

$$C_P - C_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right]. \quad (2.11)$$

Полученное соотношение между двумя теплоемкостями справедливо для любого вещества. Однако стоит выделить два частных случая.

У конденсированных сред, т. е. жидкостей и твердых тел, производная $(\partial V/\partial T)_P$ обычно мала (исключение — жидкости вблизи критической температуры), поэтому C_P и C_V очень близки по величине, и зачастую их на практике не различают.

Другой важный случай — идеальный газ. Во-первых, его внутренняя энергия (суммарная кинетическая энергия молекул) не зависит от объема, занимаемого газом, т. е. $(\partial U/\partial V)_T = 0$. Во-вторых, из уравнения состояния нетрудно получить, что $(\partial V/\partial T)_P = \nu R/P$.

Если произвести расчет для моля вещества (именно теплоемкость моля, *молярную теплоемкость*, если не оговорено иное, договоримся обозначать прописной буквой C), мы получим соотношение Роберта Майера: $C_P - C_V = R$.

3. Политропа (для идеального газа). Любой процесс, в ходе которого теплоемкость остается постоянной, называется *политропическим*.

Дифференциальное уравнение политропы для моля идеального газа выглядит следующим образом:

$$C dT = C_V dT + \frac{RT}{V} dV \quad \text{или} \quad (C - C_V) \frac{dT}{T} = R \frac{dV}{V}.$$

Если еще C_V не зависит от температуры, то мы после интегрирования получаем

$$T^{(C_V - C)/R} V = \text{const}.$$

Используя уравнение состояния, преобразуем это соотношение в стандартное *уравнение политропы* :

$$PV^{(C - C_P)/(C - C_V)} = PV^n = \text{const}. \quad (2.12)$$

Величина $n = (C - C_P)/(C - C_V)$ называется *показателем политропы*.

Изохора и изобара — частные случаи политропы. Еще одна важная политропа — *адиабата*. Это процесс в отсутствие теплообмена, в котором $\delta Q = 0$, т. е. формально $C = 0$. Для показателя адиабаты принято специальное обозначение $\gamma = C_P/C_V$. Уравнение адиабаты идеального газа при использовании этого обозначения принимает вид

$$PV^\gamma = \text{const} \quad (2.13)$$

и называется уравнением *адиабаты Пуассона*.

Отметим еще раз, что это уравнение квазистатического адиабатического процесса. Если идеальный газ совершает процесс в условиях адиабатической изоляции, но этот процесс нельзя

считать квазистатическим, пользоваться соотношением (2.13) нельзя.

Рассмотрим несколько примеров адиабатических процессов, важных как с теоретической, так и с практической точки зрения. И в качестве первого примера рассмотрим как раз необратимый процесс расширения газа в пустоту, когда уравнение адиабаты Пуассона использовать нельзя.

Опыт Гей-Люссака–Джоуля. Разделим теплоизолированный сосуд на две части; одну заполним газом, в другой создадим вакуум (рис. 2.3). Теперь удалим перегородку и тем самым дадим возможность газу заполнить весь сосуд. Измерим температуру газа в начальном состоянии и тогда, когда после заполнения газом всего сосуда установится равновесие.

Оказывается, что для идеального газа эти две температуры всегда равны. Неважно, какую часть сосуда газ занимал вначале, какова была его начальная температура — конечная будет такой же.

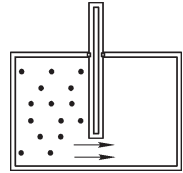


Рис. 2.3

Рассмотрим энергетический баланс процесса. Сосуд по условию теплоизолирован — тепло к газу не подводится (и не отводится от него), т. е. $\Delta Q = 0$. Работы газ не совершает: если оболочка жесткая, нет перемещения — нет работы: $\Delta A = 0$. Но вместе взятые эти два утверждения означают, что не изменилась внутренняя энергия газа: $\Delta U = \Delta Q + \Delta A = 0$. Нетрудно сделать вывод, что *внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема*. Этот вывод хорошо согласуется с моделью упругих шариков, взаимодействующих только при непосредственном соприкосновении; но подчеркнем, что опыт Гей-Люссака–Джоуля позволяет сделать его независимо от модели, т. е. независимо от того, приняли мы какую-либо модель или нет.

Отметим, что фактически и французский физик и химик Ж. Гей-Люссак (1778–1850) в 1807 г., и повторивший в 1845 г. его опыт Джоуль соединяли два сосуда с газом, давления в которых были вполне ощутимыми, хотя и существенно различными. При этом они обнаружили, что расширяющийся газ охлаждается, а сжимающийся — нагревается. Гей-Люссак на этом и остановился. Джоуль же поместил всю систему из двух сосудов в единый термостат. Оказалось, что в конечном итоге теплоотдача от газа термостату равна нулю. Анализ этого эксперимента послужил важным подспорьем на пути к открытию закона сохранения энергии, т. е. первого начала термодинамики.

Рассмотрим несколько иной опыт.

Дросселирование. Заставим газ вытекать из сосуда, где поддерживается давление P_1 , в пространство, где давление равно P_2 , например, в атмосферу, через элемент, имеющий большое гидродинамическое сопротивление. Таким элементом может слу-

жить достаточно длинная узкая трубка, полузакрытый кран; на практике чаще всего применяется пористая пробка (рис. 2.4).

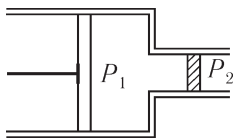


Рис. 2.4

Этот процесс называется дросселированием. Если дросселирование протекает в условиях отсутствия теплообмена, то оно называется адиабатическим дросселированием или *процессом Джоуля–Томсона* (по имени английского физика У. Томсона (лорд Кельвин, 1824–1907)).

Для того чтобы вытеснить газ, занимающий в сосуде объем V_1 , надо совершить работу $A_1' = P_1 V_1$. При выходе из пробки газ совершит работу $A_2 = P_2 V_2$. При отсутствии теплообмена из первого начала имеем: $U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2$, т. е. $U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2$. Иначе говоря, величина

$$H = U + PV \quad (2.14)$$

в процессе Джоуля–Томсона сохраняется, т. е. в конце процесса эта величина принимает то же значение, что и в его начале; по ходу процесса состояние каждой очередной порции газа меняется весьма сложным образом.

Так как U и PV — функции состояния системы, то их сумма H — также функция состояния; называется эта величина *энтальпией*. То есть можно сказать, что процесс адиабатического дросселирования — это *изоэнтальпический* процесс.

В отсутствие теплоизоляции количество тепла, подведенное к газу в процессе дросселирования, очевидно, должно быть равно изменению его энтальпии. Для моля идеального газа получим

$$\Delta H = \Delta(U + PV) = \Delta(U + RT) = C_v \Delta T + R \Delta T = C_p \Delta T.$$

Таким образом, во-первых, при адиабатическом дросселировании идеального газа его температура не меняется, и во-вторых, если дросселирование не адиабатично, то подведенное к газу тепло равно $Q = \Delta H = C_p \Delta T$.

На первый взгляд опыт Джоуля–Томсона не отличается принципиально от подлинных опытов Гей-Люссака и Джоуля, соединивших сосуды с существенно различными давлениями. Однако различие есть, и оно весьма существенно. В опыте Джоуля–Томсона параметры газа в сосуде поддерживаются постоянными — для этого приходится затрачивать работу, например, перемещать поршень (чаще, конечно, работу совершает компрессор, поддерживающий постоянное давление в сосуде). В опытах же Гей-Люссака–Джоуля работа по вытеснению очередных порций газа из сосуда в сосуд совершается газом, остающимся в первом сосуде за счет его внутренней энергии, что и приводит к охлаждению. Над газом, содержащимся во втором

сосуде, совершают работу «вновь прибывшие» порции газа из первого сосуда, и во втором сосуде температура растет.

Адиабатическое истечение газа. Еще раз изменим условия опыта. Пусть газ вытекает из сосуда через короткую трубку. Такая трубка, с одной стороны, сформирует поток, движение газа в котором будет направленным. С другой стороны, гидродинамическое сопротивление короткой трубки невелико, и при конечном перепаде давлений газ будет заметно ускоряться. То есть будет меняться кинетическая энергия газа, как целого.

Мы отмечали, что теплоподвод и работа внешних сил изменяют, вообще говоря, полную энергию системы. Лишь тогда, когда все компоненты энергии, кроме внутренней, несущественны, от них можно отвлечься. Такой и была ситуация в процессе Джоуля–Томсона. Из-за большого сопротивления пористой пробки протеканию газа, его скорость как до пробки, так и после нее достаточно мала, изменением кинетической энергии движения порций газа как целого можно было пренебречь.

Теперь этого делать нельзя. Можно, тем не менее, пренебречь кинетической энергией газа внутри сосуда, так как там скорость направленного движения газа как целого мала. В результате энергетический баланс для моля газа примет следующий вид:

$$U_1 + P_1 V_1 - P_2 V_2 = U_2 + \frac{\mu v^2}{2}.$$

где v — скорость истечения газа. Переписав это соотношение в виде $H_1 - H_2 = \mu v^2/2$, окончательно получаем

$$v = \sqrt{\frac{2C_p (T_1 - T_2)}{\mu}}. \quad (2.15)$$

Скорость звука (в идеальном газе). Звуковые волны — волны сжатия и разрежения, то есть продольные волны. Как известно из механики, скорость продольных звуковых волн s определяется соотношением $s^2 = dP/d\rho$. Величина производной зависит от конкретного вида процесса. В конденсированных средах для всех процессов производные очень близки. Иначе обстоит дело в газах, и тут важно выбрать правильную модель.

В свое время Ньютон считал, что процесс распространения звука является изотермическим. Тогда $P/\rho = RT/\mu = \text{const}$. Отсюда получаем, что $(\partial P/\partial \rho)_T = RT/\mu$. Однако, вычисленная по этой формуле скорость звука в воздухе при нормальных условиях составляет приблизительно 280 м/с, а эксперимент дает величину 332 м/с. Лаплас предположил, что этот процесс адиабатический. Тогда

$$s = \sqrt{\left(\frac{dP}{d\rho}\right)_{\text{ад}}} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{\mu}}. \quad (2.16)$$

Полученная из этой формулы величина хорошо согласуется с опытными данными. (Для воздуха $C_V = 5R/2$, соответственно $\gamma = 7/5$.)

Подведем некоторые итоги.

Первое начало термодинамики можно рассматривать как определение количества теплоты. Если мы знаем, на сколько в некотором процессе изменилась внутренняя энергия системы и какая работа совершена этой системой, то, сложив эти две величины, мы вычислим подведенное к системе тепло.

Первое начало — обобщение закона сохранения энергии на случай тепловых процессов. Уже это дало нам возможность ввести важные понятия и получить ряд конкретных результатов. Но центральное место в термодинамике занимает не имеющее аналогов в других разделах физики второе начало, которому посвящен следующий параграф.

2.3. Второе начало термодинамики

Второе начало термодинамики можно сформулировать следующим образом: *если при непосредственном контакте тепло переходит от тела А к телу В, то невозможен процесс, единственным результатом которого являлась бы передача энергии от В к А.*

В этой формулировке слово «процесс» надо понимать весьма широко. Это может быть несколько одновременно или последовательно осуществляемых процессов, в общем, это может быть любая совокупность процессов. К участию в процедуре могут быть привлечены любые посторонние тела. Важно лишь, чтобы в конце все они вернулись в исходные состояния — именно это обстоятельство подчеркивается словами «единственный результат».

Работоспособность обычного бытового холодильника наглядно иллюстрирует эту мысль. Холодильный агрегат только тем и занимается, что отнимает тепло у относительно холодного «тела» (холодильной камеры) и передает его более теплому окружающему воздуху. Но при этом он потребляет энергию извне, из электрической сети — это и есть некий *компенсирующий процесс*, придающий энергопередаче насильственный, не самопроизвольный характер. Отключим холодильник от сети, и тепло потечет внутрь: самопроизвольно оно может перетекать только в этом направлении.

Именно с упором на этот аспект дела формулировал второе начало Клаузиус: «Тепло не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому». Эта формулировка на первый взгляд выглядит простой тавтологией: ведь температура («степень нагретости») — критерий направления потока

тепла при непосредственном контакте двух тел. Клаузиус же поясняет: самопроизвольно, т. е. «так, что не происходит никаких других изменений в состоянии любых тел». При такой широкой трактовке термина «самопроизвольно» формулировка Клаузиуса совпадает по содержанию с приведенной в начале параграфа.

Циклы. С точки зрения «превращения тепла в работу» наибольший практический интерес представляют периодически действующие устройства. К тому же анализ работы такой *тепловой машины* поможет нам лучше уяснить смысл второго начала термодинамики.

Рассмотрим уже привычный для нас объект — газ в цилиндре со свободно двигающимся поршнем. Отбирая тепло у некоторого резервуара, *рабочее тело* (газ в цилиндре) совершает механическую работу. В качестве источника теплоты выберем достаточно большое тело, такое, чтобы заимствование из него энергии рабочим телом пренебрежимо мало сказывалось на состоянии резервуара. Тогда источник энергии будет телом с постоянной температурой — *термостатом*.

Предположим, изменение состояния газа в процессе совершения работы изображается линией *123* (рис. 2.5).

Величина работы определяется площадью под кривой *123* (на рис. 2.5 это вся заштрихованная площадь). Чтобы машина могла работать периодически, надо вернуть рабочее тело в исходное состояние. Но если мы вернем его обратно по тому же пути — осуществим процесс *321*, — мы затратим точно такую же работу, какую получили в прямом процессе. Вот если удастся вернуть газ из состояния *3* в исходное, например, по пути *341*, то работа внешних сил на обратном пути (теперь это только площадь с двойной штриховкой) будет меньше, чем работа системы на пути *123*. Машина совершит положительную *суммарную* работу, превратив в работу полученное тепло, т. е. станет настоящей тепловой машиной.

Состояния, которые проходит газ на пути *341*, соответствуют более низким температурам, чем состояния на пути *123*. Чтобы добиться этого, надо рабочее тело охлаждать. Возникает потребность во втором, низкотемпературном термостате. Ему придется отдать часть тепла, отобранного от источника энергии.

Подведем баланс энергии в системе из двух термостатов и рабочего тела. От первого резервуара получено тепло Q_1 , газ совершил работу A_{123} , над газом совершена работа A'_{341} . Суммарная работа системы $A = A_{123} - A'_{341} > 0$. Но, чтобы неравенство $A_{123} > A'_{341}$ было справедливым, пришлось некоторое количество теплоты отдать второму резервуару. Других

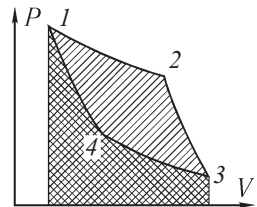


Рис. 2.5

поступлений энергии в систему не было, так как газ совершил круговой процесс, *цикл*, т. е. вернулся в исходное состояние. Его энергия равна начальной. Значит, $A < Q_1$.

Анализ работы тепловой машины вызвал появление еще нескольких формулировок второго начала. У. Томсон формулировал его так: «Невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения теплового резервуара». Чуть иначе ту же мысль выразил М. Планк: «Невозможно построить периодически действующую машину, единственным результатом функционирования которой было бы поднятие груза за счет охлаждения теплового резервуара».

Кстати, вспомним, что исторически самая первая формулировка второго начала принадлежит С. Карно: «Нельзя получить работу за счет тепла при постоянной температуре»; в дальнейшем тексте у него стояло ставшее стандартным пояснение — «без каких-либо других изменений в нашей системе и окружающих ее телах». Карно первым осознал необходимость наличия перепада температур, т. е. как минимум двух тепловых резервуаров в системе. Кроме того, в его формулировке ярко подчеркивается неравноправие работы и тепла. Всю работу превратить в тепло можно, а все тепло в работу — нельзя.

Если бы можно было получать механическую энергию, используя лишь один тепловой резервуар, например, атмосферу, то практически, с экономической точки зрения, устройство, осуществляющее такую операцию, можно было бы считать эквивалентным вечному двигателю. В то же время законом сохранения энергии это не запрещено. Исходя из подобных соображений, немецкий физико-химик В. Оствальд (1853–1932) назвал такое устройство *вечным двигателем второго рода*, а второе начало так и сформулировал: «Невозможен вечный двигатель второго рода».

Формулировки Карно, Томсона, Планка, Оствальда отличаются только словесным оформлением. Но нетрудно показать, что они эквивалентны и первым двум формулировкам. Представим, что в нарушение «запрета Карно» нам удалось осуществить «процесс Томсона–Планка», и получить тем самым механическую работу за счет тепла, отнятого у одного резервуара, т. е. вечный двигатель второго рода. Поднимем за счет этой работы груз, находящийся в среде с температурой, более высокой, чем температура резервуара, являющегося источником тепловой энергии. Пусть теперь этот груз опустится в исходное положение, испытывая трение. Выделяющееся тепло попадает в среду, температура которой выше температуры источника энергии, в то время как все остальные тела (рабочее тело, груз) вернулись в исходное состояние. Но это явно противоречит второму началу термодинамики, например, в формулировке Клаузиуса.

Второе начало термодинамики — *закон природы*. Как и все законы природы, например, первое начало, он не может быть строго выведен из каких-то других, более очевидных положений. В этом смысле его можно считать *постулатом*. Конечно, это постулат, основанный на обобщении громадного количества опытных данных.

2.4. Термодинамические циклы. Тепловые машины

Второе начало термодинамики утверждает, что невозможно превратить в работу все отнятое у теплового резервуара тепло. А какую максимальную часть тепла можно превратить в работу? Именно с изучения этого вопроса Карно начал построение термодинамики.

Цикл Карно. Первая теорема Карно. Конкретизируем вид процесса, изображенного на рис. 2.5. Пусть на участке *12* рабочее тело находится в тепловом контакте с термостатом, имеющим температуру T_1 . Оно получает от термостата некоторое количество теплоты и совершает некоторую положительную работу. Затем рабочее тело теплоизолируется. На участке *23* оно расширяется адиабатически и продолжает совершать положительную работу. В процессе адиабатического расширения температура тела понижается до некоторой величины T_2 , после чего оно приводится в контакт с термостатом, имеющим именно эту температуру. На изотерме *34* рабочее тело отдает тепло второму термостату. Наконец, по адиабате *41* оно возвращается в исходное состояние.

Будем считать все процессы цикла обратимыми. В частности, это означает, что на участках *12* и *34* температура рабочего тела равна температуре термостатов — соответственно T_1 и T_2 (или, говоря более строго, бесконечно мало отличается от них).

Такой обратимый круговой процесс из двух изотерм и двух адиабат называется *циклом Карно*.

Рассмотрим энергетический баланс цикла Карно. На участке *12* рабочее тело получает от первого термостата тепло Q_1 . На пути *123* оно совершает работу A_{123} . При контакте со вторым термостатом рабочее тело отдает тепло; будем это трактовать как получение телом отрицательного количества теплоты $Q_2 = -|Q_2|$. На пути *341* рабочее тело сжимается, внешние силы совершают работу A'_{341} . Суммарная работа за цикл равна $A = A_{123} - A'_{341}$. На рис. 2.5 это площадь, ограниченная криволинейным четырехугольником *12341*. Поскольку рабочее тело в результате цикла вернулось в исходное состояние, его энергия приняла начальное значение, и тогда из закона сохранения энергии следует, что $A = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2|$. В работу нам удастся превратить лишь часть тепла, полученного от первого

термостата — *нагревателя*. Остальное пришлось отдать второму термостату — *холодильнику*. Отношение полезной работы за цикл (работы цикла) к количеству теплоты, полученному от нагревателя, называется *коэффициентом полезного действия* (КПД) цикла и обозначается греческой буквой η («эта»):

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1}. \quad (2.17)$$

Если тепловой контакт осуществляется более, чем с двумя тепловыми резервуарами, в Q_1 надо включить все количества теплоты, полученные рабочим телом, а в Q_2 — все, отданные им, т. е.:

$$\eta = \frac{A}{\sum Q_i^+} = \frac{\sum Q_i}{\sum Q_i^+} = \frac{\sum Q_i^+ - \sum |Q_i^-|}{\sum Q_i^+}. \quad (2.18)$$

Соотношения (2.17) и (2.18) справедливы для любого цикла — это прямое следствие первого начала, т. е. закона сохранения энергии. Вычисленный таким способом коэффициент полезного действия называют еще *термодинамическим* КПД. Тем самым подчеркивается, что у реальной тепловой машины неизбежны потери, и *технический* КПД будет ниже, полезная работа окажется меньше разности между количествами теплоты, полученным и отданным рабочим телом. Еще ниже будет *экономический* КПД, при вычислении которого надо учесть, например, расходы энергии на работу регуляторов, контролирующих приборов и т. п. В этом смысле КПД, вычисленный по формуле (2.17), является именно коэффициентом полезного действия цикла, т. е. некой идеальной машины, рабочее тело которой совершает соответствующий цикл, а не какой-либо реальной тепловой машины.

Цикл Карно обратим. Это означает, что машину, работающую по этому циклу, можно заставить пройти цикл в обратном направлении. Но машину надо именно заставить пройти обратный цикл: «подведем» к машине работу, т. е. совершим над рабочим телом работу, большую, чем совершаемая им самим, и тогда машина отберет тепло у холодильника и отдаст тепло нагревателю (мы сохраняем за высокотемпературным термостатом название нагреватель, а за низкотемпературным — холодильник).

При этом сохраняются количественные соотношения между величинами. Если, отнимая у нагревателя тепло Q_1 , рабочее тело в прямом цикле совершало работу $A = \eta Q_1$, то, затратив такую же работу, мы заставим машину в холодильном цикле передать нагревателю количество теплоты, равное $A/\eta = Q_1$. И у холодильника будет отнято ровно столько тепла, сколько ему передано в прямом цикле. Эти обстоятельства позволяют доказать важное положение.

Первая теорема Карно: КПД всех машин, работающих по циклу Карно между двумя данными термостатами, равны,

независимо от конкретного устройства машины и от рода рабочего тела.

Предположим противное: существуют две машины Карно с различными КПД. Чтобы получить одну и ту же работу в прямом цикле, «хорошая» машина, у которой КПД выше, должна получить от нагревателя меньшее количество теплоты, чем «плохая», и меньшее количество теплоты отдать холодильнику. Тогда запустим «хорошую» машину по прямому циклу, а полученную работу используем для запуска «плохой» машины по холодильному циклу. Она отберет у холодильника больше тепла, чем отдала ему «хорошая» машина, и больше тепла отдаст нагревателю. В итоге, после того, как рабочие тела обеих машин вернутся в исходные состояния, единственным результатом совместной работы двух машин окажется передача тепла от холодильника нагревателю. Но это невозможно в силу второго начала термодинамики, и тем самым теорема доказана.

Запишем выражение для КПД цикла Карно (2.17) в несколько видоизмененной форме:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}. \quad (2.19)$$

Величина η обращается в нуль, когда $Q_1 = |Q_2|$. Но это должно происходить при равенстве температур двух используемых термостатов. Как сказал Карно, «нельзя получить работу за счет тепла при постоянной температуре». И представляется вполне естественным предложение Томсона принять отношение $|Q_2|/Q_1$ по определению равным отношению *термодинамических температур* термостатов — Θ_2/Θ_1 . Теоретически теперь можно выбрать некоторый воспроизводимый объект, приписать ему единичную температуру (или температуру 273,16 К), а температуры всех остальных тел определять, проводя цикл Карно между ними и эталоном.

Интересно, конечно, как соотносится термодинамическая температура с ранее введенными (и совпадающими) газокинетической и идеальногогазовой температурами. Чтобы выяснить это, разберем цикл Карно, в котором рабочим веществом служит идеальный газ.

Тепло в цикле Карно рабочее тело получает (или отдает) только на изотермах. А внутренняя энергия идеального газа на изотерме не меняется. Поэтому полученное на изотерме тепло равно произведенной газом работе. Например, на участке 12 (рис. 2.5):

$$Q_1 = A_1 = \int_{12} P dV = \int_{12} \frac{RT_1}{V} dV = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Аналогично, на изотерме 34 $|Q_2| = A'_2 = RT_2 \ln(V_3/V_4)$.

Обе адиабаты цикла (23 и 41) лежат в одном интервале температур — от T_1 до T_2 . Вспомнив уравнение адиабаты, без труда получим, что $V_2/V_3 = V_1/V_4$, т. е. $V_2/V_1 = V_3/V_4$.

Следовательно,

$$\frac{|Q_2|}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1},$$

но мы приняли, что эта величина равна Θ_2/Θ_1 . Значит, при выборе одинаковых единиц (или одинаковых реперных точек) все три шкалы температур — идеальноегазовая, газокинетическая и термодинамическая — совпадают. Поэтому и термодинамическую температуру мы далее будем обозначать буквой T .

Теперь КПД цикла Карно мы можем записать в виде

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.20)$$

Необратимые процессы. Вторая теорема Карно. Цикл Карно обратим, потому что обратимы все процессы, из которых он состоит. Но обратимый процесс — идеализация. Есть несколько причин, по которым все реальные процессы необратимы.

Трение. При наличии трения работа переходит в тепло. Тепло в работу полностью превратить нельзя — в этом смысл второго начала.

Теплопередача при конечной разности температур. Одним из критериев обратимости является возможность запустить процесс в обратную сторону при ничтожно малом изменении параметров участвующих в процессе тел. Ясно, что если перепад температур достаточно велик, необходимо соответственно большее изменение параметров, чтобы поток тепла пошел в обратную сторону.

Скачок давления. Тут можно привести подобную аргументацию.

Диффузия. Если мы бросим кусок сахара в стакан воды и подождем достаточное время, сахар практически равномерно распределится по всему объему. А вот обратно в кусок он не соберется — процесс перемешивания молекул сахара и воды, процесс диффузии сахара в воде необратим.

Если цикл включает хотя бы один необратимый процесс, он необратим в целом. Чего же можно ждать от такого цикла? Ответ:

вторая теорема Карно: *КПД любой машины, работающей по необратимому циклу, не может превышать КПД машины Карно, работающей между теми же тепловыми резервуарами.*

Вторая теорема доказывается точно так же, как и первая. Запустим машину Карно по холодильному циклу, используя работу, полученную от необратимой машины. Если КПД последней превышает КПД машины Карно, то в результате мы получим некомпенсированную передачу тепла от холодного тела горячему.

Невольно возникает вопрос: а если мы поменяем функции машин, не «докажем» ли мы, что вообще у всех тепловых машин КПД одинаковы? Конечно, нет. Это обратимая машина в холодильном цикле все делает так же, как в прямом, только с противоположным знаком.

Необратимую машину, как правило, можно запустить в обратную сторону, но работать она будет совсем иначе. Рассмотрим этот вопрос на примере машины, у которой состояние рабочего тела меняется квазистатически (т. е. вроде бы обратимо), а необратимость сосредоточена в теплообмене между рабочим телом и термостатами. Пусть цикл этой машины (точнее, ее рабочего тела) состоит из двух изохор и двух изобар (прямоугольник 12341 на рис. 2.6).

Нетрудно понять, что на участках 41 и 12 газ получает тепло от нагревателя, имеющего температуру T_1 . В холодильном цикле он на этих участках должен отдавать тепло высокотемпературному резервуару, т. е. тому самому термостату, который имеет температуру T_1 . Но температура рабочего тела на этих участках заметно ниже T_1 , и малым ее изменением нельзя заставить тепло течь от рабочего тела в высокотемпературный термостат. Если машина и сможет работать в качестве холодильного агрегата, то график изменения состояния ее рабочего тела не будет даже похож на фигуру 12341 .

Итак, мы можем сформулировать свойство цикла Карно следующим образом: цикл Карно имеет максимально возможный КПД при заданных температурах нагревателя и холодильника.

Тепловые машины. Попытки создать устройство, преобразующее тепловую энергию в механическую работу, предпринимались очень давно. Примитивная паровая турбина была известна еще до начала нашей эры (так называемый «эолипил» Герона Александрийского). Однако до появления реально действующей тепловой машины прошло почти два тысячелетия.

Первую универсальную паровую машину поршневого типа создал шотландский изобретатель Дж. Уатт (1736–1819) в 1764 г. Этому предшествовало изобретение парового котла Д. Папеном (1680), создание паро-атмосферных водоподъемных машин Т. Севери (1689) и Т. Ньюкоменом (1705), воздухоудной машины И. И. Ползуновым (1763). В течение двух десятилетий Уатт внес в устройство машины многочисленные усовершенствования. Тем не менее, КПД таких машин не превышал 5–7%.

Работы С. Карно (1824) появились более чем через столетие после создания первых тепловых двигателей. Заслуга Карно не

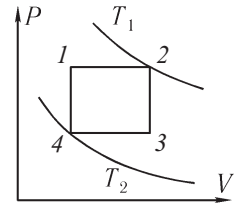


Рис. 2.6

только в том, что он установил предельное значение КПД тепловой машины. Он же подсказал и пути его повышения, в первую очередь — повышение температуры рабочего тела. В частности, повышение температуры пара в котлах высокого давления позволило подойти к рубежу 12%.

Паровая машина нашла самое широкое применение и сыграла решающую роль в промышленной революции — переходе от мануфактурного производства к машинному. Широко распространилась паровая машина на транспорте: паровоз Р. Тревитика (1803), пароход Р. Фултона (1807), железная дорога Дж. Стефенсона (1825) знаменовали начало перехода транспорта «на механическую тягу».

До конца XIX в. паровая машина поршневого типа служила практически единственным универсальным двигателем. Однако с начала XX в. ее начали вытеснять паровые турбины и двигатели внутреннего сгорания. Сейчас паровые машины можно лишь изредка встретить на старых паровозах и пароходах.

Пригодные для промышленного использования турбины удалось разработать только в конце XIX в., когда термодинамика, а также металлургия и машиностроение достигли достаточно высокого уровня. Уже первые паровые турбины, созданные Ч. Парсонсом (1884) и К. Лавалем (1889), превзошли по своим характеристикам паровые машины традиционного типа.

Современные паровые турбины работают на перепаде температур от 600 до 30 °С. Машина, работающая по идеальному циклу Карно, в таких условиях имела бы КПД около 65%. Однако цикл турбины отличается от цикла Карно. Изменение состояния рабочего тела в турбине описывается циклом из двух изобар и двух адиабат (рис. 2.7).

Подсчитаем теоретический КПД турбины.

Если рабочее тело можно считать идеальным газом, теоретический КПД турбины однозначно определится двумя параметрами — отношением давлений на изобарах m и показателем адиабаты рабочего тела γ .

Тепло подводится к рабочему телу на изобаре 23: $Q_1 = C_p(T_3 - T_2)$. Отводится тепло на изобаре 41: $Q_2 = C_p(T_4 - T_1)$. В то же время из уравнения адиабаты можно получить соотношения между температурами: $T_2 = T_1 m^{(\gamma-1)/\gamma}$; $T_3 = T_4 m^{(\gamma-1)/\gamma}$.

Используя эти соотношения, получим для КПД:

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{1}{m^{(\gamma-1)/\gamma}}.$$

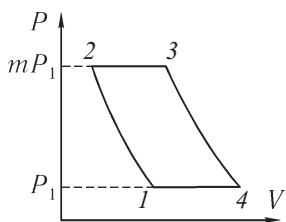


Рис. 2.7

Для лучших современных турбин типичные значения $m = 8$; рабочее тело в основном состоит из газов, входящих в состав воздуха, поэтому можно принять $\gamma = 1,4$. Подставив в полученную формулу эти данные, получим значение теоретического КПД турбины $\eta = 0,45$ (45 %). Реально удастся достичь показателей в 40–42 %.

Основное применение тепловые двигатели, в первую очередь турбины, в настоящее время находят на тепловых и атомных электростанциях.

Даже небольшое повышение КПД машины дает в промышленных масштабах заметную экономию топлива. ТЭС мощностью 3 ГВт за год потребляет 13–14 миллионов тонн угля. Повышение КПД всего на 1 % позволяет за год сэкономить более 100 тысяч тонн. Поэтому используются различные, порой достаточно сложные, способы повышения КПД тепловых машин. Так, комбинация газовой турбины, работающей от 1200 до 600 °С, с паровой турбиной позволяет довести суммарный КПД до 48 %.

Эффективным способом повышения КПД является так называемая «регенерация» тепла, когда в специальном теплообменнике отработанные газы нагревают те, которые еще только направляются в камеру сгорания. С применением регенерации удастся поднять КПД тепловых электростанций до 53–55 %.

При использовании тепловых машин в транспортных средствах наряду с КПД немаловажную роль играет масса двигателя, приходящаяся на единицу мощности. И с этой точки зрения неоспоримое преимущество имеют двигатели внутреннего сгорания.

Демонстрационную модель двигателя внутреннего сгорания Д. Папен и Х. Гюйгенс создали еще в 1680 г., даже раньше парового котла. Однако действующий ДВС удалось создать только Э. Ленуару (1860). По величине КПД (чуть больше 3 %) этот двигатель заметно уступал паровым машинам того времени. В первые десятилетия после этого характеристики ДВС улучшались сравнительно медленно.

Двигатель внутреннего сгорания стал конкурентоспособным после создания Н. Отто (1876) четырехтактного двигателя с КПД, приближающимся к 20 %.

Работа карбюраторного (бензинового) двигателя внутреннего сгорания в основных чертах описывается циклом, который состоит из двух адиабат и двух изохор (рис. 2.8). Теоретический КПД этого цикла (цикла Отто) выражается через степень сжатия n — отношение объемов рабочего тела на изохорах. Проведя расчет,

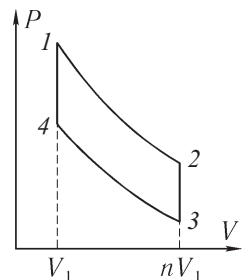


Рис. 2.8

подобный тому, что мы провели для турбины, получим

$$\eta = 1 - \frac{1}{n^{\gamma-1}}.$$

Степень сжатия горючей смеси ограничивается возможностью детонации горючей смеси, что приводит к разрушению цилиндра двигателя. Чем выше допустимая степень сжатия, тем более качественный (с более высоким октановым числом), более дорогой требуется бензин.

В современных двигателях степень сжатия достигает величины $n=10-10,5$. Как следует из приведенной выше формулы, теоретическое значение КПД при этом достигает 60 %. Однако на практике в двигателях внутреннего сгорания отличие цикла от теоретического, неполная обратимость процессов приводят к тому, что реальное значение КПД в два-три раза ниже теоретического.

Р. Дизель (1897) предложил впрыскивать топливо в уже сжатый воздух. Это позволяет увеличить степень сжатия примерно до 20, причем возможно применение сравнительно дешевого топлива. Реальный КПД дизеля достигает 30 %, тогда как у карбюраторных (бензиновых) двигателей он, как правило, едва превышает 20 %. По величине КПД дизель превосходит карбюраторные двигатели. Его недостатком является сравнительно большая масса. Такие двигатели применяются на тепловозах, на большегрузных автомобилях.

Тепловой насос. Холодильная машина. Тепловая машина, запущенная в обратную сторону, потребляет механическую энергию («работу»), отнимает тепло у сравнительно холодного тела и передает тепло более нагретому телу. В зависимости от того, что именно мы считаем положительным эффектом, такое устройство называется тепловым насосом или холодильной машиной, холодильным агрегатом (чаще в таких случаях говорят просто о холодильнике, но мы постараемся не употреблять этого названия, чтобы не спутать машину с низкотемпературным термостатом).

Для обратимой машины соотношения между A , Q_1 и Q_2 при работе по обратному циклу сохраняются. К примеру, используем машину Карно для поддержания в комнате температуры $+20^\circ\text{C}$ ($T_1 = 293\text{ K}$), когда на улице мороз -20°C ($T_2 = 253\text{ K}$). *Производительность* теплового насоса, т. е. отношение поступившего в комнату тепла к затраченной работе $K = Q_1/A = T_1/(T_1 - T_2) = 1/\eta = 293/40 = 7,3$. На каждый джоуль работы мы получаем больше семи джоулей тепла.

На использовании этого эффекта основан предложенный Томсоном так называемый *динамический способ отопления*. Допустим, при сжигании топлива мы получили 1 Дж тепла при температуре 400°C (т. е. 673 K). Это тепло и получит комната

при традиционном способе отопления. При динамическом отоплении между топкой (нагревателем) и комнатой (холодильником) запускается тепловая машина. Нетрудно подсчитать, что чуть больше половины джоуля должно поступить в комнату, а остаток, превращенный в работу и использованный в тепловом насосе, закачает с улицы в комнату еще около 3 Дж тепла. В итоге в комнату поступит не 1 Дж, а 3,5 Дж тепла.

Технологические трудности и необходимость значительных начальных вложений капитала задерживают широкое распространение этого способа отопления. Но, например, в Швеции, богатой стране с развитой технологией и дефицитом топлива, динамическое отопление уже находит заметное применение.

Если обращенная тепловая машина используется для поддержания в некотором пространстве температуры, более низкой, чем температура окружающей среды, нас интересует количество тепла, отнятое у холодильника. В этом случае критерий эффективности работы устройства называется *холодильным коэффициентом*:

$$\kappa = \frac{|Q_2|}{A} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{1 - \eta}{\eta}.$$

Если в комнате температура $+20^\circ\text{C}$, а в морозильной камере мы поддерживаем -20°C , то $\kappa = 6,3$: от камеры отнимается в 6,3 раза больше тепла, чем расходуется электроэнергии для работы холодильного агрегата.

Иногда производительность теплового насоса и холодильный коэффициент называют коэффициентами полезного действия соответствующих устройств. Такое использование понятия КПД представляется неприемлемым и может привести к недоразумениям. Действительно, полезный эффект превышает затраченную работу, но никакого нарушения закона сохранения энергии здесь, конечно, нет. Из одного джоуля работы не получается шесть–семь джоулей тепла. Этот джоуль только перекачивает тепло от менее нагретого тела к более нагретому, служит тем самым «компенсатором», без которого такой процесс невозможен.

Нет здесь и нарушения второго начала, что не так очевидно. Без «изменений в других телах» не обошлось, но подробный анализ требует количественного выражения второго начала, к формулированию которого мы и переходим.

2.5. Неравенство Клаузиуса. Энтропия

Приведенное тепло. Выражение, определяющее термодинамическую температуру, преобразуем к виду $Q_1/T_1 = |Q_2|/T_2$. Если еще вспомнить, что $Q_2 < 0$, получим

$$\left[\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \right]_{\text{Карно}} = 0. \quad (2.21)$$

Для величины Q/T введено специальное название — *приведенное количество теплоты*, или, короче, *приведенная теплота*, или, наконец, *приведенное тепло*. Итак, в цикле Карно сумма приведенных количеств теплоты равна нулю.

Мы не уточняли, чья температура стоит в знаменателе выражения для приведенной теплоты — термостата или рабочего тела. Ведь при обратимом теплообмене эти температуры равны. Если цикл необратим, на некоторых участках температуры рабочего тела и термостата могут отличаться, или даже рабочему телу в некоторые моменты вообще нельзя приписать определенную температуру. В этом случае надо брать температуры термостатов, так как соответствующее выражение как раз и должно показать, какого значения КПД можно ожидать, если имеются термостаты с заданными температурами.

Так как КПД у любого цикла меньше, чем у цикла Карно, получаем

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq \left(\sum_i \frac{Q_i}{T_1} \right)_{\text{Карно}}$$

или

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0. \quad (2.22)$$

Выражение (2.22) справедливо для любого цикла. Если рабочее тело контактирует с большим количеством тепловых резервуаров, мы можем разбить цикл на соответствующее количество элементарных малых циклов (рис. 2.9), каждый из них сравнить с подходящим циклом Карно, и вновь придем к соотношению (2.22). Наконец, переходя к пределу бесконечно большого числа бесконечно малых циклов, мы получим *неравенство Клаузиуса*, справедливое для любого цикла:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (2.23)$$

Рис. 2.9

Здесь под T имеется в виду температура окружающей среды в момент получения рабочим телом элементарного количества теплоты δQ или даже той части среды, от которой получена данная порция теплоты. Если же все процессы обратимы, и в частности (но не только!) при каждом элементарном акте теплопередачи температура рабочего тела неотличима от температуры среды, неравенство очевидным образом переходит в равенство

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{обр}} = 0, \quad (2.24)$$

где T — температура рабочего тела.

Энтропия. Равенство нулю некоторого интеграла по произвольному замкнутому контуру означает, что можно ввести функцию состояния, дифференциалом которой и является подынтегральное выражение. Напомним соответствующие рассуждения.

Проведем обратимый цикл $1a2b1$ (рис. 2.10). Для обратимых процессов справедливо равенство Клаузиуса (2.24), и можно записать

$$\int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2b1} \frac{\delta Q}{T} = \oint_{1a2b1} \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Но обратимый процесс $2b1$ можно провести в обратную сторону, и при этом

$$\int_{1b2} \frac{\delta Q}{T} = - \int_{2b1} \frac{\delta Q}{T}.$$

Комбинируя эти два соотношения, получаем

$$\int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{1b2} \frac{\delta Q}{T}.$$

Так как контур, а значит, пути перехода из состояния 1 в состояние 2 мы можем выбирать произвольно (лишь бы они были обратимыми), можно ввести функцию состояния — *энтропию* S , разность значений которой в этих состояниях определяется соотношением

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{обр}}. \quad (2.25)$$

Действительно, если разность значений некоторой величины в любых двух состояниях определена однозначно, это и означает, что данную величину можно считать функцией состояния (определенной с точностью до произвольной константы). В дифференциальной форме определение энтропии выглядит, очевидно, следующим образом:

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{обр}}. \quad (2.26)$$

Если мы теперь перейдем из состояния 1 в состояние 2 по необратимому пути $1c2$ (рис. 2.10), а обратно вернемся по одному из обратимых путей, например $2a1$, мы должны записать неравенство

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{1c2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2a1} \frac{\delta Q}{T} \leq 0.$$

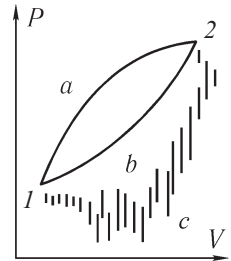


Рис. 2.10

Участок $2a1$ обратим, и мы получаем

$$\int_{1c2} \frac{\delta Q}{T} \leq \int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 dS = S_2 - S_1. \quad (2.27)$$

Так как мы вправе выбрать любой, в том числе и бесконечно малый цикл, мы можем записать соотношение, справедливое для любых, как обратимых, так и необратимых процессов, в следующей дифференциальной форме:

$$\frac{\delta Q}{T} \leq dS. \quad (2.28)$$

Если система не обменивается теплом с другими телами, то очевидно

$$dS \geq 0. \quad (2.29)$$

Выражения (2.28) и (2.29) переходят в равенство, если все процессы в системе протекают обратимо. То есть обратимые процессы в теплоизолированной системе происходят без изменения энтропии и потому называются *изоэнтропическими процессами*. Так, уравнение адиабаты Пуассона есть уравнение *изоэнтропии* идеального газа.

В замкнутой, полностью изолированной системе возможны только процессы, при которых энтропия не убывает. Но, с другой стороны, в такой системе могут протекать только процессы, приводящие систему в состояние равновесия. Если говорить строго, в этих процессах энтропия не должна убывать. Реально она, конечно, возрастает. Отсюда вытекает важный вывод: *энтропия замкнутой системы в равновесии максимальна*.

Энтропия отдельных частей системы в процессе установления равновесия может и уменьшаться. Но общий баланс всегда будет положительным. К примеру, бросим в воду раскаленный кусок железа. Железо отдает тепло, и хотя этот процесс необратим, энтропия железа все же убывает. Но то же самое количество тепла получает вода. Ее температура ниже температуры железа, значит, возрастание ее энтропии больше, чем убыль энтропии железа. В замкнутой системе, включающей воду и железо, энтропия обязательно возрастает.

Реально создать или найти систему, полностью изолированную от внешних воздействий, невозможно. Изолированной систему называют тогда, когда все внешние воздействия несущественны, пренебрежимо малы. Но одна система как будто действительно полностью изолирована — это Вселенная в целом. Опираясь на представление о Вселенной как о системе, которой просто не с кем обмениваться энергией в какой бы то ни было форме, Клаузиус следующим образом сформулировал два начала термодинамики.

1. Энергия Вселенной неизменна.

2. Энтропия Вселенной стремится к максимуму.

(Корректность такой формулировки второго начала мы позже обсудим отдельно.)

Используя соотношение (2.29) и считая $\delta A = P dV$, мы можем переписать первое начало в виде

$$T dS \geq dU + P dV. \quad (2.30)$$

Выражение (2.30) обычно называется *объединенной записью первого и второго начал термодинамики*. Если $\delta Q = T dS$, то формула очевидным образом переходит в равенство

$$dU = T dS + P dV, \quad (2.31)$$

которое справедливо уже только для обратимых процессов.

Однако именно оно дает возможность рассчитать изменение энтропии в процессах необратимых. Поскольку энтропия — функция состояния, достаточно заменить необратимый процесс любым обратимым процессом, *переводящим систему из того же начального состояния в то же конечное*. Изменение энтропии в обратимом процессе можно рассчитать, а в необратимом оно будет таким же.

Рассмотрим моль идеального газа. Из (2.31) получим

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V} dV. \quad (2.32)$$

После интегрирования имеем

$$S = C_V \ln T + R \ln V + S_0. \quad (2.33)$$

Энтропия — аддитивная функция, т. е. значение функции для системы в целом равно сумме ее значений для частей системы. Если система из ν молей занимает объем V , на долю каждого моля приходится объем V/ν . С учетом этого замечания запишем энтропию для произвольного числа молей идеального газа:

$$S = \nu \left(C_V \ln T + R \ln \frac{V}{\nu} + S_0 \right). \quad (2.34)$$

Для идеального газа теперь мы без труда можем подсчитать изменение энтропии при переходе из состояния, заданного значениями температуры и объема T_1, V_1 , в состояние T_2, V_2 (берем один моль):

$$S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (2.35)$$

Обратим внимание на то, что фактически применение этой формулы эквивалентно вычислению ΔS при обратимом переходе: вначале изохорно изменяется температура, затем изотермически — объем. Но результат вычисления не зависит от пути

перехода. Точно так же изменится энтропия и при необратимом переходе, лишь бы одинаковыми были начальное и конечное состояния. Рассмотрим два примера.

Расширение газа в пустоту. Вспомним опыт Гей-Люссака–Джоуля. При расширении в пустоту объем, занимаемый газом изменяется, а температура остается прежней. Для моля, получаем

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (2.36)$$

Обратим внимание на два тесно связанных аспекта полученного результата. С одной стороны, тепло не подводилось, а энтропия изменилась: так и должно быть при протекании необратимых процессов. С другой стороны, нетрудно подсчитать, что именно таким будет изменение энтропии при *обратимом* изотермическом расширении. Это и естественно: изменение энтропии не зависит от пути перехода, энтропия — функция состояния.

Смешение газов. Парадокс Гиббса. Две половины сосуда заполним разными газами. Пусть для простоты количество каждого газа равно молю, и температуры газов одинаковы. Теперь уберем перегородку и позволим газам перемешаться. Изменение энтропии каждого газа будет равно $2R \ln 2$, и общее изменение энтропии составит $R \ln 2$. Эта величина не зависит от того, какие конкретно газы смешиваются, насколько они отличны друг от друга. Важно одно — это должны быть различные идеальные газы.

Совсем иначе обстоит дело, если в половинках сосуда один и тот же газ. Нетрудно видеть, что в этом случае изменение энтропии равно нулю. Температура не изменилась, не изменился молярный объем, суммарное количество газа осталось прежним — энтропия и не должна измениться. Факт конечного скачка энтропии смешения при переходе от идентичных газов к сколь угодно мало отличающимся, но не вполне идентичным называется *парадоксом Гиббса*.

Иногда не вполне корректно говорят, что скачок энтропии происходит при бесконечно малом изменении свойств одного из смешивающихся газов. Но квантовая механика вводит дискретность, скачкообразность изменения свойств микрообъектов. Не могут два газа «бесконечно мало отличаться друг от друга». А одинаковые молекулы по квантовым представлениям неразличимы.

На макроскопическом уровне причины скачка можно проанализировать, введя представление о *полупроницаемых перегородках*. Пусть одна из таких перегородок свободно пропускает водород, но не пропускает гелий, а другая, наоборот, пропускает гелий, но не пропускает водород. Поместим в левую часть сосуда (рис. 2.11) гелий, в правую — водород. В сере-

дине сосуда — две полупроницаемые перегородки, причем левая из них проницаема для гелия, а правая — для водорода. При перемещении перегородок к краям сосуда газы смешаются, а затем, возвращая перегородки на место, можно снова разделить газы. Таким образом можно осуществить обратимое смешение *различных* газов. Нетрудно убедиться прямым расчетом, что изменение энтропии будет как раз таким, каким оно бывает и при необратимом смешении.

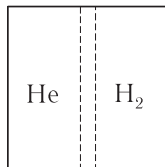


Рис. 2.11

В то же время невозможно представить перегородку, которая бы пропускала или не пропускала абсолютно идентичные молекулы в зависимости от того, с какой стороны от перегородки они находились в исходном состоянии.

2.6. Термодинамические потенциалы

С помощью энтропии нам удалось записать первое начало в форме (2.31), в которой фигурируют только параметры и функции состояния. Выражение для бесконечно малого приращения внутренней энергии приобрело вид, характерный для полного дифференциала функции двух переменных — энтропии и объема. Свойства полных дифференциалов дают возможность получить некоторые полезные соотношения. Так, коэффициенты при дифференциалах независимых переменных — соответствующие частные производные функции, то есть

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}_V; \quad -P = \frac{\partial U}{\partial V}_S. \quad (2.37)$$

Кроме того, вторая производная от функции по обоим переменным не зависит от порядка дифференцирования:

$$\left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \right]_S = \left[\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \right]_V, \quad \text{т. е.} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V. \quad (2.38)$$

Подобные связи между перекрестными производными в термодинамике называются *соотношениями Максвелла*.

Внутренняя энергия — не единственная функция, обладающая подобными свойствами. Любая комбинация параметров и функций состояния сама является функцией состояния.

С одной из таких функций мы уже знакомились в предыдущем параграфе. Это *энтальпия* $H = U + PV$.

Подобным образом, вычитанием из U или H величины TS , могут быть образованы еще две функции состояния:

свободная энергия $F = U - TS$,

потенциал Гиббса $\Phi = U + PV - TS = F + PV = H - TS$.

Четыре функции U , H , F , Φ объединяют общим названием *термодинамические функции* или *термодинамические потенциалы*.

Эти величины аналогичны потенциальной энергии в механике. Так, работа консервативных сил может быть вычислена как убыль потенциальной энергии: $\delta A = -dE_{\text{пот}}$. Подобно этому, например, при постоянной энтропии работа термодинамической системы в квазистатическом процессе равна убыли ее внутренней энергии: $\delta A_S = -dU$.

Сводка сведений о свойствах термодинамических потенциалов приведена в табл. 2.1.

Таблица 2.1

U	$H = U + PV$	$F = U - TS$	$\Phi = U + PV - TS =$ $= H - TS = F + PV$
$dU =$ $= T dS - P dV$	$dH =$ $= T dS + V dP$	$dF =$ $= -S dT - P dV$	$d\Phi = -S dT + V dP$
$\delta Q_V = dU$	$\delta Q_P = dH$	$\delta A_T = -dF$	$\delta A_{T,P} - P dV = -d\Phi^*)$
$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ $-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$	$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P$ $V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S$	$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ $-P = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$	$-S = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P$ $V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T$
$\frac{\partial T}{\partial V}_S = -\frac{\partial P}{\partial S}_V$	$\frac{\partial T}{\partial P}_S = \frac{\partial V}{\partial S}_P$	$\frac{\partial S}{\partial V}_T = \frac{\partial P}{\partial T}_V$	$-\frac{\partial S}{\partial P}_T = \frac{\partial V}{\partial T}_P$
*) Элементарная работа может быть не равной $P dV$, если, например, совершается работа в электрическом или магнитном поле, против сил поверхностного натяжения и т. п.			

Подчеркнем, что эти соотношения справедливы независимо от вида уравнения состояния, иначе говоря, для всех веществ, в отличие от тех конкретных формул, которые мы получили, прямо используя уравнение состояния идеального газа.

С другой стороны, таблица содержит формулы, справедливые только для обратимых процессов. В общем случае эти соотношения переходят в неравенства. Например, убыль свободной энергии — это максимально возможная работа в изотермическом процессе, тогда как для произвольного процесса $\delta A_T \leq -dF$.

Рассмотрим еще два важных обстоятельства, которые могут потребовать видоизменения формул табл. 2.1.

1. Обобщенные силы и обобщенные координаты.

При обсуждении термодинамических потенциалов и, соответственно, при заполнении таблицы мы учитывали только один (кроме теплообмена) вид обмена энергией между рассматриваемой системой и другими телами: совершение механической работы против сил внешнего давления. Но существуют и иные

механизмы энергообмена. Так, в предыдущей главе мы рассматривали поведение резинового шнура. Там элементарная работа системы имела вид $\delta A = -f dl$.

Вообще работу всегда можно представить в виде: $\delta A_i = X_i dx_i$, где X_i — обобщенная сила, а x_i — обобщенная координата.

Вспомним пример из механики. При воздействии на тело, вращающееся вокруг неподвижной оси, работа может быть представлена в виде: $\delta A = M d\varphi$. В этом случае обобщенной координатой служит угол, т. е. $x = \varphi$, а обобщенной силой — момент силы: $X(\varphi) = M$.

Для работы против сил внешнего давления обобщенной координатой служит объем: $x = V$, и, очевидно, $X(V) = P$; для шнура же $x = l$, а $X(l) = -f$. Если работа совершается при изменении площади Π поверхности, на которой действует поверхностное натяжение σ , работа системы равна $\delta A = -\sigma d\Pi$, т. е. $x = \Pi$, $X(\Pi) = -\sigma$ и т. д.

Соответственно, в тех случаях, когда возможны различные механизмы работы, формулы таблицы 2.1 должны быть записаны в более общем виде, например, $dU = T dS - \sum X_i dx_i$; $H = U + \sum X_i x_i$, а значит $dH = T dS + \sum x_i dX_i$ и т. д.

2. Системы с переменным числом частиц. Химический потенциал.

Обычно рассматриваются процессы, в ходе которых меняются параметры состояния системы — температура, давление, объем, занимаемый системой. Но состав системы считается неизменным: не меняется вид и число подсистем (молекул), составляющих систему.

Формулы таблицы 2.1 справедливы именно для таких систем.

Между тем, нас могут интересовать, допустим, параметры газа в баллоне с открытым краном, когда меняется количество вещества, меняется число частиц, составляющих систему. При фазовых переходах (подробнее о них — в следующей главе) меняется число частиц, составляющих ту или иную фазу: если при температуре 0°C в воде плавает лед и к такой системе подводят тепло, количество льда уменьшается, а количество жидкости растет. Во время химических превращений меняется число молекул различных веществ, хотя число атомов тех или иных элементов, составляющих систему, может оставаться неизменным. Во всех этих и других подобных случаях говорят о *системах с переменным числом частиц*.

Изменение числа частиц приводит к изменению термодинамических потенциалов системы. Эти изменения, как обычно, определяются соответствующими частными производными.

Начнем с внутренней энергии. Ограничиваясь случаем, когда работа совершается только против сил внешнего давления,

запишем дифференциал внутренней энергии как функции ее «естественных» переменных — энтропии S , объема V и теперь еще числа частиц N :

$$dU(S, V, N) = \frac{\partial U}{\partial S} dS + \frac{\partial U}{\partial V} dV + \frac{\partial U}{\partial N} dN = \\ = T dS - P dV + \mu dN.$$

Здесь величина μ — некоторый новый параметр состояния. Он, очевидно, определяет изменение энергии системы при изменении числа составляющих ее частиц, если энтропия и объем остаются неизменными, т. е. $\mu \equiv (\partial U / \partial N)_{S, V}$. Этот параметр носит специальное название — *химический потенциал*.

Используя связи между потенциалами, получим аналогичные соотношения для энтальпии:

$$dH = T dS + V dP + \mu dN,$$

для свободной энергии:

$$dF = -S dT - P dV + \mu dN,$$

и для потенциала Гиббса:

$$d\Phi = -S dT + V dP + \mu dN. \quad (2.39)$$

Таким образом, химический потенциал есть частная производная любого потенциала по числу частиц, но при вычислении его из разных потенциалов должны быть фиксированы разные переменные:

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V} = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S, P} = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{T, P}.$$

Мы видим, что химический потенциал может быть определен как величина прироста некоторого термодинамического потенциала системы при добавлении к ней одной частицы, если все остальные переменные, от которых зависит данный потенциал, не изменяются.

При этом и сама величина μ может быть выражена через разные переменные.

Проще всего μ выражается через потенциал Гиббса Φ . Поскольку этот потенциал зависит только от интенсивных параметров T и P , а сам потенциал — величина аддитивная, его значение для однокомпонентной системы в целом связано с потенциалом Гиббса, приходящимся на одну частицу φ , простейшим образом: $\Phi = N\varphi$.

Следовательно $\mu = (\partial \Phi / \partial N)_{T, P} = \varphi$. Таким образом, химический потенциал μ — это потенциал Гиббса в расчете на одну частицу: $\mu = \varphi = \Phi / N$. Если ввести энтропию и объем в расчете на одну частицу ($s = S / N$ и $v = V / N$), можно записать

дифференциал химического потенциала в виде

$$d\mu = -s dT + v dP.$$

Если система содержит частицы разных типов, соотношение (2.39) следует записать в более общем виде:

$$d\Phi = -S dT + V dP + \sum \mu_i dN_i, \quad (2.40)$$

где N_i — число частиц i -того сорта, а при вычислении соответствующего химического потенциала $\mu_i = (\partial\Phi/\partial N_i)$ должны быть зафиксированы T , P и все N_j ($j \neq i$).

Изучая поведение параметров вещества в различных процессах, мы можем определить значения термодинамических потенциалов (с точностью до произвольной постоянной, так как только в этом смысле потенциалы имеют определенное значение). В свою очередь анализ поведения потенциалов позволяет получить важные сведения о свойствах термодинамических систем, предсказать их поведение в других условиях, в других процессах.

Проиллюстрируем это на одном примере.

Зависимость внутренней энергии или какого-либо другого термодинамического потенциала от параметров состояния (T , P или V , T) называется *калорическим уравнением состояния* в отличие от *термического*, связывающего параметры P , V , T , которое мы называли (и будем называть в дальнейшем) просто уравнением состояния. Второе начало позволяет получить достаточно полные сведения о калорическом уравнении из термического.

Для этой и других подобных процедур используются два метода: непосредственное применение второго начала — *метод циклов*, и использование свойств термодинамических потенциалов — *метод потенциалов*. Познакомимся с их применением на упомянутом вопросе о зависимости внутренней энергии вещества от объема.

Метод циклов. Рассмотрим бесконечно малый цикл Карно, то есть будем считать малыми ΔT , ΔP , ΔV (рис. 2.12).

В силу малости цикла адиабаты 23 и 41, а также изотермы 12 и 34 можно считать отрезками попарно параллельных прямых. Площадь цикла 12341 равна площади цикла 123'4'1, в котором мы адиабаты заменили изохорами. Но тогда эту площадь, численно равную работе цикла, мы можем записать в виде $A = \Delta P \Delta V = (\partial P/\partial T)_V \Delta T \Delta V$. Тепло к рабочему телу подводится на изотерме; значит, его можно записать в виде: $Q = \Delta U + A = (\partial U/\partial V)_T \Delta V + P \Delta V$.

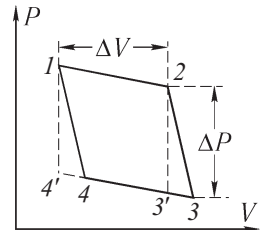


Рис. 2.12

По теореме Карно КПД цикла $\eta = \Delta T/T = A/Q$, т. е.

$$\eta = \frac{\Delta T}{T} = \frac{(\partial P/\partial T)_V \Delta T \Delta V}{[(\partial U/\partial V)_T + P] \Delta V}.$$

После сокращения на ΔV и ΔT получаем искомое соотношение

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \quad (2.41)$$

Итак, для вычисления $(\partial U/\partial V)_T$ достаточно знать лишь уравнение состояния (термическое), а конкретнее — только $(\partial P/\partial T)_V$.

Мы получили общее соотношение, которое, конечно, должно быть справедливо и в частном случае идеального газа. Вспомним, что ранее из результатов опыта Гей-Люссака–Джоуля или из микроскопической модели мы выводили независимость внутренней энергии идеального газа от объема.

К тому же результату приводит и соотношение (2.41), но здесь достаточно использовать только уравнение состояния (термическое). Действительно, для идеального газа $P = RT/V$, и для частной производной мы имеем $(\partial P/\partial T)_V = R/V = P/T$. Подставляя это выражение в (2.41), получаем, как и следовало ожидать, что $(\partial U/\partial V)_T = 0$.

Метод потенциалов. Получим то же соотношение иным методом. Заметим, что мы ищем производную от внутренней энергии по объему при постоянной температуре. Естественно обратиться к потенциалу в переменных V и T , т. е. к свободной энергии $F = U - TS$. Дифференцируя это выражение, получим $(\partial F/\partial V)_T = (\partial U/\partial V)_T - T(\partial S/\partial V)_T$.

С другой стороны, из выражения для дифференциала свободной энергии: $dF = -S dT - P dV$ следует, что $(\partial F/\partial V)_T = -P$. Приравнявая эти выражения, имеем

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

Наконец, из соотношения Максвелла для перекрестных вторых производных от F имеем $(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$. Естественно, мы получаем то же самое выражение (2.41).

Важную роль играют свойства потенциалов при анализе условий равновесия термодинамических систем.

2.7. Равновесие в термодинамических системах

В механике рассматриваются системы со сравнительно небольшим числом степеней свободы и практически с одним способом обмена энергией — путем совершения работы. Равновесному состоянию консервативной механической системы

соответствует экстремум (устойчивому равновесию — минимум) потенциальной энергии.

Термодинамика рассматривает — вспомним слова Гиббса — «поведение систем, состоящих из большого числа частиц». Число степеней свободы неопределенно велико; возникает новый способ обмена энергией — передача тепла.

Условия равновесия становятся более сложными и неоднозначными. Они зависят от состава системы — из одного или из нескольких веществ состоит система, могут ли эти вещества вступать в химические реакции; от того, присутствует то или иное вещество в системе в газообразном виде, в виде жидкости, твердого тела или, может быть, одновременно сосуществуют две или три фазы. Наконец, очень важно, как система взаимодействует с внешними телами.

Рассмотрим основные условия равновесия системы. Напомним, что частично мы уже касались этого вопроса в § 1.1.

1. Равенство давлений. Если давления в разных частях системы различны, нарушается механическое равновесие, начинается макроскопическое движение частей системы. Поэтому давление в системе должно быть везде одно и то же.

Каким именно будет это давление, зависит от условий взаимодействия с внешними телами. Вспомним пример из § 1.1. Если поршень невесом и может свободно перемещаться в сосуде, давление газа под поршнем равно внешнему давлению; под массивным поршнем давление больше внешнего; если же поршень закреплен, давление газа в сосуде никак не связано с внешним давлением и определяется в конце концов запасом энергии в системе.

При этом, говоря о равенстве давлений в различных частях системы, мы имели в виду ситуацию, когда отсутствуют внешние поля. Если же таковые имеются, для компенсации их действия в системе, наоборот, должно установиться некоторое распределение давлений, поле давлений, которое компенсирует действие внешних сил и обеспечивает механическое равновесие. Подобные примеры мы позже разберем — действие поверхностного натяжения на границе пара и жидкости (§ 3.3), газ в поле тяжести (§ 4.2).

2. Равенство температур. Тепловое равновесие достигается тогда, когда выравнивается температура во всех частях системы. Иначе в системе возникают потоки тепла, температура различных частей системы меняется, меняется состояние этих частей, а это и означает, что в системе не существует равновесия.

Равновесная температура, так же, как и давление, зависит от характера взаимодействия системы с окружающими телами. Она может определяться запасом энергии в системе, если последняя помещена в адиабатическую оболочку. Если же возможен

теплообмен системы с внешней средой, равновесие наступает тогда, когда температура в системе сравнивается с температурой окружающих ее тел.

В системе может существовать и неизменное поле температур, если на границах поддерживается некоторое неоднородное распределение температуры, проще говоря, если тела, с которыми система может обмениваться теплом, имеют различные температуры. В таком случае мы говорим, что система находится в стационарном, но не в равновесном состоянии. Эти вопросы мы уже разбирали в § 1.3.

3. Однородность состава. В системе, состоящей из нескольких веществ, при равновесии не должно быть разности концентраций в разных частях системы. В макроскопическом масштабе система должна быть однородной по составу. Иначе возникнет процесс диффузии, концентрации веществ должны выравниваться (см. тот же § 1.3).

Это условие справедливо также только в отсутствие внешних полей. В поле тяжести, например, относительная концентрация более тяжелых газов, т. е. газов с более высокой молярной массой, с ростом высоты уменьшается (см. гл. 4, в частности, задачу 4).

4. Равновесие и термодинамические потенциалы. Три перечисленные нами условия равновесия в общем сводятся к однородности значений параметров состояния в различных частях системы. При сопоставлении с механическими системами можно сказать, что в некотором смысле они аналогичны условиям равенства нулю суммы сил и суммарного момента сил, действующих на каждое тело.

Мы уже упоминали обобщенный критерий равновесия механической системы — минимум потенциальной энергии.

В термодинамике аналогом можно считать условие экстремального значения какого-либо параметра системы, чаще всего — того или иного термодинамического потенциала.

Начнем с изолированной системы. Для анализа удобно представить соотношение (2.30) в виде

$$dS \geq \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV.$$

Если не изменяется объем, система не совершает работы. А если при этом неизменна еще и ее внутренняя энергия, то мы из первого начала термодинамики можем заключить, что нет и теплообмена. То есть, одновременно неизменные U и V характеризуют изолированную систему. Единственное, что может происходить в такой системе — переход в равновесное состояние. При этом $dS \geq 0$.

Мы, конечно, пришли к уже полученному ранее результату: энтропия полностью изолированной системы может только рас-

ти, а значит, в равновесии достигает максимума. Но это повторение вывода подсказывает нам, как можно определить критерий равновесия в других условиях.

Практический интерес представляют в основном два случая: система в контакте с термостатом при неизменном объеме или при неизменном внешнем давлении.

Если неизменны V и T (объем системы и температура термостата), естественно рассмотреть свободную энергию — потенциал именно в этих переменных. Заменяя в формуле (2.30) дифференциал внутренней энергии dU на $d(F + TS)$, после элементарных преобразований получаем

$$dF \leq -S dT - P dV.$$

Таким образом, если T и V неизменны, свободная энергия может только уменьшаться. Следовательно, для системы неизменного объема, находящейся в контакте с термостатом, условием равновесия является *минимум свободной энергии*.

Аналогичным образом, при неизменных (внешних) давлении и температуре критерием равновесия является *минимум потенциала Гиббса*.

Проиллюстрируем применение критериев минимальности термодинамических потенциалов на одном важном примере.

Химическое равновесие. В системах, состоящих из нескольких веществ, так называемых *многокомпонентных системах*, конечно, могут происходить любые процессы, возможные в однокомпонентных системах: изменения температуры, давления, фазовые превращения, электрическая поляризация, намагничивание и т. д.

Но, кроме того, могут происходить специфические изменения — в таких системах возможны химические реакции. Если в произвольном соотношении смешать вещества, которые могут вступать друг с другом в химическое взаимодействие, начнутся взаимные превращения веществ, пока не установится некоторое равновесное соотношение количеств различных веществ, иначе говоря, пока не наступит *химическое равновесие*.

Для удобства дальнейшее изложение будем вести применительно к конкретной реакции получения соляной кислоты из хлора и водяных паров:



Перепишем формулу реакции в виде



Обозначим вещества, участвующие в реакции, символами A_i , а соответствующее количество молекул — n_i . Тогда формула

произвольной реакции запишется следующим образом:

$$\sum_i n_i A_i = 0. \quad (2.44)$$

Применительно к реакции (2.42), (2.43) $A_{1,2,3,4} \rightarrow \text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{HCl}, \text{O}_2$, и $n_{1,2,3,4} = 2, 2, -4, -1$.

Итак, смешаем пары воды и хлор. Часть молекул исходных веществ превратится в соляную кислоту и кислород. В свою очередь, при взаимодействии молекул кислоты и кислорода они могут превращаться вновь в воду и хлор.

По мере уменьшения количества воды и хлора число элементарных актов прямой реакции, реакции их превращения в кислоту и кислород, уменьшается. В то же время растет количество продуктов реакции — кислоты и кислорода. Растет скорость обратной реакции. Когда число актов прямой и обратной реакций, происходящих в единицу времени, выровняется, наступит динамическое равновесие — количество молекул того или иного вещества меняться не будет.

Попробуем определить равновесное состояние. Будем считать фиксированными давление P и температуру T , что обычно соответствует реальным условиям протекания химических реакций.

Критерий равновесия при фиксированных значениях температуры T и давления P — минимум потенциала Гиббса системы.

Так как в равновесии суммарный потенциал системы $\sum_i \Phi_i$ имеет минимум, его дифференциал должен быть равен нулю:

$$d\left(\sum_i \Phi_i\right) = \sum_i \left[\frac{\partial(\Phi_i)}{\partial N_i}\right] dN_i = \sum_i \mu_i dN_i = 0. \quad (2.45)$$

Обратим внимание на соотношения между dN_i . Если возникает, например, одна молекула кислорода, то возникает и 4 молекулы кислоты, зато исчезает по 2 молекулы хлора и воды. Вводя некую условную величину dN , которой в нашем случае может служить изменение числа молекул кислорода (взятое с обратным знаком), имеем: $dN_i = n_i dN$. С учетом этого замечания условие (2.45) приводит к соотношению

$$\sum_i n_i \mu_i = 0. \quad (2.46)$$

Простым умножением этого выражения на число Авогадро преобразуем его к виду

$$\sum_i n_i \Phi_i = 0, \quad (2.47)$$

где Φ_i — молярный потенциал Гиббса i -го вещества.

Мы получили общее условие химического равновесия (при фиксированных температуре и давлении). Рассмотрим его при-

нительно к реакции в газовой фазе, т. е. будем считать, что все вещества находятся в газообразном состоянии. Вспомним, что $\Phi = H - TS$. Здесь необходимо сделать немаловажное уточнение. Для идеального газа обычно внутренняя энергия принимается равной $U = C_V T$ (такие газы называются *совершенными*). Но при низких температурах теплоемкости любого вещества зависят от температуры и зависят по-разному (см. § 4.7 и далее). При взаимопревращениях веществ это надо учитывать. Если, однако, в интересующем нас диапазоне величину C_V (и C_P) можно считать постоянной, то достаточно принять, что $U = C_V T + U_0$. Тогда для одного моля идеального газа энтальпия равна $H = C_P T + U_0$; энтропия $S = C_P \ln T - R \ln P + S_0$. Учитывая эти выражения, из (2.47) получаем

$$\sum_i n_i \{C_{Pi} T + U_{0i} - C_{Pi} T \ln T + RT \ln P_i - S_{0i} T\} = 0.$$

Поделив на RT и перегруппировав члены, приходим к соотношению

$$-\sum_i n_i \ln P_i = \sum_i n_i \left(\frac{C_{Pi}}{R} + \frac{U_{0i}}{RT} - \frac{C_{Pi}}{R} \ln T - \frac{S_{0i}}{R} \right). \quad (2.48)$$

В левой части формулы стоит логарифм выражения, называемого *константой равновесия* или *константой химической реакции* для случая, когда все вещества находятся в газовой фазе:

$$K(T) = \prod_i P_i^{-n_i}, \quad (2.49)$$

где $\prod_i$ означает произведение соответствующих множителей.

Например, для реакции (2.43) константа равна

$$K_P(T) = \frac{P_{\text{HCl}}^4 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{Cl}_2}^2 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^2}.$$

Конкретные значения давлений газов даже при фиксированной температуре, зависят, конечно, и от полного давления, и от исходного состава смеси. Но их комбинация определяется только температурой, и именно в этом смысле является константой.

Из правой части (2.48) для зависимости константы реакции от температуры получаем соотношение

$$K_P(T) = K \cdot T^\beta \cdot e^{-Q_P/RT}, \quad (2.50)$$

где *теплота реакции* $Q_P = -\sum_i n_i (C_{Pi} T + U_{0i}) = -\sum_i n_i H_i = \Delta H$, а $\beta = -\sum_i n_i C_{Pi} / R = \Delta C_P / R$ — некая постоянная величина.

Если надо найти равновесное состояние при фиксированных температуре и объеме системы, когда критерием равновесия яв-

ляется минимум свободной энергии системы F , рассматривается константа $K_V(T)$, и тогда $Q_V = \Delta U$, $\beta' = \Delta C_V / R$.

Следует иметь в виду, что теплота реакции зависит от температуры, и потому формула (2.50) с фиксированным значением Q справедлива только в ограниченном диапазоне температур.

Например, константа рассматриваемой реакции (2.42) в широком диапазоне изменения параметров удовлетворительно описывается лишь такой достаточно громоздкой формулой:

$$K_P(T) = 2 \cdot 10^5 T^{2,14} \exp \left(-\frac{13240}{T} + 2 \cdot 10^{-3} T - 1,6 \cdot 10^{-7} T^2 \right),$$

где давления выражены в паскалях, а температура — в кельвинах.

С другой стороны, если параметры меняются не слишком сильно, степенной множитель обычно не учитывают, и константу реакции записывают в виде

$$K_P(T) = K \cdot e^{-Q_P/RT}. \quad (2.51)$$

При изменении внешних параметров состояния — температуры и полного давления — в системе происходит *смещение равновесия*: соотношения между давлениями различных веществ меняются.

В качестве иллюстрации рассмотрим реакцию диссоциации углекислого газа CO_2 на окись углерода CO и кислород O_2 :



Константа реакции (2.52) — *константа диссоциации* углекислого газа — может быть записана так:

$$K_P(T) = \frac{P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{CO}_2}^2} = 2 \cdot 10^8 \cdot T^{1,75} \cdot e^{-66000/T}, \quad (2.53)$$

где также давления — в паскалях, а температура — в кельвинах.

Рассмотрим на примере формулы (2.53), как три основных фактора, определяющих состояние системы, влияют на равновесие.

В первую очередь обратим внимание на экспоненциальный множитель, благодаря которому равновесное соотношение между компонентами резко зависит от температуры. Предположим, мы заполнили сосуд углекислым газом и поддерживаем в сосуде атмосферное давление, т. е. $P = 10^5$ Па. Рассмотрим, какая часть молекул диссоциирует на окись углерода и кислород. Обычно именно эта величина, так называемая *степень диссоциации*, используется для описания состава системы в подобных случаях.

При комнатной температуре в равновесии вообще практически не происходит диссоциации углекислого газа на окись углерода и кислород. Формальный расчет показывает, что доля распавшихся молекул CO_2 должна составить 10^{-30} . При повыше-

нии температуры равновесие смещается вправо — степень диссоциации начинает быстро расти. Если при 1000 К распадается две молекулы из 10 миллионов, то при 2000 К распавшихся молекул около 2 %, а при 2500 К — уже 20 %.

Смещение химического равновесия при изменении внешних параметров является прямым следствием весьма общего физического утверждения — *принципа Ле-Шателье–Брауна* (по имени французского ученого Ле-Шателье (1850–1936) и немецкого физика К. Брауна (1850–1918)): любое внешнее воздействие, выводящее систему из состояния равновесия, вызывает в системе процессы, стремящиеся ослабить результаты этого воздействия.

Допустим, мы привели систему в контакт с более высокотемпературным термостатом. Внутри системы пошел поток тепла, и температура начала повышаться. Тогда стимулируется *эндотермическая* реакция, т. е. реакция, которая протекает с поглощением тепла. Тем самым тормозится повышение температуры. В нашем случае это реакция распада молекул углекислоты на окись углерода и кислород. Наоборот, при понижении температуры более интенсивной становится *экзотермическая* (протекающая с выделением тепла) реакция обратной ассоциации в углекислый газ, равновесие смещается влево.

Кроме температуры, на характер равновесия влияет суммарное давление. Если оно снизится до 1000 Па, степень диссоциации при 2500 К превысит 50 %, а при давлении 100 Па и той же температуре диссоциирует уже около 80 % молекул CO_2 .

Такая реакция системы также естественно объясняется на основе принципа Ле-Шателье–Брауна. Допустим, мы при постоянной температуре увеличили размер сосуда; в результате давление должно упасть, но рост числа молей при увеличении степени диссоциации уменьшает это падение давления.

Вспомним реакцию (2.42) — получение соляной кислоты из воды и хлора. Нетрудно понять, что в этом случае повышение давления смещает равновесие влево — образуется больше хлора и H_2O , особенно, если часть водяных паров конденсируется.

Если же в некоторой реакции число молей в левой и правой частях уравнения одинаково, давление практически не влияет на равновесный состав системы.

И наконец, важную роль играет соотношение исходных компонентов. Вернемся к процессу диссоциации CO_2 . Если вначале взять не чистый углекислый газ, а его смесь с кислородом, доля CO в равновесном состоянии уменьшится.

Именно недостатком кислорода объясняется избыточное образование «угарного газа» при плохой тяге в печи. К тому же при этом затруднен отвод продуктов сгорания через трубу, и значительное количество окиси углерода попадает в помещение. Правда, в дальнейшем она смешивается с воздухом и охлаждает

ется. Вроде бы оба обстоятельства должны привести к полной ассоциации угарного газа в углекислый. Но здесь «коварную» роль играет уменьшение скорости химических реакций при понижении температуры: равновесие не успевает установиться, и люди «угорают», отравляясь окисью углерода.

Сравнительно хорошо предсказываемая теорией температурная зависимость константы реакции выполняется для процесса ионизации одноатомных молекул

$$M = M^+ + e. \quad (2.54)$$

Величина, называемая в этом случае *константой ионизации*, описывается *формулой Саха* (по имени индийского физика М. Саха (1894–1956)):

$$K_V(T) = \frac{[M^+][e]}{[M]} = A \cdot T^{3/2} \cdot e^{-E/k_B T}, \quad (2.55)$$

где $[M^+]$, $[e]$ и $[M]$ — концентрации ионов, электронов и молекул, пропорциональные их парциальным давлениям, а E — энергия ионизации данной молекулы, имеющая в данном случае смысл теплоты реакции. Если концентрация заряженных частиц не слишком велика, все три газа можно считать идеальными. Тогда показатель степени температуры согласуется с величиной ΔC_V . Новая константа A уже не зависит от температуры и может быть вычислена из фундаментальных физических постоянных.

То же самое можно сказать и о *термоэлектронной эмиссии*; обычно имеется в виду эмиссия электронов из подогретого катода электронной лампы. Такой процесс в значительной мере подобен процессу ионизации (2.54). Теплоемкость металла, как и любого твердого тела, определяется в основном решеткой, и при потере некоторого количества электронов не меняется. Поэтому теплоту реакции можно считать равной *работе выхода* электрона из металла W — энергии, которую должен иметь электрон для того, чтобы он был в состоянии преодолеть потенциальный барьер на границе металла.

Представим себе, что в толще металла, находящегося при температуре T , имеется полость. Тогда по аналогии с формулой (2.55) мы можем ожидать, что концентрация электронов в полости, которая в данном случае служит аналогом константы реакции, подчиняется закономерности типа $[e] \sim T^{3/2} e^{-W/k_B T}$.

Непосредственно измерить равновесную концентрацию электронного газа затруднительно. Однако простые соображения позволяют связать ее с током насыщения диода.

Число электронов, возвращающихся в металл, в равновесии должно быть равно числу вылетающих электронов. Но число электронов, попадающих на единицу поверхности металла

в единицу времени, пропорционально произведению их концентрации на среднюю тепловую скорость. Эта скорость, в свою очередь, пропорциональна корню квадратному из температуры: $\langle v \rangle \sim T^{1/2}$. Число вылетающих электронов, таким образом, пропорционально $T^{3/2} e^{-W/k_B T} \cdot T^{1/2}$.

При достижении тока насыщения все эмитированные катодом электроны попадают на анод. Поэтому температурная зависимость тока насыщения I_n должна совпадать с только что полученной нами зависимостью.

И действительно, она хорошо описывается *формулой Ричардсона*:

$$I_n(T) = i_0 \cdot S \cdot T^2 \cdot e^{-W/k_B T},$$

где работа выхода электрона W , которая обычно составляет несколько электронвольт, и постоянная i_0 зависят от материала катода, а S — площадь эмитирующей поверхности. Специальные покрытия, снижающие работу выхода, позволяют заметно увеличить ток насыщения при данной конструкции лампы.

Подводя итоги, выделим главное в этой главе.

Второе начало термодинамики, постулирующее невозможность полного превращения внутренней энергии в механическую работу, позволяет ввести одну из фундаментальных характеристик термодинамической системы — энтропию — функцию состояния, определяемую дифференциальным соотношением

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

С использованием понятия энтропии первое начало можно записать в виде неравенства

$$T dS \geq dU + P dV,$$

переходящего в равенство для обратимых процессов.

Второе начало дает возможность ввести новые количественные характеристики термодинамических систем — термодинамические потенциалы. Это открывает путь для анализа поведения достаточно сложных систем, позволяет строить и анализировать модели, гораздо более близкие к реальности, чем, например, простейшая модель термодинамической системы — модель идеального газа.

Задачи

1. В вертикальном теплоизолированном цилиндре может перемещаться тяжелый поршень. Вначале поршень закреплен; над поршнем — вакуум, под ним — воздух. Затем поршень освобождается. После установления равновесия объем, занимаемый воздухом, оказывается вдвое меньше первоначального. Как изменилась температура воздуха? Молярную теплоемкость воздуха считать равной $C_V = 5R/2$.

Указание. Процесс неравновесный, поэтому пользоваться уравнением адиабаты Пуассона нельзя. Необходимо применить первое начало, т. е. закон сохранения энергии.

Ответ: Температура выросла в отношении 5/3.

2. В хорошо откачанной вакуумной системе открывают кран, соединяющий ее с атмосферой. Сразу после уравнивания давлений кран закрывают. Каким окажется давление в системе после установления теплового равновесия с окружающим воздухом?

Решение. Допустим, в вакуумную систему перешло из атмосферы ν молей воздуха, занимавших при комнатной температуре T_0 и атмосферном давлении P_0 объем V_0 . При этом окружающие порции воздуха совершают работу $A = = P_0 V_0$. Пренебрегая теплообменом за время заполнения системы, запишем баланс энергии:

$$\nu C_V T = \nu C_V T_0 + P_0 V_0 = \nu (C_V T_0 + R T_0) = \nu C_P T_0.$$

Отсюда получаем температуру воздуха T сразу после заполнения системы, т. е. при атмосферном давлении, $T = \gamma T_0$. Процесс последующего охлаждения воздуха до комнатной температуры T_0 происходит при постоянном объеме. При этом давление, очевидно, упадет в γ раз. Итак, $P = P_0 / \gamma = = 5P_0 / 7 \approx 0,7P_0$.

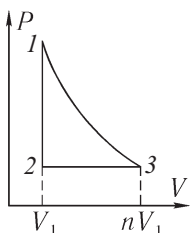


Рис. 2.13

3. Работу одного из первых двигателей внутреннего сгорания можно моделировать циклом, состоящим из адиабаты, изобары и изохоры (см. рис. 2.13). Определите теоретический КПД такого двигателя, если известно отношение максимального и минимального объемов газа (степень сжатия) — n .

Решение. Из уравнения адиабаты в форме $TV^{\gamma-1} = = \text{const}$ можно получить, что $T_2 = = T_1 n^{1-\gamma}$. Кроме того, $T_2 = nT_3$. Тепло подводится на изохоре, а отводится на изобаре. Для КПД получаем

$$\eta = 1 - \frac{|Q^-|}{Q^+} = 1 - \frac{|Q_P|}{Q_V} = 1 - \frac{C_P(T_2 - T_3)}{C_V(T_1 - T_3)} = 1 - \frac{\gamma(n-1)}{n^\gamma - 1}.$$

4. Цикл Дизеля, описывающий работу одноименного двигателя, состоит из изобары, изохоры и двух адиабат (рис. 2.14).

Вычислите теоретический КПД, зная n и n_1 .

Ответ: $\eta = 1 - \frac{n_1^\gamma - 1}{\gamma n^{\gamma-1}(n_1 - 1)}.$

5. Дизель грузовика КамАЗ при скорости $v = 60$ км/ч расходует $m = 25$ кг топлива на 100 км пути при мощности $N = 50$ кВт.

Какую долю теоретического значения $\eta_\tau = 0,65$ (65 %) составляет реальный КПД двигателя η_p ?

Теплота сгорания топлива $\lambda = 4,2 \cdot 10^7$ Дж/кг, показатель адиабаты рабочего тела $\gamma = 1,4$.

Ответ: $\eta_p / \eta_\tau = 0,44$.

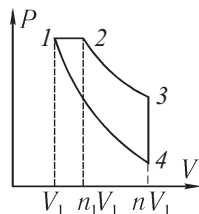


Рис. 2.14

6. Турбина Костромской теплоэлектростанции развивает мощность $N = = 1200$ МВт в режиме, при котором отношение давлений на изобарах равно $m = 6$. КПД турбины составляет 90 % от теоретического значения.

Какое количество топлива (мазут, $\lambda = 4 \cdot 10^7$ Дж/кг) необходимо для непрерывной работы такой турбины в течение суток?

Показатель адиабаты рабочего тела $\gamma = 1,4$.

Ответ: $m = 7200$ т.

7. Холодильный коэффициент некоторой идеальной машины равен κ . Какой будет производительность этой машины K при работе в качестве теплового насоса при тех же значениях температур «нагревателя» и «холодильника»?

Ответ: $K = \kappa + 1$.

8. Теплоизолированный цилиндр разделен на две равные части закрепленным теплонепроницаемым поршнем. В каждой части сосуда находится 1 моль гелия, причем температура в одной из частей в два раза больше, чем в другой. Поршень освобождают, и после установления равновесия объем одной из частей сосуда оказывается в $n = 1,5$ раза больше объема другой части.

Определить суммарное изменение энтропии гелия.

Ответ:

$$\Delta S = C_V \ln \frac{9n}{2(n+1)^2} + R \ln \frac{4n}{(n+1)^2} = 7,46 \cdot 10^{-2} R = 0,62 \text{ Дж/К}.$$

9. Цикл тепловой машины на TS -диаграмме изображается окружностью. Максимальная и минимальная температуры рабочего тела отличаются в 3 раза. Определить КПД цикла.

Решение. Так как $\delta Q = T dS$, на TS -диаграмме (рис. 2.15) подведенное к рабочему телу тепло определяется площадью под кривой ABC , а отданное холодильнику — площадью под кривой CDA . Радиус r окружности $ABCD$ равен расстоянию от точки D до оси абсцисс. Из геометрических соображений получаем $Q_1 \sim 4r^2 + \pi r^2/2$ и $|Q_2| \sim r^2 - \pi r^2/2$. Используя выражение для КПД цикла в форме $\eta = (Q_1 - |Q_2|)/Q_1$, получаем, что

$$\eta = \frac{2\pi}{8 + \pi} \approx 0,564 \text{ (56,4\%)}. \quad \text{Рис. 2.15}$$

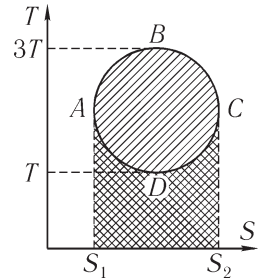


Рис. 2.15

10. Уравнение состояния некоторой термодинамической системы имеет вид $P = AT^3$, причем коэффициент пропорциональности A зависит от объема, но не зависит от температуры. Найти $(\partial C_V / \partial V)_T$ в точке $P = 10^5$ Па, $T = 300$ К.

Решение. Теплоемкость $C_V = (\delta Q / dT)_V$. Учитывая, что $\delta Q = T dS$, получаем $C_V = T(dS/dT)_V$, и $(\partial C_V / \partial V)_T = T[\partial(\partial S / \partial T)_V / \partial V]_T$. Переставляя порядок дифференцирования по V и по T , а также учитывая соотношение $(\partial S / \partial V)_T = (\partial P / \partial T)_V$ из табл. 2.1, получаем $(\partial C_V / \partial V)_T = 6AT^2$. С учетом того, что по условию $P = AT^3$, имеем

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \frac{6P}{T} = 2 \cdot 10^3 \text{ Па/К}.$$

Глава 3

ПРИЛОЖЕНИЯ ЗАКОНОВ ТЕРМОДИНАМИКИ

До сих пор мы иллюстрировали общие термодинамические соотношения почти исключительно на примере поведения идеального газа.

Универсальное уравнение состояния и простая модель, позволяющая определить некоторые дополнительные характеристики газа, давали возможность анализировать его поведение на основе первого начала, практически не используя весь арсенал термодинамики.

Так, независимость внутренней энергии идеального газа от объема следует из опытов Гей-Люссака–Джоуля или из анализа газокINETической модели «твердых шариков». Но этот факт можно получить из уравнения состояния идеального газа, не имея в виду никакой модели, а просто считая его эмпирическим соотношением, описывающим поведение определенного класса объектов.

Достаточно вспомнить полученное в предыдущей главе соотношение

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \quad (3.1)$$

Подставив сюда $(\partial P/\partial T)_V = R/V = P/T$, получаем, что для идеального газа $(\partial U/\partial V)_T = 0$. Но модель идеального газа описывает поведение вещества только в случае, если оно находится в достаточно разреженном состоянии. А формула (3.1) позволяет выяснить зависимость U от V для любого вещества, если только известна производная $(\partial P/\partial T)_V$.

То есть можно сказать, что введение с помощью второго начала термодинамики новых функций состояния — энтропии, термодинамических потенциалов — открывает путь к анализу поведения объектов, более сложных, чем идеальный газ. Можно попытаться учесть взаимодействие молекул на расстоянии, особенности состояния молекул, находящихся вблизи границы тела и т. д.

Кроме того, становится возможным не ограничивать набор возможных воздействий на систему теплообменом и механической работой, совершаемой при изменении занимаемого ею объема, но и рассматривать, например, влияние на поведение системы электрического или магнитного поля.

Некоторые подобные примеры разбираются в настоящей главе.

3.1. Газ Ван-дер-Ваальса

Предложены многочисленные уравнения, которые лучше, чем уравнение состояния идеального газа, описывают поведение реальных газов в достаточно широком диапазоне изменения параметров состояния. Из них выделяется уравнение Ван-дер-Ваальса.

Уравнение Ван-дер-Ваальса основывается на ясных модельных представлениях, отражающих отличие поведения реальных молекул от «твердых шариков» идеального газа. Оно дает хорошее согласие с экспериментом при умеренных плотностях, а в общих чертах неплохо описывает поведение газа при большой плотности и даже переход из газообразного состояния в жидкое.

Уравнение Ван-дер-Ваальса. В модели Ван-дер-Ваальса предпринята попытка учесть взаимодействие молекул. Так называемый *потенциал Ван-дер-Ваальса*, описывающий это взаимодействие, выглядит следующим образом (рис. 3.1).

Молекулы, как и в модели идеального газа, представляются твердыми шариками некоторого радиуса r_0 . Тогда их центры не могут подойти друг к другу на расстояние, меньшее, чем $2r_0$. При таких расстояниях энергия взаимодействия положительна, что соответствует силам отталкивания, и бесконечно велика. Если же расстояние между молекулами превышает $2r_0$, они притягиваются друг к другу. Энергия взаимодействия отрицательна и обратно пропорциональна шестой степени расстояния между центрами молекул: $U \sim -r^{-6}$. Средняя энергия взаимодействия $\langle U \rangle$ пропорциональна $\langle r \rangle^{-6}$, т. е. V^{-2} .

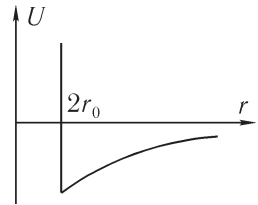


Рис. 3.1

В уравнение состояния по сравнению с идеальным газом вводятся два изменения.

1. В явном виде учитывается конечный объем молекул. Некоторый объем b (он считается равным учетверенному объему молекул) оказывается недоступным для молекулы, она может свободно двигаться не по всему объему сосуда V , а только в пределах пространства $V - b$.

2. Учитывается притяжение молекул друг к другу. В частности, молекулы пристеночного слоя имеют соседей только с одной стороны, поэтому они «втягиваются» этими силами внутрь объема, в результате чего давление на стенку сосуда несколько уменьшается. Это уменьшение давления описывается членом вида a/V^2 .

Совместное действие двух механизмов приводит к тому, что фиксируемое манометром давление оказывается равным

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (3.2)$$

или

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (3.3)$$

Соотношения (3.2), (3.3) записаны для моля газа. Если в некотором объеме V находится ν молей газа, значит, каждый моль занимает объем V/ν , и в этом случае

$$\left(P + \nu^2 \frac{a}{V^2}\right)(V - \nu b) = \nu RT. \quad (3.4)$$

Как количественное соотношение уравнение Ван-дер-Ваальса справедливо до тех пор, пока a и b можно считать поправками. При более высоких плотностях, когда PV^2 становится сравнимым с a или V — сравнимым с b , модель Ван-дер-Ваальса становится слишком грубой и описывает поведение реальных веществ лишь на качественном уровне.

Изотермы Ван-дер-Ваальса. Критические параметры. Исследование поведения газа, описываемого уравнением Ван-дер-Ваальса, начнем с анализа его изотерм — графиков зависимости P от V при постоянном значении T . Изотермами идеального газа в PV -координатах являются гиперболы $P = RT/V$. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса имеют более сложный вид. Уравнение Ван-дер-Ваальса можно привести к виду

$$PV^3 - (RT + Pb)V^2 + aV - ab = 0.$$

Это уравнение третьего порядка относительно V , и оно, вообще говоря, имеет три корня. При достаточно высоких температурах два корня — комплексно-сопряженные числа, и реально каждому значению давления соответствует одно значение объема. Если же температура невысокая, все три корня будут действительными, при одном значении давления (и температуры) объем может принимать три различных значения.

Поведение изотермы Ван-дер-Ваальса удобно анализировать, исходя из уравнения в форме (3.2). Значения объема $V < b$ недопустимы, а это означает, что график изотермы опускается из бесконечности правее точки $V = b$ (рис. 3.2).

При достаточно больших значениях объема изотерма Ван-дер-Ваальса должна мало отличаться от изотермы идеального газа, в частности, при безграничном увеличении объема давление должно стремиться к нулю. Но чтобы одному значению давления отвечало три значения объема, график должен иметь восходящий

участок 1 2 (изотерма AA'). Точки 1 и 2 соответствуют экстремумам функции $P(V)$, а значит в них выполняется условие

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0. \quad (3.5)$$

Решая совместно (3.2) и (3.5), получаем уравнение кривой, на которой лежат экстремумы изотерм (штриховая кривая на рис. 3.2)

$$P_э = \frac{a}{V^2} - \frac{2ab}{V^3} = \frac{a(V-2b)}{V^3}.$$

Кривая $P_э(V)$ начинается с отрицательных значений давления (это обстоятельство мы позже обсудим) при $b < V < 2b$, проходит через максимум и затем приближается сверху к асимптоте

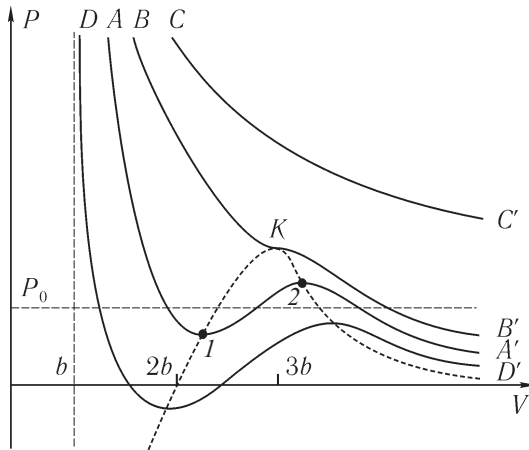


Рис. 3.2

$V = 0$. В точке K , в максимуме кривой, два экстремума сливаются. Изотерма, проходящая через эту, так называемую *критическую точку*, имеет в ней точку перегиба с горизонтальной касательной. На всех изотермах, соответствующих критической и более высоким температурам, давление становится монотонной функцией объема, каждому давлению отвечает только одно значение объема. В критической точке

$$\frac{dP_э}{dV} = -\frac{2a}{V^3} + \frac{6ab}{V^4} = 0.$$

Теперь нетрудно найти значения *критических параметров*:

$$V_K = 3b; \quad P_K = \frac{a}{27b^2}; \quad T_K = \frac{8a}{27bR}. \quad (3.6)$$

Если мы введем *приведенные* объем, давление, температуру

$$\varphi = \frac{V}{V_K}, \quad \pi = \frac{P}{P_K}, \quad \tau = \frac{T}{T_K},$$

то получим *приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса*

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right) \left(\varphi - \frac{1}{3}\right) = \frac{8\tau}{3},$$

которое часто проще анализировать.

Замечательно, что в параметрах π , φ , τ уравнение Ван-дер-Ваальса выглядит одинаково для всех веществ. В этом смысле оно становится таким же универсальным, каким в своем диапазоне, при справедливости модели идеального газа, является уравнение Клапейрона.

Модель Ван-дер-Ваальса отражает влияние взаимодействия молекул и поэтому, в отличие от модели идеального газа, описывает эффекты, вызываемые этим взаимодействием. Рассмотрим для иллюстрации два примера.

Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса. Дифференцируя соотношение (3.2), получим $(\partial P / \partial T)_V = R / (V - b)$. Тогда из общего соотношения (3.1) для частного случая газа Ван-дер-Ваальса следует

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}. \quad (3.7)$$

Дифференциал внутренней энергии принимает вид

$$dU = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV. \quad (3.8)$$

Если $C_V = \text{const}$, то после интегрирования получаем

$$U = C_V T - \frac{a}{V}. \quad (3.9)$$

Постоянную интегрирования можно опустить, так как в конкретных задачах важно лишь изменение энергии.

Как и следовало ожидать, теперь, в отличие от идеального газа, внутренняя энергия зависит от объема. Если при неизменной температуре меняется занимаемый газом объем, то меняется расстояние между молекулами. Кинетическая энергия молекул газа остается прежней, но потенциальная энергия их взаимодействия меняется.

Очевидно, при адиабатическом расширении в пустоту реальные газы, в отличие от идеальных, должны охлаждаться. При увеличении объема потенциальная энергия взаимодействия молекул газа растет. В условиях теплоизоляции эта энергия может быть позаимствована только из кинетической энергии тех же молекул, то есть за счет охлаждения газа. Этот результат следует из (3.9):

$$T_2 - T_1 = \frac{a}{C_V} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) < 0.$$

Энтропия газа Ван-дер-Ваальса. Запишем дифференциал энтропии в переменных T и V :

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

Первое слагаемое можно представить в виде $C_V dT/T$, во втором, воспользовавшись соотношением Максвелла для свободной энергии F , заменим производную на $(\partial P/\partial T)_V = R/(V - b)$. Теперь, если считать C_V постоянной, то после интегрирования получим для моля газа Ван-дер-Ваальса

$$S = C_V \ln T + R \ln(V - b) + S_0. \quad (3.10)$$

Эффект Джоуля–Томсона. Вспомним, что при адиабатическом дросселировании остается неизменной энтальпия газа H . Для идеального газа это означает неизменность температуры. В реальных экспериментах, впервые осуществленных Джоулем и Томсоном (1852), наблюдается изменение температуры. Модель Ван-дер-Ваальса позволяет проанализировать этот эффект. Ограничимся случаем, когда перепад давлений мал, т. е. рассмотрим дифференциальный эффект Джоуля–Томсона. Тогда задача сводится к вычислению производной $(dT/dP)_H$. Запишем дифференциал энтальпии

$$dH = T dS + V dP = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP + V dP.$$

Первый член $T(\partial S/\partial T)_P dT = (T dS)_P = \delta Q_P = C_P dT$. Во втором члене используем соотношение Максвелла для потенциала Φ (см. табл. 2.1): $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$. Так как энтальпия неизменна, можно записать:

$$dH = C_P dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP + V dP = 0.$$

Отсюда получаем общее соотношение для дифференциального эффекта Джоуля–Томсона:

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta P} \right)_{\text{Дж-Т}} = \left(\frac{dT}{dP} \right)_H = \frac{T(\partial V/\partial T)_P - V}{C_P}. \quad (3.11)$$

Осталось подставить $(\partial V/\partial T)_P$. Для идеального газа эта величина равна V/T , и эффект, конечно, оказывается нулевым.

Иначе обстоит дело в случае газа Ван-дер-Ваальса. Продифференцировав (3.2) при постоянном давлении, получим

$$dP_P = \frac{R}{V - b} dT_P - \frac{RT}{(V - b)^2} dV_P + \frac{2a}{V^3} dV_P = 0.$$

Отсюда, пренебрегая величинами второго порядка малости по a и b , имеем

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R/(V-b)}{RT/(V-b)^2 - 2a/V^3} \approx \frac{R(V-b)}{RT - 2a/V}.$$

Подставляя это выражение в (3.11) и вновь пренебрегая малыми величинами, окончательно для эффекта Джоуля–Томсона в случае газа Ван-дер-Ваальса получаем

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta P}\right)_{\text{Дж-Т}} = \frac{(V-b)/(1-2a/RTV) - V}{C_P} \approx \frac{2a/(RT) - b}{C_P}. \quad (3.12)$$

Температура газа Ван-дер-Ваальса в процессе Джоуля–Томсона меняется. При этом отметим весьма существенный факт — знак эффекта зависит от температуры.

Пока $T < T_{\text{инв}} = 2a/(Rb)$, производная положительна (при этом говорят о положительном эффекте), а значит, при дросселировании, когда $\Delta P < 0$, газ охлаждается. При более высоких температурах знак эффекта меняется — газ нагревается.

У большинства газов температура инверсии эффекта Джоуля–Томсона заметно выше комнатной. Для воздуха она равна 650 К, т.е. 377 °С, для углекислого газа — 2050 К (1773 °С). Поэтому обычно наблюдается охлаждение газа. А вот для водорода температура инверсии равна 205 К (−68 °С), и водород при нормальных условиях нагревается. Поэтому крайне опасно возникновение трещин в водородных баллонах и проводящих водород трубах. Просачивание газа через трещины или маленькие отверстия — это тот же процесс Джоуля–Томсона, и в результате нагрева водород может воспламениться, а то и взорваться.

Приведенные значения $T_{\text{инв}}$ дают возможность проиллюстрировать степень точности уравнения Ван-дер-Ваальса. Из сравнения выражений для температуры инверсии и критической температуры следует, что их отношение должно быть для всех веществ одинаковым: $T_{\text{инв}} = 2a/(Rb)$, $T_{\text{к}} = 8a/(27Rb)$ и $T_{\text{инв}}/T_{\text{к}} = 27/4 = 6,75$. Эксперимент дает различные результаты. Так, у воздуха $T_{\text{к}} = 132,6$ К и $T_{\text{инв}}/T_{\text{к}} = 4,9$. Сравнительно хорошо согласуются с теорией данные для CO_2 : $T_{\text{к}} = 304$ К и $T_{\text{инв}}/T_{\text{к}} = 6,74$, а также для водорода: $T_{\text{к}} = 33$ К, $T_{\text{инв}}/T_{\text{к}} = 6,2$. А вот у гелия $T_{\text{инв}} = 46$ К, $T_{\text{к}} = 5,2$ К, и их отношение равно 8,3.

Подчеркнем также, что формула (3.12) хорошо описывает результаты дифференциального эффекта. Если перепад давлений велик, надо интегрировать общую формулу (3.11):

$$T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \frac{T(\partial V/\partial T)_P - V}{C_P} dP.$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса (с фиксированными значениями a и b) в этом случае непригодно, и при вычислении интеграла необходимо пользоваться экспериментальными данными о поведении параметров газа во всем диапазоне их изменения в процессе дросселирования.

Вещество, подчиняющееся уравнению Ван-дер-Ваальса, обычно называют газом Ван-дер-Ваальса. Однако анализ этого уравнения позволяет выяснить, хотя бы качественно, характерные черты перехода из газообразного состояния в жидкое — частного случая так называемых *фазовых переходов* или *фазовых превращений*.

3.2. Фазы. Фазовые превращения

Состояние вещества меняется при изменении внешних условий. Изменения эти бывают двух видов: количественные изменения — растет или уменьшается плотность, магнитная проницаемость, показатель преломления и т. д. и изменения качественные — вода при охлаждении превращается в лед, а при нагревании в пар. Жидкость, твердое тело, газ — это три *агрегатных* состояния вещества, три *фазы*.

Качественно отличающиеся по своей структуре и физическим свойствам состояния одного и того же вещества — различные его фазы — при определенных условиях могут сосуществовать. Так, если в реке плавают льдины, а в воздухе находятся водяные пары, мы наблюдаем одновременно три различных фазы, три агрегатных состояния одного вещества — воды, H_2O . Если система состоит из вещества в одном каком-то состоянии, она называется однофазной, однородной или *гомогенной*; если сосуществуют несколько фаз — перед нами многофазная, неоднородная, *гетерогенная* система.

В то же время система, состоящая из нескольких веществ, может оставаться гомогенной. В частности, если все вещества, входящие в систему, находятся в газообразном состоянии, она обязательно будет гомогенной.

Для конденсированного состояния это не всегда верно. Смесь воды и спирта гомогенна, так как эти жидкости растворяются друг в друге. А вот капли жира в бульоне образуют отдельную фазу, хотя и жир, и вода находятся в жидком состоянии.

Различные фазы могут соответствовать одному и тому же агрегатному состоянию и в системе, состоящей из одного вещества: алмаз и графит, оба представляющие собой твердый углерод, но отличающиеся строением кристаллической решетки; никель-парамагнетик и никель-ферромагнетик; металл, обладающий электрическим сопротивлением, и тот же металл в сверхпроводящем

состоянии — примеры различных фаз одного вещества в твердом состоянии.

Реже встречаются различные фазы одного вещества в жидком состоянии: жидкий гелий (вязкий и сверхтекучий), «обычная жидкость» и жидкий кристалл. Правда, в последнем примере различия между фазами настолько принципиальны, что их можно считать разными агрегатными состояниями.

Строение и свойства жидкостей и твердых тел определяются взаимодействием молекул, из которых эти тела состоят. Поэтому в рамках модели идеального газа, не учитывающей взаимодействия молекул на расстоянии, невозможно описание конденсированной фазы.

Модель Ван-дер-Ваальса, в которой дальнедействующие силы учитываются, верно описывает достаточно плотный газ. Естественно распространить эту модель в область еще более высоких плотностей, когда газ переходит в жидкость.

Изотерма «реального газа». Обратимся к типичной, волнообразной изотерме Ван-дер-Ваальса ($ABCD$ на рис. 3.3).

В диапазоне давлений от P_1 до P_2 каждому значению давления отвечают три возможных значения объема. Согласно уравнению Ван-дер-Ваальса, при уменьшении объема давление сначала

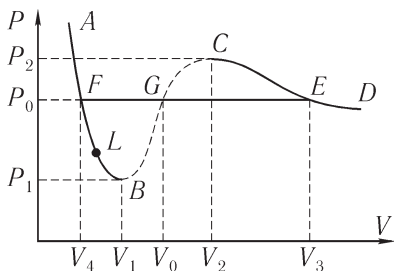


Рис. 3.3

должно повышаться, затем, в некотором диапазоне значений объема — от V_2 до V_1 — понижаться, и наконец, вновь расти. Реально такое поведение вещества невозможно, так как при этом оно должно пройти участок CB , на котором производная $(\partial P / \partial V)_T$ положительна, а это соответствует абсолютно неустойчивым состояниям.

Сравним допустимые состояния — участки AB и CD . Левая ветвь — участок AB — отличается меньшим объемом при равных давлениях и заметно более слабой зависимостью объема от давления. Подобные характеристики типичны для жидкости: плотность у нее заметно больше, чем у газа, так как молекулы располагаются практически вплотную друг к другу; в связи с этим жидкость, если сравнивать с газом, практически несжимаема.

Следует отметить, что участок AB описывает жидкость заметно хуже, чем участок CD — газ. Изотермы Ван-дер-Ваальса при неограниченном росте давления имеют асимптотами прямые $V=b$, что соответствует учетверенному объему молекул. В реальной жидкости молекулы расположены вплотную и могут занимать до 74% объема сосуда. Кроме того, сжимаемость

жидкостей очень мала. Если считать, что участок CD изображен с соблюдением масштаба, то участок AB должен выглядеть практически вертикальной прямой. Значения объема для различных жидкостей обычно лежат в пределах $(0,34-0,41)b$. Это неверно при температурах, близких к критической, когда плотности жидкости и газа становятся сравнимыми.

Не забывая об этих оговорках, проанализируем переход вещества, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса («газа Ван-дер-Ваальса») из газообразного состояния в жидкое. Этот переход не может происходить по кривой Ван-дер-Ваальса: мы уже отмечали, что участок CB изображает неустойчивые состояния. Газ должен «перескочить» с DC на BA , минуя состояния, отвечающие CB .

Из эксперимента известно, что, если сжимать газ при постоянной температуре, то в некоторый момент давление перестает повышаться, хотя объем продолжает уменьшаться. Это связано с тем, что при некотором постоянном давлении газ конденсируется. Давление вновь начинает расти только тогда, когда весь газ перейдет в жидкость. Таким образом, начиная с некоторой точки E , линия, изображающая переход газа в жидкость, должна представлять собой горизонтальную прямую EF . И лишь по достижении точки F , лежащей уже на AB , вещество может вновь подчиняться уравнению Ван-дер-Ваальса.

Изотерма, состоящая из участков AF и ED теоретической кривой Ван-дер-Ваальса и прямой FE , носит название *изотермы реального газа*. Напомним, однако, что она, с одной стороны, описывает поведение как газа, так и жидкости, но, с другой стороны, поведение жидкости — только качественно.

Положение прямой EF можно определить из следующих соображений. Проведем с «газом» Ван-дер-Ваальса цикл, в котором переход из E в F будет происходить по кривой $ECGBF$, а обратный переход — по прямой FGE . Конечно, в силу неустойчивости состояний на участке CB , это можно проделать только мысленно. Работа цикла равна разности площадей $FGBF$ (эта часть цикла обходится по часовой стрелке — работа тут положительна) и $GECG$ (а эта часть обходится против часовой стрелки — работа отрицательна). Но во время всего цикла температура рабочего вещества неизменна. Мы знаем, что в таком случае КПД цикла должен быть равен нулю, т. е. равна нулю полная работа. Значит, площади $FGBF$ и $GECG$ равны, чем и определяется положение прямой FE . Это условие называется *правилом Максвелла*.

Тот же результат можно получить, рассматривая поведение потенциала Гиббса. Вспомним, что дифференциал потенциала Гиббса равен $d\Phi = -S dT + V dP$. При фазовом переходе температура и давление неизменны, значит условием равновесия

является равенство потенциалов Гиббса в расчете на одинаковое количество вещества. Иначе говоря, должны быть равными молярные потенциалы $\Phi_1 = \Phi_2$, или удельные потенциалы, или потенциалы в расчете на молекулу, т. е. химические потенциалы фаз: $\mu_1 = \mu_2$. Для фиксированного значения температуры при давлениях, меньших P_0 , потенциал газа меньше — равновесию отвечает газообразное состояние; если давление превышает P_0 , равновесию отвечает жидкость. На прямой EF удельные потенциалы газа и жидкости равны, и лишь объем, приходящийся на долю вещества, определяет, будет это газ, жидкость или две фазы будут сосуществовать. Переход вещества из газообразного состояния в жидкое и обратно при этом не изменяет суммарного значения потенциала Φ , как это и должно быть в условиях равновесия при фиксированных температуре и давлении.

Теплота перехода. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса.

Рассмотрим процесс фазового перехода в условиях, когда постоянным поддерживается внешнее давление. Если, например, к помещенной под поршень воде подводится тепло, то в определенный момент рост температуры прекращается и некоторое время она остается постоянной. Это продолжается в течение всего времени, пока вода превращается в пар (жидкая фаза в газообразную), т. е. пока происходит фазовый переход.

Подвод тепла, между тем, продолжается. Тепло расходуется на работу по расширению — газ занимает больший объем, чем жидкость, из которой он образовался; кроме того, внутренняя энергия у газообразной фазы выше, чем у жидкой при той же температуре. Так как давление при этом не меняется, подведенное количество теплоты равно разности энтальпий вещества в состояниях, между которыми происходит переход. Действительно, для энтальпии $dH = T dS + V dP$, и при неизменном давлении $dH_P = (T dS)_P = \delta Q_P$. Итак, при постоянном давлении теплота фазового перехода в расчете на моль вещества $\Lambda = \Delta H$.

Если изменить температуру, изменится и давление, при котором происходит фазовый переход. Например, при повышении температуры в жидкости образуется больше молекул, имеющих энергию, достаточную для «вылета» в газовую фазу. Поток молекул из жидкости возрастает. Но в равновесии он должен быть равен обратному потоку — из газа в жидкость. Это может произойти только при повышении плотности, а значит, и давления паров. Потенциалы Гиббса двух фаз в новых условиях по-прежнему должны быть равны, то есть должны быть равными и их приращения: $d\Phi_1 = d\Phi_2$

Если мы останемся на кривой равновесия фаз, т. е. переходим от равновесия при температуре T и давлении P к равновесию

при новых значениях параметров: $T + dT$ и $P + dP$, должно выполняться равенство

$$-S_1 dT + V_1 dP = -S_2 dT + V_2 dP.$$

Но $T(S_2 - S_1) = \Lambda$. С учетом этого получаем дифференциальное соотношение для связи давления и температуры на кривой фазового перехода, *уравнение Клапейрона–Клаузиуса*:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Lambda}{T\Delta V}. \quad (3.13)$$

При переходе из конденсированного состояния в газообразное (т. е. при испарении жидкости или возгонке твердой фазы) молярный объем обычно во много раз возрастает. Поэтому объемом конденсированного вещества V_1 можно пренебречь, и (3.13) принимает вид

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Lambda}{TV_f} = \frac{\Lambda P}{RT^2}. \quad (3.14)$$

Если при этом можно считать постоянной теплоту перехода, уравнение (3.14) интегрируется и мы получаем

$$P = P_0 \exp \left[\frac{\Lambda}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (3.15)$$

Обычно именно это соотношение используется, например, для расчета давления насыщенных паров P при произвольной температуре T , если известно его значение P_0 при некоторой температуре T_0 .

При переходе из твердого состояния в жидкое объем меняется относительно мало. Поэтому температура такого перехода слабо зависит от давления.

Иначе обстоит дело при переходе из конденсированной фазы в газовую — при испарении жидкости или возгонке твердого вещества. В этом случае изменение объема достаточно велико, температура перехода заметно зависит от давления. Обычная иллюстрация этого обстоятельства — невозможность сварить яйцо вкрутую высоко в горах: на высоте около 5 км атмосферное давление падает вдвое, и температура кипения воды снижается до 80 °C, а при такой температуре белок яйца не свертывается.

Фазовая диаграмма. Проведем на PT -плоскости кривые зависимости температуры фазового перехода от давления. Эти линии разделят плоскость на области, соответствующие равновесному существованию однофазной системы. Мы получим так называемую *фазовую диаграмму*.

Типичный пример фазовой диаграммы приведен на рис. 3.4. Из начала координат к *тройной точке* T идет кривая перехода из твердой в газообразную фазу — кривая возгонки. В тройной точке могут одновременно сосуществовать три фазы — твердая,

жидкая и газообразная. При давлениях, более низких, чем давление в этой точке, жидкость не существует.

Известный пример использования этого обстоятельства — применение твердого углекислого газа, так называемого «сухого льда», для сохранения мороженого. Давление в тройной точке для CO_2 примерно в 5 раз выше нормального атмосферного, поэтому в обычных условиях твердая углекислота испаряется (точнее говоря, возгоняется) без плавления. Мороженое все время находится в холодных парах углекислоты.

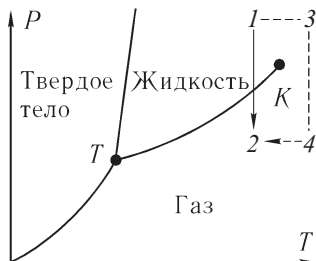


Рис. 3.4

От тройной точки идут две кривые. Это кривая плавления и кривая испарения жидкости.

Отметим, что все три кривые — возгонки твердого тела, плавления и испарения жидкости — имеют положительный наклон: $dP/dT > 0$. Действительно, переход к более высокотемпературной фазе, требующий подвода тепла ($S_2 - S_1 > 0$), сопровождается обычно и увеличением объема ($V_2 - V_1 > 0$). Конечно, кривая плавления идет гораздо круче двух остальных. Если кривые возгонки и испарения изобразить в правильном масштабе, то кривая плавления должна выглядеть практически вертикальной прямой.

Что касается возгонки и испарения, правило $dP/dT > 0$ не знает исключений. С кривой плавления дело обстоит сложнее. Например, лед плавает в воде. Это означает, что у высокотемпературной фазы воды плотность выше, т. е. $V_2 - V_1 < 0$. Поэтому у воды от тройной точки кривая плавления идет с отрицательным наклоном — участок $T-T_1$ на рис. 3.5. Подобная аномалия наблюдается также у висмута, галлия, некоторых сортов чугуна.

Кривая равновесия воды и льда при давлениях выше 2200 атм (примерно $2,2 \times 10^8$ Па) приобретает привычный положительный наклон. Однако это связано еще с одним фазовым переходом: выше этого давления обычный лед (так называемый лед I) переходит в модификацию с иным строением кристаллической решетки (лед III). При этом оказывается, что у льда III плотность на кривой плав-

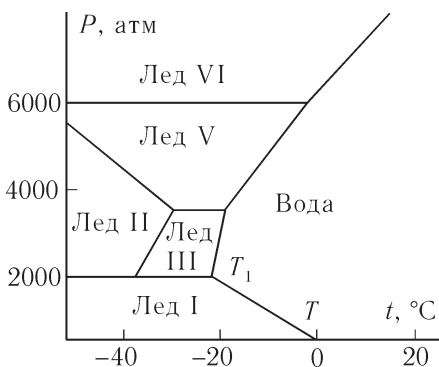


Рис. 3.5

ления выше, чем у воды. Точка T_1 — тройная точка, в которой могут сосуществовать лед I, лед III и вода (жидкость).

Переходы льда и других твердых веществ из одной кристаллической модификации в другую существенно отличаются от переходов между различными агрегатными состояниями. При плавлении, испарении, возгонке, первые производные потенциала Гиббса (энтропия и объем) меняются скачком, так как для разных фаз — для твердого тела и жидкости, для жидкости и газа — они отличаются на конечную величину. Такие фазовые переходы относят к переходам *первого рода*.

При взаимопревращениях различных твердых фаз первые производные потенциала могут не претерпевать скачка. Скачком в таких случаях меняются лишь вторые производные — теплоемкость, температурный коэффициент расширения и т. п. Такие превращения носят название фазовых переходов *второго рода*. Теплота перехода второго рода равна нулю, уравнение Клапейрона–Клаузиуса к этим переходам неприменимо, и поведение кривых раздела фаз может быть самым разнообразным. Некоторые примеры таких кривых для взаимопревращений различных типов льда приведены на рис. 3.5¹⁾.

Отметим, что на рисунке не видна область газообразного состояния. В выбранном масштабе кривые возгонки и испарения практически совпадают с осью температур.

Отметим еще одно важное различие между кривыми плавления и испарения. Если кривая плавления, можно сказать, нигде не кончается, кривая испарения кончается в некоторой точке K (см. рис. 3.4). Это уже знакомая нам критическая точка. При температурах выше критической на изотермах Ван-дер-Ваальса в PV -координатах нет участка с $(\partial P / \partial V)_T > 0$. На изотермах «реального газа» нет горизонтального участка, такого, как FE (см. рис. 3.3), отвечающего двухфазному состоянию. При температурах выше критической не бывает фазового перехода. Но это означает, что из жидкого в газообразное состояние вещество можно перевести, минуя кривую кипения. Так, из состояния 1 вещество можно перевести в состояние 2 (см. рис. 3.4) как по прямой, когда в некоторой точке происходит фазовое превращение, так и по пути 1–3–4–2, когда состояние меняется непрерывным образом.

В определенном смысле можно сказать, что различие между газом и жидкостью скорее количественное — плотность жидкости может превышать плотность находящегося с ней в рав-

¹⁾ Фаза, которой было присвоено наименование «лед IV» *неравновесна*: это аморфная переохлажденная вода, обладающая подобно стеклу, механическими свойствами твердого тела. Равновесная фаза в соответствующем диапазоне параметров — лед V.

новесии газа (если условия не близки к критическим) в сотни и тысячи раз. В связи с этим энергия взаимодействия молекул в жидкости оказывается одного порядка с их кинетической энергией, тогда как в газе первая пренебрежимо мала (идеальный газ) или в крайнем случае может считаться малой добавкой (газ Ван-дер-Ваальса).

Расположение молекул в газе и в жидкости в больших масштабах случайно, хаотично — при этом говорят, что в системе отсутствует *порядок*. В то же время расположение достаточно близких друг к другу молекул жидкости скоординировано — имеется *ближний порядок*, а в газе и его нет.

Строение же кристалла отличается от строения жидкости принципиально: каждый кристалл обладает определенной симметрией, в расположении составляющих его молекул (атомов, ионов) имеется *дальний порядок*. Это приводит, в частности, к тому, что свойства кристаллов различны по разным направлениям, кристалл обладает *анизотропией*, в то время как газы и жидкости в отсутствие внешних полей *изотропны*, их свойства от направления не зависят.

Подробнее эти вопросы разбираются в гл. 7.

3.3. Поверхностные явления

Молекулы, находящиеся вблизи границы раздела фаз, оказываются в особых состояниях: с разных сторон от поверхности — разные среды, поэтому могут быть существенно различными их воздействия на молекулу. В случае, когда граничат жидкость и газ, взаимодействием молекулы поверхностного слоя жидкости с молекулами газа часто можно пренебречь, и тогда говорят просто о явлениях на поверхности жидкости.

Равнодействующая сил притяжения, действующих на молекулу поверхностного слоя, направлена внутрь жидкости. Это означает, что такая молекула обладает некоторой избыточной энергией. Суммарная энергия таких молекул, очевидно, пропорциональна площади поверхности, а энергия взаимодействия всех молекул жидкости пропорциональна объему. Поэтому наиболее важную роль поверхностные силы играют тогда, когда достаточно велико отношение поверхности к объему: в тонких пленках, в капиллярах, в мелких каплях.

Количественной характеристикой *поверхностной энергии* служит *коэффициент поверхностного натяжения* или просто поверхностное натяжение σ . Обычно опыты по демонстрации поверхностного натяжения ставят на тонких пленках. Пусть на рамку, одна сторона которой подвижна (рис. 3.6), натянута такая пленка.

Так как системе энергетически выгодно сократить поверхность, для удержания подвижной стороны рамки в равновесии к ней надо приложить некоторую силу. Величина этой силы в расчете на единицу длины и есть σ . Надо, правда, учесть, что пленка имеет две поверхности, сила f уравнивает силу поверхностного натяжения, действующую на удвоенной длине стороны AB .

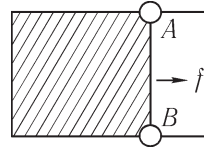


Рис. 3.6

Для квазистатического увеличения поверхности Π надо совершить работу $\delta A' = f dx = \sigma l dx = \sigma d\Pi$. Эта работа идет на увеличение энергии поверхности, и таким образом, коэффициент поверхностного натяжения σ характеризует не только силу, действующую на единицу длины, но и избыточную энергию единицы поверхности.

Формула Лапласа. На качественном уровне поверхностный слой жидкости можно сравнить с тонкой резиновой пленкой. Сопротивление растяжению приводит к тому, что изогнутая пленка создает избыточное давление. Рассмотрим для примера сечение цилиндрической трубки жидкости (рис. 3.7). На выделенный элемент поверхности действуют растягивающие силы, равнодействующая которых направлена внутрь жидкости. Она и создает под поверхностью избыточное давление.

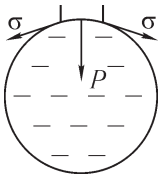


Рис. 3.7

Количественный анализ проведем из энергетических соображений. Если радиус цилиндра r изменится на малую величину Δr , изменение поверхности окажется равным $\Delta(2\pi rl) = 2\pi l \Delta r$. Изменение поверхностной энергии $\Delta W = 2\pi l \sigma \Delta r$. С другой стороны, изменение объема составит $\Delta(\pi r^2 l) \approx 2\pi r l \Delta r$. Работа сил избыточного давления, создаваемого поверхностным натяжением (только этих сил!) составляет

$$\Delta A = -\Delta P \cdot \Delta V = -\Delta P \cdot 2\pi r l \Delta r.$$

Из баланса энергии $-\Delta W + \Delta A = 0$ — получаем

$$\Delta P = \frac{\sigma}{r}. \quad (3.16)$$

Аналогичный анализ для сферической поверхности дает

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r}. \quad (3.17)$$

Для поверхности произвольной формы справедлива *формула Лапласа*:

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \quad (3.18)$$

Здесь r_1 и r_2 — радиусы кривизны поверхности в двух любых взаимно перпендикулярных плоскостях. Для сферы оба радиуса

равны радиусу сферы r , для цилиндра (прямого кругового) один из радиусов равен радиусу цилиндра r , а другой обращается в бесконечность. Таким образом, выражения (3.16) и (3.17) — частные случаи общей формулы Лапласа (3.18).

Смачивание и несмачивание. Капиллярные явления. Пока мы рассматривали одну границу — между жидкостью и газом (парами той же жидкости, воздухом), можно было говорить просто о поверхностной энергии жидкости. Реально жидкость почти всегда граничит с твердым телом.

Рассмотрим тонкий слой жидкости на горизонтальной поверхности (рис. 3.8).

Теперь у нас три различных поверхности раздела сред: граница твердого тела 1 и жидкости 2 с поверхностной энергией σ_{12} , граница твердого тела и газа 3 с энергией σ_{13} , наконец, граница жидкости и газа с энергией σ_{23} .

На общую границу сред действуют три силы. Равновесие по горизонтали определяется соотношением $\sigma_{13} = \sigma_{12} + \sigma_{23} \cos \vartheta$. Мы получаем

Рис. 3.8

$$\cos \vartheta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{12}}{\sigma_{23}}. \quad (3.19)$$

Если $\sigma_{13} > \sigma_{12}$, а значит, $\cos \vartheta > 0$, т. е. при *частичном смачивании*, край капли имеет такой вид, как на рис. 3.8. В противоположном случае угол ϑ должен быть больше 90° , и мы имеем картину рис. 3.9, то есть *частичное несмачивание*.

Если $\sigma_{13} = \sigma_{12} + \sigma_{23}$ (тем более, если $\sigma_{13} > \sigma_{12} + \sigma_{23}$), *краевой угол* ϑ должен обратиться в нуль. Такой случай называется *полным смачиванием*.

Энергетически выгодным является минимум поверхности раздела твердое тело–газ. Жидкость будет расплываться по поверхности твердого тела, стремясь покрыть возможно большую площадь.

Противоположной является ситуация, когда $\sigma_{12} = \sigma_{13} + \sigma_{23}$, т. е. очень велика поверхностная энергия на границе жидкости и твердого тела. Минимум энергии тогда соответствует минимальному размеру площади именно этой границы раздела сред. Жидкость собирается в каплю. Если количество жидкости невелико, форма капли близка к шаровидной — такой вид имеют обычно капельки пролитой ртути. Если капля побольше, сила тяжести, которую мы пока не учитывали, придает ей вид плоской лепешки. Краевой угол в обоих случаях равен 180° , и эта ситуация называется *полным несмачиванием*.

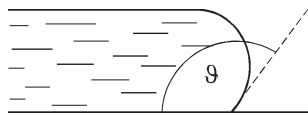
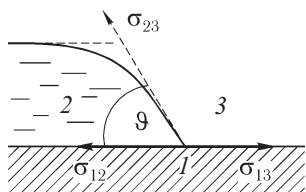


Рис. 3.9

Явления смачивания (или несмачивания) играют важную роль в природе, технике, быту. Поднятие питательных веществ вверх по растениям от корней, смазка трущихся поверхностей, моющее действие мыла — во всех этих процессах важную роль играют смачивание и так называемые *капиллярные явления*.

Если опустить в сосуд с жидкостью тонкую трубку — капилляр, уровень жидкости внутри капилляра будет отличаться от уровня в сосуде. В зависимости от того, смачивает жидкость материал капилляра или не смачивает, уровень может подняться или опуститься.

Рассмотрим случай полного смачивания (рис. 3.10). В достаточно тонком капилляре при полном смачивании поверхность жидкости принимает форму сферы, радиус которой равен радиусу капилляра.

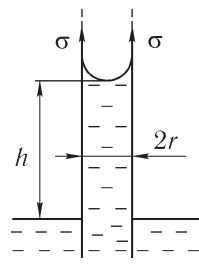


Рис. 3.10

Действуя по окружности радиуса r , сила поверхностного натяжения уравнивает силу тяжести, действующую на столб жидкости высоты h , т. е. $2\pi r\sigma = \rho gh\pi r^2$. Отсюда получаем высоту поднятия жидкости в капилляре:

$$h = \frac{2\sigma}{\rho gr}. \quad (3.20)$$

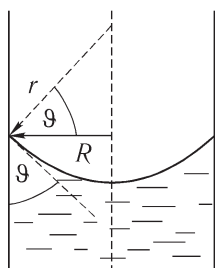


Рис. 3.11

В общем случае $h = 2\sigma \cos \vartheta / (\rho gr)$. В зависимости от того, смачивает жидкость капилляр ($\cos \vartheta > 0$) или не смачивает ($\cos \vartheta < 0$), ее уровень внутри капилляра соответственно выше или ниже, чем в широком сосуде.

Заметим, что в этом случае радиус кривизны поверхности жидкости $r = R / \cos \vartheta$ (рис. 3.11), и различие в давлениях над плоской и искривленной поверхностями жидкости (т. е. ρgh) равно, как и должно быть, величине $2\sigma/r$.

Энергия и теплота образования поверхности. Значение коэффициента поверхностного натяжения зависит от температуры. Поэтому выражение для работы сил поверхностного натяжения $\delta A = -\sigma d\Pi$ справедливо лишь при условии постоянства температуры. Работа системы в этом случае (см. табл. 5.1) равна убыли свободной энергии:

$$\delta A_T = -\delta A'_T = -\sigma d\Pi = -dF_T.$$

Таким образом, $\sigma = (\partial F / \partial \Pi)_T$ — свободная энергия единицы поверхности, и мы имеем право записать: $F = \sigma \Pi$.

Как известно, частная производная свободной энергии по температуре (с обратным знаком) равна энтропии. Для поверх-

ностной энергии мы должны записать

$$S = - \left[\frac{\partial(\sigma\Pi)}{\partial T} \right]_{\Pi} = -\Pi \frac{d\sigma}{dT}. \quad (3.21)$$

Так как величина σ не зависит от Π , мы имеем право писать полную производную.

Полный дифференциал свободной энергии поверхности при этом принимает вид

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\Pi} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial \Pi} \right)_T d\Pi = -S dT + \sigma d\Pi.$$

Внутренняя энергия U связана со свободной энергией соотношением: $U = F + TS$. Подставляя в эту формулу F и S , получаем

$$U = \left(\sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \right) \Pi. \quad (3.22)$$

Отметим, что $U > F$, так как $d\sigma/dT$ всегда отрицательна. Это ясно, в частности, из того, что при подходе к критической точке, когда различие между газом и жидкостью исчезает, поверхностное натяжение должно стать равным нулю.

Теперь мы можем еще определить теплоту образования единицы поверхности:

$$q = \frac{\delta Q}{d\Pi} = \frac{dU + \delta A}{d\Pi} = -T \frac{d\sigma}{dT}. \quad (3.23)$$

Нетрудно видеть, что эта величина меньше прироста энергии поверхности, что и естественно, так как $\delta A < 0$ — при увеличении площади поверхности работу совершает не пленка, а внешняя сила.

Давление насыщенного пара над искривленной поверхностью. Обратимся к рис. 3.10. Давление внутри капилляра на высоте h меньше давления под плоской поверхностью на величину $2\sigma/r = \rho_{\text{ж}}gh$ ($\rho_{\text{ж}}$ — плотность жидкости). Но и давление пара на этой высоте меньше, чем давление непосредственно над плоской поверхностью, на величину $\Delta P_{\text{н}} = \rho_{\text{н}}gh$ ($\rho_{\text{н}}$ — плотность насыщенного пара). Сравнив эти два выражения, получим изменение давления насыщенного пара над искривленной поверхностью:

$$\Delta P_{\text{н}} = \frac{2\sigma}{r} \frac{\rho_{\text{н}}}{\rho_{\text{ж}}}. \quad (3.24)$$

Если считать, как это принято, что положительное значение радиуса кривизны соответствует выпуклой поверхности жидкости, а отрицательное — вогнутой, то формула (3.24) правильно отражает и знак изменения давления. Над выпуклой поверхностью давление пара выше, чем над плоской, а над вогнутой — ниже.

Обычно пар можно считать идеальным газом. Тогда, используя соотношение $\rho_{\text{п}} = \mu P / (RT)$, для относительного изменения давления имеем

$$\Delta \frac{P_{\text{н}}}{P_{\text{н}}} = \frac{\mu}{RT\rho_{\text{ж}}} \frac{2\sigma}{r}. \quad (3.25)$$

В силу значительного различия плотностей пара и жидкости эффект обычно невелик. Так, например, у воды поверхностное натяжение при комнатной температуре $\sigma = 72 \cdot 10^{-3}$ Н/м, а радиус капель тумана равен примерно 10^{-5} – 10^{-6} м. Подставляя эти данные в (3.25) получаем, что давление насыщенного пара в тумане повышается всего лишь на 0,1–1 %.

Изменение давления насыщенного пара при изменении давления в жидкости носит универсальный характер и не связано исключительно с действием сил поверхностного натяжения. Вспомним, что условием фазового равновесия является равенство потенциалов Гиббса, в данном случае у жидкости и у пара. При постоянной температуре изменение потенциала Гиббса равно $\Delta\Phi = V\Delta P$, и оно должно быть для обеих фаз одинаковым. Если, например, в сосуде, содержащем жидкость и насыщенный пар, имеется посторонний газ с парциальным давлением ΔP , давление пара должно измениться так, чтобы изменения потенциала $\Delta\Phi$ для пара и для жидкости были одинаковы. Прирост давления над жидкостью складывается из ΔP и $\Delta P_{\text{н}}$ и равенство изменений потенциала Гиббса принимает вид $V_{\text{ж}}(\Delta P + \Delta P_{\text{н}}) = V_{\text{н}}\Delta P_{\text{н}}$. Переходя к пределу, получаем для зависимости изменения давления насыщенного пара от изменения внешнего давления:

$$\frac{dP_{\text{н}}}{dP} = \frac{V_{\text{ж}}}{V_{\text{н}} - V_{\text{ж}}} = \frac{\rho_{\text{н}}}{\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{н}}}. \quad (3.26)$$

Отметим два обстоятельства. Первое: в знаменателе (3.24) тоже точнее было бы поставить $\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{н}}$, но количественно результат при этом почти не изменится. И второе: при сравнительно большом изменении давления нельзя сразу переходить к конечным разностям, как это сделано в формулах (3.24) и (3.25); в таких случаях надо интегрировать соотношение (3.26).

Обычно же эффект очень мал. Если над водой, кроме насыщенного пара, есть еще и воздух при атмосферном давлении, повышение давления насыщенного пара воды при комнатной температуре составляет около 2 Па (0,1 %). При температуре 100 °С это повышение равно примерно 600 Па (0,06 %), что, в свою очередь, повышает температуру кипения воды всего на 10^{-2} К. Тем не менее, в определенных условиях это явление может играть существенную роль. Например, именно с этим эффектом связана возможность существования одного из так называемых *метастабильных состояний* — перегретой жидкости.

Метастабильные состояния. Обратимся вновь к изотерме газа Ван-дер-Ваальса (см. рис. 3.3). Равновесный фазовый переход происходит по прямой FE . Участок BC отвечает физически нереализуемым, абсолютно неустойчивым состояниям. Но состояния на ветвях FB и CE неустойчивы только относительно, т. е. без внешнего воздействия вещество может достаточно долго находиться в подобном состоянии.

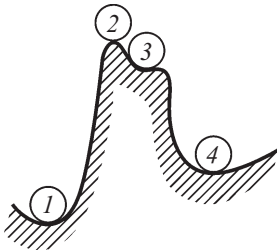


Рис. 3.12

Наглядной иллюстрацией видов равновесия может служить простая механическая модель, изображенная на рис. 3.12. Абсолютно устойчивое, действительно равновесное состояние — шарик в положении 1: в этом положении его потенциальная энергия достигает абсолютного минимума.

Формально равновесным является и состояние 2, в котором энергия максимальна: если тело находится точно в этом положении, на него не действуют силы. Но любое, сколь угодно малое смещение приводит к возникновению силы, еще более удаляющей шарик от этого положения; никакое реальное тело находиться в этом состоянии не может.

Иначе обстоит дело с положением 4. Это тоже устойчивое положение равновесия, хотя минимум энергии здесь только относительный, локальный. Энергия в этом положении выше, чем в положении 1, но для того, чтобы тело оказалось в абсолютно устойчивом положении, ему надо перейти *потенциальный барьер 4–2–1*. Без существенных внешних воздействий тело может неопределенно долго находиться в состоянии 4; такие состояния называют *метастабильными*.

Промежуточное с точки зрения устойчивости — состояние 3. Это тоже относительно устойчивое состояние, но устойчивость его крайне невелика. Достаточно, образно говоря, легкого дуновения ветерка, и шарик из этого положения уйдет. Ясно, что различие между метастабильным и просто неустойчиво-равновесным состоянием чисто количественное. В разных внешних условиях одно и то же состояние можно отнести к разным из этих двух категорий. В то же время абсолютно неустойчивое состояние, состояние с максимальной энергией, качественно отличается от этих двух вариантов: такое состояние не реализуемо на практике; так, конус не может стоять на вершине.

Различные варианты устойчивости и неустойчивости наблюдаются при фазовых переходах. Так, ветвь FB на рис. 3.3 отвечает перегретой жидкости, ветвь CE — переохлажденному пару: оба эти состояния отвечают неустойчивому равновесию.

Рассмотрим несколько подробнее состояние жидкости, соответствующее на рисунке точке L . Это как раз относительно неустойчивое (или относительно устойчивое) состояние. Если при давлении, превышающем P_0 , мы нагреем жидкость до температуры рассматриваемой изотермы, а затем начнем понижать давление, где-то возле точки F жидкость закипит. Это означает, что испарение происходит не только со свободной поверхности жидкости, а по всему объему.

Фазовый переход начинается с образования зародышей новой, прежде отсутствовавшей фазы. Если пузырек пара начинает возникать на неровности стенки сосуда или на лежащей в сосуде песчинке, радиус пузырька с самого начала может быть достаточно велик, давление насыщенных паров в таком пузырьке практически не отличается от давления над плоской поверхностью. Если сосуд не слишком глубокий, и гидростатическим давлением можно пренебречь, внутрь образовавшегося пузырька продолжается испарение, пузырек растет, отрывается, всплывает и при достижении поверхности лопается, производя характерный для кипения шум. Жидкость при нагреве может до начала кипения лишь совсем немного проскочить точку F .

Однако если эта жидкость тщательно очищена, а стенки содержащего ее сосуда гладкие, жидкость может не закипеть почти до самой точки B . Когда нет внешних неоднородностей, пузырьки возникают в результате случайных процессов, флуктуаций плотности или температуры жидкости. Такие пузырьки вначале имеют очень малый размер, и давление насыщенного пара в них заметно меньше, чем над плоской поверхностью, т. е. меньше P_0 . Внешнее давление тут же заставляет эти пузырьки «схлопнуться», не давая им достигнуть размера, достаточного для устойчивого роста и дальнейшего всплытия. Жидкость не кипит, хотя температура выше температуры кипения при данном давлении. Если теперь внести в жидкость неоднородности, которые могут послужить зародышами — говоря проще, насыпать немного песка — перегретая жидкость вскипает так бурно, что это напоминает взрыв.

При подготовке опыта по демонстрации перегрева воды ее, кроме всего прочего, необходимо предварительно прокипятить. Это делается для того, чтобы удалить растворенный воздух: растворимость газов при повышении температуры падает. Иначе пузырьки образует выделяющийся при нагреве воздух, который и препятствует схлопыванию пузырьков. Обычно именно растворенный в воде воздух и создает первоначальный эффект кипения.

Аналогичным образом можно получить и переохлажденную жидкость. Однако, как перегретая жидкость или переохлажденный пар, так и переохлажденная жидкость — состояния весьма неустойчивые. Достаточно встряхнуть сосуд с переохлажденной водой, и начнется ее замерзание, образование твердой фазы — льда.

Иначе обстоит дело, когда речь идет о взаимных переходах различных твердых фаз. В кристаллах подвижность атомов существенно ограничена, поэтому самопроизвольное образование зародышей новой фазы затруднено. Если даже зародыши имеются, процесс перестройки кристаллической решетки может растянуться на значительное время.

Самый яркий пример — углерод. При условиях, близких к нормальным, равновесной фазой углерода является графит. Алмаз, как разновидность кристаллического углерода, является равновесной фазой лишь при давлениях свыше 20 тыс. атм ($2 \cdot 10^9$ Па). Однако возникшие когда-то кристаллы алмаза не превратились в графит, хотя находятся в метастабильном состоянии миллионы, а может быть, десятки и сотни миллионов лет.

Камера Вильсона и пузырьковая камера. Необходимость наличия зародышей для образования новой фазы при незначительном переходе через равновесие используется в физических экспериментах для регистрации заряженных частиц.

Ионы притягивают полярные молекулы, образуя *центры конденсации* в переохлажденном паре. На этом эффекте основано действие *камеры Вильсона*.

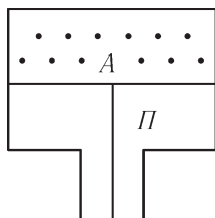


Рис. 3.13

В резервуаре А (рис. 3.13) находится близкий к насыщению пар. Если поршень *П* быстро опустить, из-за охлаждения при адиабатическом расширении пар становится пересыщенным. Однако, когда центры конденсации отсутствуют, жидкость не образуется. Если же в этот момент через камеру пролетает заряженная частица, она на своем пути образует ионы, на которых, в свою очередь, как на центрах конденсации, образуются капельки воды. На сделанном в это время фотоснимке виден след заряженной частицы. Если камера находится в магнитном поле, по характеристикам следа можно определить, например, удельный заряд частицы, ее энергию.

На подобном принципе работает и пузырьковая камера. В ней нагревается жидкость, затем при резком уменьшении давления она становится перегретой, но не кипит, так как из нее тщательно удалены посторонние тела, которые могут способствовать образованию зародышей газовой фазы. Пузырьки пара, как и в камере Вильсона, образуются на пути заряженных частиц. Жидкость плотнее пара, и частицы быстрее, чем в камере Вильсона, расходуют свою энергию. Поэтому в пузырьковой камере нередко удается наблюдать даже след весьма энергичной частицы вплоть до ее остановки.

Камера Вильсона и пузырьковая камера служат важными инструментами изучения элементарных частиц.

3.4. Термодинамика диэлектриков и магнетиков

Практически все вещества в той или иной степени взаимодействуют с электрическим и магнитным полями. Поэтому при наличии полей они приобретают некоторую дополнительную энергию.

Объемную плотность энергии электромагнитного поля в веществе можно представить в виде (см. разд. II):

$$w = \frac{\mathbf{E} \mathbf{D}}{2} + \frac{\mathbf{H} \mathbf{B}}{2}. \quad (3.27)$$

Ограничимся простейшим случаем линейных диэлектриков и магнетиков, т. е. будем полагать $\mathbf{D} = \varepsilon \varepsilon_0 \mathbf{E}$, $\mathbf{H} = \mathbf{B} / \mu \mu_0$, считая ε и μ скалярными величинами, не зависящими соответственно от $\mathbf{E}$ и $\mathbf{B}$. Тогда соотношение (3.27) можно представить в одной из следующих форм:

$$w = \frac{E D}{2} + \frac{H B}{2} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 E^2}{2} + \frac{\mu \mu_0 H^2}{2} = \frac{D^2}{2 \varepsilon \varepsilon_0} + \frac{B^2}{2 \mu \mu_0}. \quad (3.28)$$

Все термодинамические величины — внутреннюю энергию U , энтропию S , свободную энергию F , потенциал Гиббса Φ — в настоящем параграфе будем относить к единице объема (а не к молю, как это подразумевалось обычно ранее).

Диэлектрики. Будем считать, что плотность диэлектрика практически не меняется при включении электрического поля. Тогда можно не учитывать изменения объема (механическая работа $P dV = 0$), и с учетом работы электрического поля $\delta A' = E dD$ первое начало можно записать в виде

$$dU = T dS + E dD. \quad (3.29)$$

Так как $F = U - TS$, мы можем получить выражение для дифференциала свободной энергии

$$dF = -S dT + E dD. \quad (3.30)$$

Если температура постоянна, работа системы равна убыли свободной энергии, т. е. $E dD$ — приращение именно свободной энергии, и электрические слагаемые в формуле (3.28) относятся именно к свободной энергии поля в диэлектрике.

Чтобы рассмотреть важный случай, когда поляризуемость диэлектрика β , а значит, и проницаемость $\varepsilon = 1 + \beta$, зависят от температуры, введем еще потенциал Гиббса для электрического поля $\Phi = F - ED$. Его дифференциал $d\Phi = -S dT - D dE$, т. е.

$$-S = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_E, \quad -D = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial E} \right)_T.$$

Соотношение Максвелла для перекрестных производных дает (если ε и β не зависят от E):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_T = \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_E = \left(\frac{\partial (\varepsilon \varepsilon_0 E)}{\partial T} \right)_E = \varepsilon_0 E \frac{d\varepsilon}{dT} = \varepsilon_0 E \frac{d\beta}{dT}.$$

Так как $(\partial S / \partial T)_E = c / T$, где c — теплоемкость при постоянных E и V , т. е. просто теплоемкость c_V единицы объема, в переменных T и E (при постоянном объеме) имеем

$$dS = \frac{c}{T} dT + \varepsilon_0 \frac{d\varepsilon}{dT} E dE. \quad (3.31)$$

Из соотношения (3.31) нетрудно усмотреть (при условии $d\varepsilon / dT \neq 0$) возможность *электрокалорического эффекта*: при адиабатическом изменении поля в силу неизменности энтропии должно происходить изменение температуры диэлектрика. Эффект этот очень слаб.

Магнетики. Термодинамика магнетиков во многом аналогична термодинамике диэлектриков. Магнитные члены в выражениях (3.27), (3.28) также имеют смысл свободной энергии, которая равна $F = U - TS$, и ее дифференциал принимает вид

$$dF = -S dT + H dB. \quad (3.32)$$

Потенциал Гиббса $\Phi = F - HB$, и его дифференциал

$$d\Phi = -S dT - B dH. \quad (3.33)$$

Читатель, повторив выкладки, приведшие к формуле (3.31), может получить для магнетиков соотношение

$$dS = \frac{c}{T} dT + \mu_0 \frac{d\mu}{dT} H dH. \quad (3.34)$$

Отсюда вытекает возможность практически важного *магнитокалорического эффекта*:

$$dT = -\mu_0 \frac{T}{c} \frac{d\mu}{dT} H dH = -\mu_0 \frac{T}{c} \frac{d\chi}{dT} H dH, \quad (3.35)$$

где $\chi = \mu - 1$ — магнитная восприимчивость вещества. Для многих парамагнетиков в широком диапазоне значений температуры и поля справедлив *закон Кюри–Вейсса*: $\chi T = \text{const}$. Тогда $d\chi / dT = -\chi / T$, и мы получаем

$$dT = \mu_0 \frac{\chi}{c} H dH.$$

Отсюда видно, что адиабатическое размагничивание парамагнетика приводит к его охлаждению. Если поле меняется от величины H до нуля, изменение температуры оказывается равным $\Delta T = -\mu_0 \chi H^2 / (2c)$. При достаточно низких температурах теплоемкость $c \rightarrow 0$, и относительное изменение температуры может быть достаточно значительным.

Заметно ниже 1 К магнитное охлаждение является одним из основных методов дальнейшего понижения температуры.

3.5. Низкие температуры

Низкие температуры представляют большой интерес со многих точек зрения. Например, применение кислорода в сталелитейной промышленности позволяет повысить качество стали и производительность конверторов. В то же время эффективное выделение кислорода возможно только из жидкого воздуха, получение которого связано с глубоким охлаждением. Эти две проблемы — получение низких температур и сжижение газов — неразрывно связаны друг с другом.

История сжижения газов берет свое начало с середины XVIII в., когда голландский физик Ван Марум (1750–1837) получил аммиак NH_3 в жидком состоянии. Аммиак, серный ангидрид SO_3 (Г. Монж и Клуэ), позже хлор (Нортмор, 1805) удалось перевести в жидкое состояние просто охлаждением в смесях солей.

Температура плавления смесей во многих случаях ниже, чем у веществ, из которых они состоят. Так, поваренная соль NaCl плавится при 800°C , хлористый кальций CaCl_2 — при 772°C , лед, как известно, при нуле. В то же время температура плавления смеси льда и 22% NaCl имеет точку плавления -21°C , смесь льда и 33% CaCl_2 плавится при -55°C . На этом эффекте основано применение соли для предотвращения гололедицы. Лед посыпают солью, и он тает, даже если температура воздуха заметно ниже нуля.

При ограниченном теплоподводе теплота плавления отнимается от самой смеси и смесь охлаждается. Если система достаточно хорошо теплоизолирована, в течение достаточно большого времени в ней поддерживается температура плавления смеси.

Аммиак и хлор имеют температуру кипения при нормальном давлении около -37°C , разные модификации серного ангидрида: от -18°C до -42°C , и их удастся получить в жидком виде, просто помещая сосуд с газом в тающую соляную смесь.

Можно для понижения температуры использовать охлаждение жидкости при интенсивном испарении. Этот эффект применяется, в частности, в приборах для контроля влажности воздуха в помещении, так называемых психрометрах. Это просто пара одинаковых термометров, один из которых обернут в тряпочку с опущенным в воду концом. Чем меньше влажность воздуха, тем интенсивнее с тряпочки испаряется вода, тем больше охлаждается этот «влажный» термометр, и по разности показаний с «сухим» термометром можно определить влажность окружающего воздуха.

При достаточно сильном сжатии, если давление газа превышает определенное значение, он сжимается и без охлаждения. С этим явлением мы встречаемся при использовании бытовых газовых баллонов, заполняемых жидкой бутан-пропановой смесью

(у пропана C_3H_8 давление насыщенного пара при комнатных температурах 8–12 атм, у бутана C_4H_{10} 2–3 атм). Таким компрессионным методом Баччелли (1812) удалось получить жидкий аммиак, давление насыщенного пара над которым при комнатных температурах составляет 5–10 атм.

Новый этап начинается с опытов Ш. Каньяр де Латура (1822) и М. Фарадея (1823). Каньяр де Латур фактически открыл критическую точку, хотя потребовалось еще четыре десятка лет прежде чем, опираясь на идеи Фарадея, А.В.Реньо (1845), Д.И. Менделеева (1860), на собственные результаты, окончательную ясность в этот вопрос внес в 1869 г. ирландский физик Т. Эндрюс (1813–1885).

Фарадей, комбинируя сжатие и охлаждение, получил в жидком виде полтора десятка газов: кроме аммиака, серного ангидрида, хлора, также углекислый газ CO_2 , сероводород H_2S и т. д. Однако ни Фарадею, ни Нетереру, который в своих опытах (1844–1855) довел давление до 2750 атм, не удалось сжигить водород, кислород, азот. Такие газы даже стали называть «перманентными» или «абсолютными», подчеркивая тем самым, что их, возможно, вообще нельзя сжигать.

После работ Эндрюса и Ван-дер-Ваальса (1873) стало понятно, что температуры, получаемые с помощью соляных смесей, для «абсолютных» газов выше критических, и надо искать способы более глубокого охлаждения.

Одним из таких способов является охлаждение при адиабатическом расширении. В 1877 г. французский инженер К. Кальете (1832–1913) и независимо от него швейцарский физик Р. Пикте (1846–1929) сжижили кислород. Находящийся под давлением 200 атм газ охлаждался соляной смесью до температуры $-29^\circ C$ (244 К). После этого давление быстро сбрасывалось до атмосферного. Простой расчет по уравнению адиабаты идеального газа дает конечную температуру $-220^\circ C$ (53 К); в эксперименте получалось около $-200^\circ C$. При этой температуре (что выяснилось гораздо позже) давление насыщенного пара кислорода составляет около 10^4 Па, т. е. 0,1 атм, и кислород конденсируется. Таким прямым методом Кальете получил капельки «кислородного тумана». Пикте использовал каскадный метод, когда одна порция газа, охлажденная методом адиабатического расширения, используется для предварительного охлаждения следующих порций. Ему удалось получить заметные порции сжиженных газов — воздуха, кислорода, азота.

Наконец, установку для непрерывного получения сжиженных газов создал в Германии в 1896 г. К. Линде (1842–1934)). Еще в 1871 г. Линде предложил использовать для сжижения газов эффект Джоуля–Томсона; изобретение им еще и противоточного

теплообменника позволило получать сжиженные газы в промышленных количествах.

Схематически машина Линде изображена на рис. 3.14. Газ подается в компрессор K . После сжатия в компрессоре газ нагревается, поэтому он охлаждается проточной водой. Затем газ проходит теплообменник $1-2$, в котором осуществляется контакт с уже охлажденным газом. В реальных устройствах этот теплообменник выполняется в виде двух змеевиков, один внутри другого.

После прохождения этого теплообменника газ достигает настолько низкой температуры, что при дросселировании (дроссель $Др$) охлаждение достаточно для сжижения значительной доли газа. Жидкость по мере накопления сливается через кран $Кр$, а оставшийся не сжиженным газ идет в противоточный теплообменник $1-2$ и после него вновь поступает в компрессор. Линде удавалось получать на своей машине несколько литров жидкого воздуха в час.

Английский физик и химик Дж. Дьюар (1842–1923) в 1898 г. на машине подобного типа получил жидкий водород. Сжижение водорода осложняется низкой температурой инверсии эффекта Джоуля–Томсона (205 К). Выше этой температуры водород при дросселировании нагревается, поэтому, лишь охладив его до температуры заметно ниже $-68\text{ }^{\circ}\text{C}$, можно использовать схему Линде. Дьюар добился этого, применяя в первом теплообменнике жидкий воздух, т. е. с использованием двух каскадов сжижения.

Наконец, используя уже жидкий водород, нидерландский физик Х. Камерлинг-Оннес (1853–1926) в 1908 г. получил жидкий гелий, наиболее трудно сжижаемый газ — критическая температура которого всего 5,25 К ($-267,9\text{ }^{\circ}\text{C}$), а температура инверсии (в зависимости от начального давления) лежит в пределах от 33 до 50 К (от -240 до $-223\text{ }^{\circ}\text{C}$).

В предыдущей главе мы видели, что газ должен охлаждаться при адиабатическом расширении больше, чем при дросселировании. Этот эффект использовали еще Кальете и Пикте, но они получали лишь ничтожно малые порции сжиженных газов. Запатентованный немецким физиком В. Сименсом (1816–1892) еще в 1859 г. метод использования адиабатного охлаждения газов удалось практически осуществить Клоду в 1902 г.

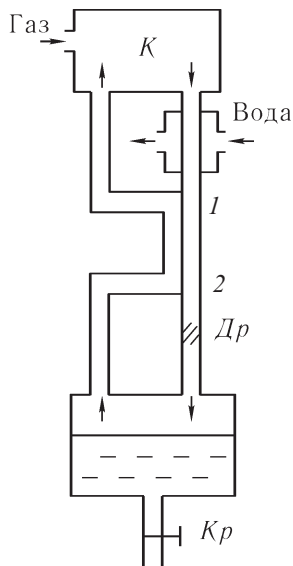


Рис. 3.14

Основное отличие принципиальной схемы машины Клода от машины Линде состоит в том, что вместо дросселя газ после теплообменника поступает в специальный сосуд — *детандер*, где совершает работу по перемещению поршня. При этом возникает трудноразрешимая проблема смазки движущихся частей установки, находящихся при предельно низких температурах. В качестве выхода английский физик Дж. Рэлей (1842–1919) в 1898 г. предложил вместо перемещения поршня заставить газ вращать турбину — тогда удавалось вынести трущиеся детали в область относительно высоких температур. Машина с адиабатным расширением использовалась также в качестве первого каскада охлаждения в комбинированной схеме с использованием на последнем этапе эффекта Джоуля–Томсона. Именно такую схему применял сам Клод.

Большой вклад в решение проблемы внес П.Л. Капица. Вначале он усовершенствовал поршневой детандер (1929). Проблема трения была решена остроумным способом: между поршнем и цилиндром детандера создавался контролируемый зазор (около 0,05 мм), и просачивающийся через зазор газ служил «смазкой». Это позволило применять детандер для производства жидкого гелия. Затем, подробно проанализировав работу турбодетандера, он усовершенствовал его (1940) и создал промышленные турбодетандерные ожижители воздуха с рекордной производительностью — до 2000 литров в час. В 60-е годы, когда возникла потребность в значительных количествах жидкого гелия, Капица разработал каскадные ожижители высокой производительности.

При нормальном давлении температура кипения гелия равна 4,2 К. Если понижать давление, откачивая испаряющийся гелий, можно достичь температуры около 1 К. Использование изотопа He^3 позволяет дойти примерно до 0,3 К. Дальнейшее продвижение к абсолютному нулю температур возможно с помощью адиабатического размагничивания парамагнетиков, которое становится эффективным, как уже упоминалось, при исходной температуре около 1 К. Таким способом достигаются температуры $5 \cdot 10^{-3}$ К.

Размагничивание системы ядерных магнитных моментов позволяет достигнуть предельно низких температур до 10^{-6} К. Однако такую температуру имеет после размагничивания именно система ядерных моментов, в то время как кристаллическая решетка остается при начальной температуре. Она обычно составляет около 0,01 К, так как именно с этого значения температуры становится эффективным ядерное размагничивание. После установления равновесия температура вещества оказывается равной примерно 10^{-4} К, и эту температуру следует считать предельно низкой из достигнутых для равновесного состояния вещества (см. также § 12.9).

Сжиженные газы и получаемые с их помощью низкие температуры находят весьма разнообразное применение. В технике сжижение газовых смесей производится с целью облегчения их разделения на компоненты. Выше уже упоминалось о том, что воздух сжижается с целью выделения кислорода для сталелитейной промышленности. Достаточно сказать, что годовое производство жидкого кислорода в мире достигает 150 млн. тонн.

Многие газы выгодно хранить в сжиженном состоянии — ввиду большой плотности уменьшается объем необходимых емкостей, а содержание при низкой температуры зачастую дешевле и безопаснее, чем при высоком давлении.

Жидкий азот, остающийся после выделения из воздуха кислорода, находит особенно широкое применение. Он используется в медицине для лечения некоторых болезней, для консервации тканей. В вакуумной технике часть системы помещается в сосуд с жидким азотом, и многие остаточные газы конденсируются в такой «ловушке». С охлаждения до температуры жидкого азота начинается продвижение дальше вниз по шкале температур, сжижение неона, водорода, гелия.

Во многих случаях предел чувствительности приемников электромагнитного излучения определяется так называемым тепловым шумом — токами, возникающими в приемной системе из-за хаотического движения электронов. Жидкий азот позволяет в несколько раз повысить чувствительность таких приемников по сравнению с комнатными условиями, а жидкий гелий — более, чем на порядок.

Большой интерес представляют физические исследования при низких температурах, немыслимые без использования сжиженных газов. В частности, именно при низких температурах были открыты такие явления, как сверхпроводимость (Каммерлинг-Оннес, 1911) и сверхтекучесть (Капица, 1938).

Современные исследования элементарных частиц тесно связаны с применением низких температур: жидководородные пузырьковые камеры, сверхпроводящие соленоиды для получения сильных магнитных полей, изучение свойств ультрахолодных нейтронов при гелиевых температурах и т. д.

Размах работ при сверхнизких температурах характеризуется хотя бы такой цифрой: мировое производство жидкого гелия в настоящее время превышает 8 тыс. тонн в год.

Задачи

1. Моль газа Ван-дер-Ваальса изотермически расширяется от критического состояния до девятикратного увеличения объема. Определить изменение энтропии газа, подведенное к газу тепло и совершенную им работу. Критическую температуру T_k считать известной.

Решение. Так как температура постоянна, из выражения для энтропии газа Ван-дер-Ваальса (3.10) имеем: $\Delta S = R \cdot \ln[(V_2 - b)/(V_1 - b)]$. По условию $V_1 = V_k = 3b$, откуда $\Delta S = R \cdot \ln 13$. Вновь используя условие постоянства температуры, получаем $Q = T \Delta S = RT_k \ln 13$. Из формулы (3.9) для внутренней энергии $\Delta U = a/V_1 - a/V_2 = 8a/(27b)$, или, если использовать выражение для критической температуры (3.6): $\Delta U = RT_k$. Тогда из первого начала получаем: $A = Q - \Delta U = RT_k(\ln 13 - 1)$.

2. Моль многоатомного газа Ван-дер-Ваальса ($c_v = 3R$), находящийся в критическом состоянии, расширяется в теплоизолированный откачанный сосуд, причем занимаемый им объем увеличивается в $n = 17$ раз.

Определить изменение энтропии газа.

Ответ: $\Delta S = C_v \ln \frac{5n + 3}{8n} + R \ln \frac{3n - 1}{2} = 1,9R$.

3. Для демонстрации критического состояния вещества в пробирку заливают такое количество жидкости (эфира), для которого объем пробирки как раз равен критическому. После демонстрации пробирка охлаждается. Оказалось, что при некоторой температуре T жидкость, плотность которой $\rho_{ж} = 1,9\rho_k$, заполняет ровно половину пробирки. Определить эту температуру.

Критическая температура эфира $T_k = 467$ К.

Считать, что эфир (как газ, так и жидкость) во всем диапазоне изменения параметров подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса.

Указание. При решении этой задачи удобно использовать приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса.

Ответ: $T = 0,8T_k = 373$ К.

4. В сосуд объема $V = 22,4$ дм³ поместили 1 моль кислорода и 1 моль водорода. Гремучую смесь подожгли. Какая максимальная масса воды может сконденсироваться после охлаждения продуктов реакции в этом сосуде до температуры $T = 373$ К? Каким при этом будет давление в сосуде?

Ответ: масса воды — 4,8 г; давление — $1,7 \cdot 10^5$ Па.

5. Определить удельную теплоту испарения воды λ_1 при температуре $T_1 = 323$ К, если при температуре $T_2 = 373$ К ее значение известно: $\lambda_2 = 2,26 \times 10^3$ Дж/г. Удельную теплоемкость воды в этом диапазоне температур считать постоянной и равной $C = 4,20$ Дж/(г · К).

Решение. Подсчитаем изменение внутренней энергии вещества при переходе из состояния «вода при температуре T_1 » в состояние «газ при температуре T_2 » двумя способами.

а) Сначала вода испаряется, получая тепло λ_1 и совершая работу $P_1 V_1 = RT_1/\mu$. Изменение ее внутренней энергии равно $\lambda_1 - RT_1/\mu$. Затем водяной пар нагревается до температуры T_2 , и приращение внутренней энергии равно $C_v(T_2 - T_1)/\mu$. Всего $\Delta U_1 = \lambda_1 - RT_1/\mu + C_v(T_2 - T_1)/\mu$.

б) Вода нагревается до температуры T_2 , при этом можно считать, что все тепло $c(T_2 - T_1)$ идет на увеличение ее внутренней энергии. Затем вода испаряется, и приrost внутренней энергии — $\lambda_2 - RT_2/\mu$. Всего $\Delta U_2 = \lambda_2 - RT_2/\mu + c(T_2 - T_1)$.

Внутренняя энергия является функцией состояния, следовательно $\Delta U_1 = \Delta U_2$. Отсюда $\lambda_1 = \lambda_2 + [c - (C_v + R)/\mu](T_2 - T_1) \approx 2,38 \cdot 10^3$ Дж/г.

6. Образец парамагнитной соли при температуре $T = 1$ К находится в магнитном поле с индукцией $B = 0,1$ Тл.

Какой будет температура образца после его адиабатического размагничивания, если в соответствующем диапазоне параметров свободную энергию соли можно принять равной $F = -A T^4/(a + B)^2$, где A и a — постоянные, причем $a = 10^{-4}$ Тл?

Указание. Из формулы (3.32) следует: $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_B = \frac{4AT^3}{(a + B)^2}$.

Ответ: $T_x = T(a/(a + B))^{2/3} \approx 10^{-2}$ К.

ЭЛЕМЕНТЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Макроскопические параметры термодинамической системы по большей части определяются средними значениями параметров микроскопических подсистем — атомов, молекул. Температура тела определяется средней кинетической энергией составляющих его молекул, давление газа связано еще и с концентрацией молекул.

В то же время характеристики системы могут зависеть не только от среднего значения энергии молекул, но и от того, как эта энергия распределена между отдельными молекулами, какая часть молекул имеет то или иное значение энергии. Например, давление насыщенного пара зависит от того, какая часть молекул жидкости имеет энергию, достаточную для того, чтобы вылететь наружу.

Температура пламени обычной газовой горелки не превышает 10^3 К, т. е. средняя энергия молекул — около 0,1 эВ. Между тем пламя светится, а значит там имеется немало возбужденных молекул, при том что энергия возбуждения обычно составляет около 1 эВ.

Какую энергию в определенный момент времени будет иметь та или иная молекула — вопрос случая, предсказать это невозможно. С другой стороны, какое количество молекул должно иметь энергию, в десять раз превышающую среднее значение, насколько вероятно наличие молекул с энергией, в сто раз превышающей среднюю, — вопросы подобного типа вполне правомерны, и ответы на них дает *статистическая физика* (или просто *статистика*).

Статистическая физика дает возможность обосновать законы термодинамики, уточняет их, очерчивает пределы их применимости. Ответы свои статистика дает на языке вероятностей: она предсказывает *статистические распределения*. В кубическом миллиметре газа при нормальных условиях, как это следует из *распределения Максвелла*, имеется 10^{14} молекул со скоростями от 500 до 503 м/с. Это не означает, что в любом объеме в 1 мм^3 ровно 10^{14} таких молекул. Это лишь наиболее вероятное число. Статистика только говорит, что скорее всего в случайно выбранном объеме будет число молекул, равное $10^{14} \pm 10^7$, почти наверное $10^{14} \pm 3 \cdot 10^7$ и т. п.

Математический аппарат статистической физики — теория вероятности. Поэтому, прежде чем перейти к собственно статистической физике, напомним некоторые положения этой теории.

4.1. Элементарные сведения из теории вероятности

Однотипные испытания, т. е. события, с точки зрения доступной нам информации неотличимые друг от друга, могут иметь по случайным причинам, по неуловимым для нас обстоятельствам различный исход. Если на N испытаний приходится N_i событий с i -м исходом, отношение $w_i = N_i/N$ называется *вероятностью* i -го исхода.

Говоря более строго, если при бесконечном увеличении N отношение N_i/N стремится к определенному пределу w_i , то этот предел называется соответствующей вероятностью. Подобного рода уточнения надо все время иметь в виду. Мы же в дальнейшем будем допускать ради сокращения текста некоторую «вольность» в формулировках, надеясь, что это не вызовет недоразумений.

Начнем с традиционного примера бросания игральной кости. Вероятность выпадения какой-либо грани, например, шестерки, определяется относительной частотой именно такого исхода бросания. Если кость «нормальная», шестерка должна выпадать с частотой $1/6$, т. е. вероятность выпадения шестерки $w(6) = 1/6$. Это частный случай общего соотношения для *равновероятных* событий. Если число таких вариантов равно M , вероятность каждого из них составляет $w_i = 1/M$.

Нас может интересовать вероятность того, что осуществится хотя бы один из нескольких устраивающих нас исходов. Пусть для выигрыша нам необходимо, чтобы выпала пятерка или шестерка. Вероятность события «5 или 6» равна сумме вероятностей этих двух событий, т. е. $w(5 \text{ или } 6) = w(5) + w(6)$. Вообще

$$w(i \text{ или } j) = w(i) + w(j),$$

если только события i и j *несовместимы*. Действительно, если выпала пятерка, значит, шестерка не выпала, и наоборот. А вот если завтра с вероятностью 50% будет дождь и с той же вероятностью — град, это еще не означает что либо дождь, либо град выпадет. Возможно такое распределение вероятностей: по 25% приходится на дождь без града, град без дождя, дождь с градом и тогда 25% остается на погоду без осадков. Дождь и град совместимы, и потому *теорема сложения вероятностей* в данном случае неприменима.

Для независимых событий i и k справедлива теорема умножения вероятностей

$$w(i \text{ и } k) = w(i)w(k).$$

Например, вероятность того, что при бросании двух костей на одной из них выпадет шестерка, а на другой тройка, равна произведению соответствующих вероятностей, т. е. $w(6 \text{ и } 3) = w(6)w(3)$.

Заметим, что точно такой же будет вероятность выпадения шестерки и тройки при двух последовательных бросаниях одной кости. Это совпадение вероятностей является отражением особого свойства систем или процессов — *эргодичности*. Применительно к термодинамическим системам это важнейшее свойство можно сформулировать следующим образом: *среднее по времени равно среднему по ансамблю*.

Поясним эту формулировку на примере, более относящемся к термодинамике, чем бросание игральных костей.

Проведем две серии опытов.

1. Определим в сосуде с газом в некоторый момент времени состояния всех молекул, т. е. их положения и скорости.

2. Выберем в этом сосуде одну молекулу и будем регулярно определять ее состояние; произведем много таких измерений в течение достаточно длительного времени. Длительность нужна, чтобы «наша» молекула в результате многочисленных соударений с другими молекулами, в результате долгих блужданий по сосуду полностью «забыла» свое исходное состояние, чтобы стерлась информация о ее скорости и положении в начале опыта.

Так вот, средние по времени характеристики одной молекулы, полученные во втором опыте, должны совпасть с полученными в первом опыте средними характеристиками по ансамблю молекул.

Например, если в верхней половине сосуда находится 49 % молекул, то и наша молекула в тех же 49 % случаев должна быть обнаружена именно в верхней половине сосуда. Если среднее значение скоростей молекул — 500 м/с, то и у нашей молекулы окажется такое же среднее значение скорости. Более того, если мы, например, интересуемся вопросом, какова вероятность того, что молекула имеет скорость от 500 до 505 м/с, мы в обоих случаях должны получить одну и ту же величину — 0,83 %, если это воздух при комнатной температуре. Такая доля молекул будет иметь скорости в этих пределах в первом опыте, такая же доля измерений даст соответствующие значения скорости молекулы во втором опыте.

Распределения. Плотность вероятности. При бросании кости возможны 6 равновероятных исходов, каждый из которых можно описать числом — количеством выпавших очков. Это

число очков является случайной величиной, а набор возможных значений с вероятностями их выпадения представляет собой распределение этой случайной величины. В данном случае распределение выглядит так:

$$w(1) = w(2) = w(3) = w(4) = w(5) = w(6) = w(n) = \frac{1}{6}.$$

Графически это распределение представлено на рис. 4.1.

Положение каждой «палочки» определяется значением параметра n — у нас это количество очков. Длина палочки характеризует вероятность данного значения параметра.

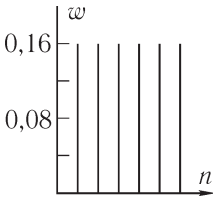


Рис. 4.1

Но подобным образом распределение выглядит только тогда, когда каждому конкретному значению случайной величины можно приписать конечную вероятность. В нашем примере это обеспечено конечностью числа возможных значений рассматриваемой случайной величины (количества точек на обращенной кверху стороне кости).

Множество исходов, множество возможных значений величины может быть и бесконечным, но оно в этом случае должно быть счетным. Так, вероятность выпадения подряд двух одинаковых количеств очков равно $1/36$, трех подряд — $1/216$ и т. д. Рассмотрим в качестве случайной величины число одинаковых результатов, полученных подряд. Эта новая случайная величина имеет бесконечное количество возможных значений, но это только целочисленные значения. Каждому из этих значений можно приписать конечную вероятность. В этом случае распределение можно записать в виде формулы:

$$w(\text{поряд } N \text{ одинаковых исходов}) = \left(\frac{1}{6}\right)^N.$$

Графически это распределение представлено на рис. 4.2.

В обоих рассмотренных случаях мы имеем дело с *дискретными распределениями*.

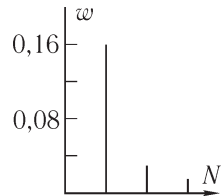


Рис. 4.2

Иначе обстоит дело, когда случайная величина может принимать всевозможные значения. Так, множество возможных значений величины скорости молекулы бесконечно и несчетно, оно, как говорят, имеет мощность континуума. В этом случае ни одному конкретному значению скорости нельзя приписать конечной вероятности. Можно только, как мы это уже и делали, говорить о вероятности того, что скорость лежит в неких пределах. Значение вероятности можно указать для любого, сколь угодно малого, диапазона скоростей, но для любого конкретного значения скорости она обращается в нуль. Такие распределения называются *непрерывными*.

Для описания непрерывных распределений вводится понятие *плотности вероятности*. Рассмотрим вероятность того, что значение некоторой случайной величины ξ лежит в диапазоне $\xi_0 \div (\xi_0 + \Delta\xi)$, то есть удовлетворяет условию $\xi_0 < \xi < \xi_0 + \Delta\xi$. Плотностью вероятности $f(\xi)$ называется предел отношения этой вероятности к величине $\Delta\xi$, когда диапазон $\Delta\xi$ стремится к нулю, т. е. (опускаем индекс при ξ):

$$f(\xi) = \lim_{\Delta\xi \rightarrow 0} \frac{w(\xi \div (\xi + \Delta\xi))}{\Delta\xi}.$$

Тогда, если взять малый диапазон $\Delta\xi$ в окрестности значения ξ , вероятность обнаружить значение случайной величины в этом диапазоне можно считать равной $w(\xi \div (\xi + \Delta\xi)) = f(\xi)\Delta\xi$ (рис. 4.3).

Если диапазон считать малым нельзя, необходимо провести интегрирование плотности вероятности в соответствующих пределах:

$$w(\xi_1 < \xi < \xi_2) = w(\xi_1 \div \xi_2) = \int_{\xi_1}^{\xi_2} f(\xi) d\xi. \quad (4.1)$$

На рис. 4.3 это — заштрихованная площадь под кривой $f(\xi)$ от значения параметра ξ , равного ξ_1 , до значения ξ_2 .

В статистической физике зависимость плотности вероятности от значения рассматриваемой величины, т. е. $f(\xi)$, чаще всего называют *функцией распределения* (заметим, что в математике функцией распределения называется иная величина — интеграл от плотности вероятности).

Для непрерывных распределений справедливы, при соответствующих условиях, знакомые нам по дискретным распределениям теоремы сложения и умножения вероятностей. Если диапазоны значений величины не перекрываются, т. е. значения параметра ξ в диапазоне от ξ_1 до $\xi_1 + \Delta\xi_1$ несовместимы со значениями в диапазоне от ξ_2 до $\xi_2 + \Delta\xi_2$, то вероятность нахождения этого параметра в одном или другом диапазоне равна сумме вероятностей:

$$w(\xi_1 \div (\xi_1 + \Delta\xi_1) \text{ или } \xi_2 \div (\xi_2 + \Delta\xi_2)) = f(\xi_1)\Delta\xi_1 + f(\xi_2)\Delta\xi_2. \quad (4.2)$$

Если вероятности тех или иных значений параметров ξ и η независимы, справедлива теорема умножения:

$$w(\xi \div (\xi + \Delta\xi) \text{ и одновременно } \eta \div (\eta + \Delta\eta)) = f(\xi)\varphi(\eta)\Delta\xi\Delta\eta, \quad (4.3)$$

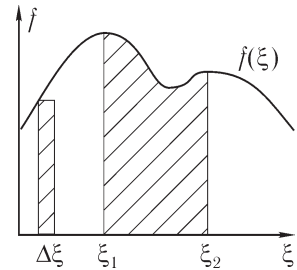


Рис. 4.3

или просто $F(\xi, \eta) = f(\xi)\varphi(\eta)$, где F, f, φ — соответствующие распределения, в частности

$$F(\xi, \eta) = \lim_{\Delta\xi \rightarrow 0, \Delta\eta \rightarrow 0} \frac{w(\xi \div (\xi + \Delta\xi) \text{ и } \eta \div (\eta + \Delta\eta))}{\Delta\xi \Delta\eta}.$$

Средние значения. Дисперсия. Флуктуации. С макроскопической точки зрения наибольший интерес представляют средние значения характеристик микроскопических подсистем — атомов, молекул. Так, температура, давление определяются средними значениями квадрата скорости молекул.

Если некоторая величина может принимать различные значения a_i , и на N событий приходится N_i случаев, когда она принимает i -е значение, среднее значение величины A (для него мы будем использовать два обозначения — черту сверху или угловые скобки) в случае дискретного распределения равно

$$\bar{a} = \langle a \rangle = \frac{\sum a_i N_i}{N} = \sum a_i w_i, \quad (4.4)$$

а для непрерывного

$$\bar{a} = \langle a \rangle = \int a(\xi) f(\xi) d\xi. \quad (4.5)$$

При этом в первом случае ведется суммирование по всем возможным значениям i , а во втором — интегрирование по всем возможным значениям ξ .

Во многих случаях, кроме средней величины, важно также знать, насколько тесно группируются вокруг среднего различные значения величины a . Интересно, насколько часто встречаются значения, мало отличающиеся от $\langle a \rangle$, насколько вероятно, наоборот, появление значений a , заметно отличающихся от $\langle a \rangle$, в общем, как принято говорить, насколько острым или, наоборот, размытым является распределение величины a .

Полный ответ на этот вопрос дает, конечно, распределение в целом. Но наиболее важной обобщенной количественной характеристикой остроты или размытости распределения служит *дисперсия*

$$D_a = \overline{(\delta a)^2} = \overline{(a_i - \langle a \rangle)^2} \quad (4.6)$$

или квадратный корень из дисперсии

$$\sigma_a = \sqrt{D_a} = \sqrt{\langle (a_i - \langle a \rangle)^2 \rangle}, \quad (4.7)$$

называемый среднеквадратичным отклонением или *среднеквадратичной (абсолютной) флуктуацией*. Соответственно $\varepsilon_a = \sigma_a / \langle a \rangle$ называется *относительной среднеквадратичной флуктуацией*.

Заметим, что в тех случаях, когда это не может вызвать путаницы, и σ , и ε нередко называют просто флуктуациями.

Из определения дисперсии следует, что $D_a = \langle (\delta a)^2 \rangle = \langle (a - \langle a \rangle)^2 \rangle = \overline{a^2} - 2a\langle a \rangle + \langle a \rangle^2 = \overline{a^2} - 2\bar{a}^2 + \bar{a}^2$.

Мы получили полезное соотношение

$$D_a = \overline{a^2} - \bar{a}^2 \quad (4.8)$$

— дисперсия равна разности между средним квадратом и квадратом среднего значения случайной величины.

Из основных соотношений нам осталось отметить условие нормировки. Если мы просуммируем вероятности всех возможных исходов или вероятности всех возможных значений случайной величины, мы должны получить в результате единицу — какой-то из возможных исходов обязательно получится, какое-то из значений величина примет с достоверностью. Таким образом, $\sum w_i = 1$ при суммировании по всем значениям i ; а для непрерывного распределения $\int f(\xi) d\xi = 1$ при интегрировании по всем значениям ξ . Фактически это распространение формулы (4.1) на весь возможный диапазон значений ξ .

В заключение получим одно довольно частное, но важное для статистической физики соотношение.

Рассмотрим некоторую аддитивную величину a , например, кинетическую энергию теплового движения молекул газа. Очевидно, средняя суммарная энергия системы равна сумме средних энергий частиц. Так как молекулы равноценны, равноправны, для каждой из них распределение одно и то же, связь между средним значением величины A , характеризующей систему в целом, и средним значением соответствующей величины a , относящейся к одной молекуле, сводится к простому выражению $\langle A \rangle = N\langle a \rangle$. Если средняя энергия молекулы равна $\langle \varepsilon \rangle$, средняя энергия моля $\langle E \rangle = N_A \langle \varepsilon \rangle$.

Сложнее вопрос о флуктуациях. Мы ограничимся случаем, когда распределения величины A , относящиеся к разным частям системы, *тождественны и независимы*. Например, вероятность обнаружить молекулу в некотором диапазоне скоростей одинакова для всех молекул и в то же время эта вероятность для какой-либо одной выбранной нами молекулы практически не зависит от того, каковы скорости остальных молекул. В соответствии с формулой (4.8) для вычисления дисперсии надо вычислить средний квадрат величины A :

$$\overline{A^2} = \overline{\left(\sum a_i \right)^2} = \sum_i \overline{(a_i)^2} + \sum_{i \neq j} \overline{a_i a_j},$$

причем во второй сумме индексы i и j в каждом слагаемом различны. В первой сумме N слагаемых; во второй каждому значению i соответствует $N - 1$ значений j , т. е. всего этих слагаемых $N(N - 1)$. Учитывая независимость распределений

для отдельных a_i , применим теорему умножения и получим

$$\overline{A^2} = N\overline{a^2} + N(N-1)\overline{a}^2.$$

Вычтя из этого выражения квадрат среднего $\langle A \rangle^2 = N^2 \langle a \rangle^2$, имеем

$$D_A = N(\overline{a^2} - \overline{a}^2) = N\overline{(\delta a)^2} = ND_a. \quad (4.9)$$

Отсюда вытекают два важных результата — абсолютные флуктуации в системе растут, как корень квадратный из числа составляющих ее подсистем, а относительные флуктуации с той же скоростью убывают:

$$\sigma_A = \sqrt{D_A} = \sqrt{D_a} \sqrt{N} = \sigma_a \sqrt{N}; \quad (4.10)$$

$$\varepsilon_A = \frac{\sigma_A}{A} = \frac{\sigma_a \sqrt{N}}{N\overline{a}} = \frac{\varepsilon_a}{\sqrt{N}}. \quad (4.11)$$

По поводу последних формул отметим важное обстоятельство: если измерение можно свести к простому пересчету числа некоторых объектов, соответствующие флуктуации сразу можно оценить, как $\sqrt{N}$.

Поясним это положение на двух примерах.

1. Выделим в сосуде некоторый объем, в котором в среднем находится N молекул. Флуктуации этого числа равны $\sqrt{N}$, т. е. мы с большой вероятностью обнаружим при однократном измерении в этом объеме не больше $N + \sqrt{N}$ и не меньше $N - \sqrt{N}$ молекул. Например, в кубическом сантиметре воздуха при нормальных условиях находится $2,7 \cdot 10^{19}$ молекул. Выделим некоторый объем в 1 см^3 и пересчитаем в нем молекулы — скорее всего мы обнаружим там $2,7 \cdot 10^{19} \pm 5,2 \cdot 10^9$ молекул.

2. В цепи течет ток 1 А . Заряд электрона — $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$, следовательно, каждую секунду, например, через амперметр, проходит $6,25 \cdot 10^{18}$ электронов. Если стрелка амперметра может заметно сместиться за секунду (постоянная времени равна секунде), в разные промежутки времени прибор будет реагировать на $6,25 \cdot 10^{18} \pm 2,5 \cdot 10^9$ электронов. Относительные флуктуации — $4 \cdot 10^{-10}$. Конечно, никакой реальный прибор не может провести измерения с точностью в четыре стомиллионных доли процента. Амперметр все время будет показывать одно и то же значение тока.

Если же мы измеряем ток $0,1 \text{ мкА} = 10^{-7} \text{ А}$ прибором с постоянной времени 10^{-9} с (наносекундным прибором), за время реакции прибора через него пройдет 625 ± 25 электронов. Показания прибора только по этой причине будут нередко отличаться от среднего на $\pm 4\%$. Это уже вполне заметная величина, и она

может существенно повлиять на точность измерений, которой можно достигнуть при использовании такого прибора.

Представляется важным отметить, что все рассмотренные термины, свойства, формулы относятся именно к случайным величинам. Вопрос же о том, является ли данная величина случайной, можно ли ее в определенных условиях рассматривать как случайную, может быть далеко не простым.

Например, если поведение некоторой величины описывается достаточно сложной функцией, а мы имеем возможность провести наблюдения лишь в течение сравнительно небольшого времени, вполне возможно, что закономерность не успеет выявиться, и изменения этой величины покажутся нам случайными, не поддающимися динамическому описанию. Так, появление комет считалось чисто случайным явлением, пока Галлей не обнаружил периодичность возвращения к Солнцу кометы, носящей его имя, после чего была установлена периодичность множества других комет. Это, впрочем, не исключает как непредсказуемого появления непериодических комет, так и непредсказанного появления комет, периодичность которых еще не выявлена.

В классической статистике полагается, что случайный характер поведения изучаемых ею объектов — молекул, атомов — следствие того, что каждый из них принимает участие в громадном множестве разнообразных взаимодействий с другими составляющими термодинамической системы, с посторонними телами (взаимодействие молекул газа со стенками сосуда, в котором он находится). Принципиально вероятностный характер вносит в описание поведения микрочастиц квантовая механика.

Главным же свидетельством правомерности статистического анализа поведения термодинамических систем является огромный массив экспериментальных данных, подтверждающих верность выводов теории.

4.2. Распределение Больцмана

Равенство температур и давлений во всех частях системы является условием равновесия только в отсутствие внешних полей. Если, например, сосуд с газом находится в поле тяжести, нижние слои газа должны поддерживать верхние, давление с высотой должно падать.

Барометрическая формула. Рассмотрим слой газа некоторой толщины Δh (рис. 4.4). Толщину выберем, с одной стороны, достаточно малую, чтобы находящемуся в ее пределах газу можно было приписать определенную плотность ρ , но с другой стороны, достаточно большую, заметно превышающую длину

свободного пробега молекул, чтобы газ можно было считать сплошной средой.

При таких предположениях можно применять формулы гидростатики, полученные в механике. Условие гидростатического равновесия в поле с ускорением свободного падения g запишется в виде

$$\Delta P = -\rho g \Delta h.$$

Отсюда для идеального газа получим дифференциальное уравнение

$$dP = -\frac{\mu P g}{RT} dh. \quad (4.12)$$

Если g и T считать постоянными, уравнение интегрируется:

$$P = P_0 e^{-\mu g h / (RT)}, \quad (4.13)$$

где P_0 — давление на уровне, для которого мы приняли $h = 0$.

Это выражение, называемое *барометрической формулой*, показывает распределение давления или проще — зависимость

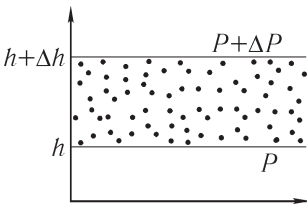


Рис. 4.4

давления от высоты в изотермической атмосфере. Реальная атмосфера, конечно, не изотермична, а если говорить об очень больших высотах, то и ускорение свободного падения не постоянно. Однако в небольших пределах, для высот в сотни метров, иногда в несколько километров, вариации температуры не очень велики, тем более не изменяется заметно g . На этом обстоятельстве, в частности, основывается применение простейших гидростатических альтиметров (высотомеров) — фактически они измеряют изменения давления, а шкала градуируется в значениях высоты. Точность таких приборов, конечно, невелика.

При постоянной температуре давление пропорционально концентрации молекул n ($P = n k_B T$). Поэтому формулу (4.13) можно представить в виде зависимости концентрации молекул от высоты:

$$n = n_0 e^{-\mu g h / (RT)},$$

где n_0 — концентрация на высоте $h = 0$.

Мы видим, что скорость изменения концентрации молекул с высотой зависит от молярной массы газа. Чем легче молекулы, тем медленнее меняется их концентрация. И действительно, атмосфера Земли с высотой обогащается более легкими газами (см. гл. 4, задачи 3, 4).

Обратим внимание на одно важное обстоятельство. При любой температуре концентрация молекул падает до нуля лишь на бесконечном расстоянии от поверхности. Если же учесть

зависимость g от высоты, то даже для бесконечности получается конечное (не равное нулю) значение концентрации.

Это, конечно, означает одно: атмосфера не может быть равновесной, молекулы входящих в ее состав газов непрерывно «убегают» от Земли, и этот вывод не изменится, если учесть, что атмосфера не изотермична. Почему же Земля все-таки имеет атмосферу?

Атмосферу могут покинуть молекулы, которые, попав на достаточно большую высоту, где уже практически невозможны соударения с другими молекулами, имеют скорость не меньше «скорости убегания» (второй космической скорости). Количество таких молекул, а значит, и скорость потери атмосферы зависит от двух величин. С одной стороны это масса планеты, определяющая «скорость убегания». С другой — температура атмосферы, определяющая долю молекул, имеющих достаточно большую скорость. Оказывается, что, например, для Земли время, за которое может существенно измениться плотность атмосферы, составляет многие миллиарды лет.

Средняя температура на Луне практически такая же, как на Земле, а на Марсе она даже несколько меньше. Но массы этих небесных тел заметно меньше массы Земли. Меньше и «скорость убегания». В результате время рассеяния атмосферы для них составляет «всего» несколько сот миллионов лет, и в настоящее время они практически лишены атмосферы.

С другой стороны, на спутнике Сатурна Титане «скорость убегания» практически такая же, как на Луне. Однако он гораздо дальше от Солнца, и температура там составляет всего лишь около 100 К. Поэтому Титану удается удерживать атмосферу из метана CH_4 и аммиака NH_3 , газов более легких, чем азот и кислород, а значит, более склонных к рассеянию.

Используя соотношения $\mu = mN_A$ и $R = kN_A$, преобразуем барометрическую формулу в зависимость концентрации от потенциальной энергии одной молекулы u :

$$n = n_0 e^{-mgh/(k_B T)} = n_0 e^{-u/(k_B T)}. \quad (4.14)$$

Хотя мы получили распределение молекул в поле тяжести, ясно, что аналогичное распределение должно возникнуть в любом потенциальном силовом поле. Если вместо mg на молекулу действует некая сила f , а противостоять ей может только изменение давления вдоль направления действия силы, при переходе к макроскопическому описанию мы должны принять, что $dP = -fn dh$, и точно так же, как при выводе барометрической формулы, мы придем к соотношению (4.14).

Рассмотрим выражение (4.14) с несколько иной точки зрения. В цилиндрическом сосуде высоты H находится газ. Выберем наугад одну молекулу этого газа. Какая у нее будет потенциальная

энергия? Конечно, возможно любое значение от нуля до mgH . Но вероятности того, что молекула имеет то или иное значение энергии, различны. Молекул с малой энергией побольше, и если мы действительно совершенно случайно выбираем молекулу, вероятность $w(u)$ того, что нам попадется молекула с энергией u , тем больше, чем меньше значение u . В данном случае формула (4.14) показывает отношение вероятностей того, что молекула имеет то или иное значение энергии, т. е. можно записать:

$$w(u_2) = w(u_1)e^{-(u_2-u_1)/(k_B T)}. \quad (4.15)$$

Потенциальная энергия является одной из характеристик состояния молекулы, или шире — состояния подсистемы. Если подойти к формуле (4.15) с этой точки зрения, ее можно трактовать как выражение для вероятностей нахождения подсистемы, в частности, молекулы в состоянии с той или иной энергией.

Опыты Перрена. Наблюдать непосредственно распределение молекул по высоте практически невозможно. О нем мы судим по косвенным признакам — давлению и температуре. Но барометрическая формула должна быть справедливой по отношению к любым частицам. Первым прямую проверку этого соотношения произвел в 1908 г. французский физик Ж. Перрен (1870–1942). Эти опыты, а также его эксперименты по изучению броуновского движения сыграли большую роль в утверждении атомистических представлений, которые в то время разделяли далеко не все ученые.

Перрен наблюдал в микроскоп распределение по высоте взвешенных в воде частиц гуммигута диаметром около 0,5 мкм, масса которых составляла примерно 10^{-16} кг. Если учесть архимедову силу (плотность гуммигута больше плотности воды всего в 1,2 раза), эффективная масса, которую надо подставлять в формулу (4.14), в 6 раз меньше реальной массы частицы. Тогда получаем, что концентрация таких частиц падает вдвое через каждые 10–20 мкм.

На рис. 4.5 воспроизведены результаты наблюдений Перрена за распределением частиц, имевших диаметр 0,6 мкм и эффективную массу $2,17 \times 10^{-17}$ кг.

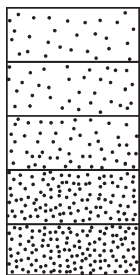


Рис. 4.5

Микроскоп при фотографировании располагался над сосудом, и в каждом случае видны частицы в слое, по толщине равном глубине резкости микроскопа. При переходе от снимка к снимку микроскоп перемещался на 10 мкм, что как раз соответствует для таких частиц уменьшению концентрации вдвое.

Барометрическая формула как статистическое распределение. Выше мы говорили о распределении давления, концентрации. Это макроскопические характеристики, и возможно,

последовательнее было бы говорить о *поле* давлений, о *поле* концентраций. Только теперь, когда мы говорим о вероятностях состояний, слово *распределение* употребляется в том смысле, который в этот термин вкладывает статистическая физика.

Мы говорим теперь о *статистическом распределении*. С этой точки зрения формула (4.15) представляет собой распределение молекул по состояниям, отличающимся значением потенциальной энергии, т. е. *распределение Больцмана*.

Чтобы точнее уяснить смысл распределения Больцмана, нам необходимо подробнее разобраться с понятием *состояние*.

4.3. Микро- и макросостояния. Фазовое пространство

Термин «состояние» используется как применительно к термодинамической системе в целом, так и по отношению к отдельной подсистеме. В этих двух случаях в него вкладывается существенно различный смысл. Разберем это обстоятельство на примере.

Ограничимся простейшим случаем, когда система — некоторое количество одноатомного идеального газа, а подсистемами являются отдельные молекулы. Состояние системы характеризуется температурой, давлением, плотностью (или концентрацией молекул).

Состояние молекулы, которую будем считать материальной точкой, можно считать заданным, если известны ее положение и скорость или импульс. Иначе говоря, состояние молекулы определяется положением изображающей точки в *фазовом пространстве*.

Для материальной точки фазовое пространство — пространство шести измерений. Это могут быть три координаты в обычном, *конфигурационном пространстве* — x, y, z и три координаты в *пространстве импульсов* — p_x, p_y, p_z или x, y, z и три координаты в *пространстве скоростей* — v_x, v_y, v_z .

В фазовом пространстве, по аналогии с обычным, трехмерным, естественным образом вводится элемент объема $d\Omega$ как произведение дифференциалов всех координат $d\Omega = dx dy dz dp_x dp_y dp_z$. Эта величина может быть представлена в виде произведения элемента объема в конфигурационном пространстве $dV = dx dy dz$ и элемента объема в пространстве импульсов $d\omega = dp_x dp_y dp_z$.

В качестве *сопряженных* координат можно выбрать составляющие скорости. Тогда мы получим элементы объема в пространстве скоростей $d\omega_v = dv_x dv_y dv_z$ и в фазовом пространстве $d\Omega_v = dV d\omega_v$. От величин $d\omega$ и соответственно $d\Omega$ они отличаются только масштабом, если, конечно, все частицы имеют

одинаковую массу (например, система состоит из одинаковых молекул, молекул одного газа).

Итак, задание состояния молекулы сводится к указанию положения ее изображающей точки в шестимерном фазовом пространстве.

Конечно, и положение частицы, и ее импульс мы можем определить только с какой-то погрешностью. Более того, квантовая механика утверждает, что частица не может одновременно обладать точными значениями некоторой координаты и сопряженной составляющей импульса: должно быть выполнено соотношение неопределенностей: $\Delta x \cdot \Delta p_x \gtrsim h$ (h — постоянная Планка).

Если принятые нами за наиболее достоверные для данных двух частиц значения x_1, p_{x1} и x_2, p_{x2} отличаются друг от друга слишком мало, а именно, если $|x_1 - x_2||p_{x1} - p_{x2}| < h$, то невозможно утверждать, что состояния частиц 1 и 2 различны. Можно сказать, что в случае одномерного движения одно состояние занимает в фазовом пространстве (двумерном) объем $\Delta x \cdot \Delta p_x = h$.

Когда число степеней свободы равно f , одному состоянию соответствует фазовый объем h^f . Если мы рассматриваем поступательное движение в трехмерном конфигурационном пространстве x, y, z , соответствующее фазовое пространство шестимерно, и тогда объем одной *квантовой ячейки* равен h^3 .

Малость величины $h = 6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж·с ($h^3 \approx 3 \cdot 10^{-100}$ Дж³·с³) приводит к тому, что в очень малых фазовых объемах содержится громадное количество ячеек, громадное количество различных состояний подсистем. Поэтому неудивительно, что в подавляющем большинстве случаев классические представления, согласно которым в любом, сколь угодно малом фазовом объеме имеется бесконечное число состояний, приводят к правильным выводам. Не менее важно другое следствие того, что состоянию (элементарной ячейке) соответствует определенный фиксированный объем.

В равных фазовых объемах содержится одинаковое число состояний.

Это обстоятельство позволяет нам по желанию, из соображений удобства рассматривать в одних случаях распределение подсистем по состояниям, по ячейкам, в других — по некоторым, достаточно произвольно выбранным, но равным между собой фазовым объемам.

Если о каждой молекуле известно, в какой квантовой ячейке она находится, мы знаем *микросостояние* системы. С достаточной полнотой это состояние можно считать известным, если известно, в каком малом фазовом объеме, включающем достаточно близкие состояния, находится молекула.

Однако с макроскопической точки зрения безразлично, какие именно молекулы находятся в той или иной ячейке. *Макросостояние* системы может зависеть только от того, сколько молекул находится в каждой ячейке. Более того, если подсистемы являются одинаковыми микрочастицами (как в рассматриваемом случае — молекулы одного газа), они вообще неразличимы. То есть максимум информации, который может быть известен о совокупности таких подсистем — их *распределение*: сколько подсистем находится в каждом из состояний.

Перечислим еще раз те основные понятия статистической физики, с которыми мы познакомились.

Состояние подсистемы. В частности, для молекулы должны быть известны с определенной точностью ее положение и скорость, т. е. известно, в какой молекула находится ячейке.

Микросостояние системы. Известны состояния всех подсистем, например, молекул (см. рис. 4.6): молекула *A* — в ячейке 1, *B* — тоже в ячейке 1, молекула *C* — в ячейке 2, молекулы *D*, *E* и *F* — в ячейке 4 (допустим, в ячейке 3 молекул нет) и т. д.

1	2	3	4	
AB	C		DEF	...

Рис. 4.6

1	2	3	4	
oo	o		ooo	...

Рис. 4.7

Распределение (рис. 4.7). В ячейке 1 — две молекулы, в ячейке 2 — одна молекула, в ячейке 3 молекул нет, в ячейке 4 — три молекулы и т. д.

Макросостояние. В простейшем случае (равновесие) — известны температура, давление, занимаемый системой объем. Если равновесия нет, возможно, в разных частях системы значения *P* и *T* не одинаковы. В таком случае макросостояние можно описать, задав поля температуры и давления: значения параметров как функции координат и, возможно, времени.

Термодинамика утверждает, что попавшая в равновесное состояние система при неизменных внешних условиях будет вечно находиться в одном и том же, именно в этом равновесном состоянии. Именно это имеют в виду, когда говорят, что «в термодинамике нет флуктуаций». Что же говорит о состояниях системы статистическая физика, статистика?

4.4. Распределение Гиббса

Статистическая физика может делать только вероятностные предсказания. На основе сведений о свойствах микросистем, на основе моделей, описывающих эти свойства, статистика предсказывает вероятности распределений микросистем по состояниям.

А эти распределения, в свою очередь, определяют состояние системы, и таким образом, выводы статистики сводятся к предсказанию вероятностей того или иного состояния системы.

Система постулатов статистики. Исходные положения статистики можно свести к трем постулатам, которые являются результатом обобщения громадного массива опытных данных. Начнем прямо с формулировки постулатов.

1. *Все доступные микросостояния системы равновероятны.*

2. *Равновесию соответствует наиболее вероятное распределение (подсистем по состояниям).*

3. *Вероятность пребывания подсистемы в некотором состоянии определяется только энергией состояния.*

(«Энергия состояния» — энергия, которой обладает подсистема, находящаяся в данном состоянии, в данной ячейке.)

Эта система постулатов требует определенных комментариев.

Может показаться, что первые два постулата прямо противоречат друг другу. Чтобы выяснить, что противоречия тут нет, разберем предельно упрощенный пример. Пусть система состоит из N частиц. Каждая частица может находиться в одном из трех состояний: состояние 1 с энергией $\varepsilon_1 = \varepsilon$, состояние 2 с энергией $\varepsilon_2 = 2\varepsilon$, состояние 3 с энергией $\varepsilon_3 = 3\varepsilon$. Полная энергия системы

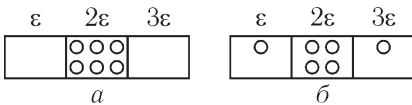


Рис. 4.8

$E = 2N\varepsilon$. Сравним два распределения (рис. 4.8): *a* — все частицы находятся в состоянии 2; *b* — одна частица в состоянии 1, одна — в состоянии 3, остальные частицы — в состоянии 2.

Варианту *a* отвечает единственное микросостояние системы. Что касается варианта *b*, то тут в состояние 1 можно поместить любую из N частиц, и при этом в состоянии 3 может оказаться любая из остальных $N - 1$ частиц. Всего, таким образом, распределению *b* отвечает $N(N - 1)$ микросостояний системы, и оно, согласно второму постулату, именно в $N(N - 1)$ раз вероятнее распределения *a*. Понятно, что во столько же раз вероятнее макросостояние, соответствующее второму варианту.

Третий постулат — естественное обобщение результата, к которому мы пришли, анализируя барометрическую формулу: распределение молекул по сосуду зависит от энергии, которой обладает молекула в той или иной части сосуда.

Наиболее вероятное распределение. Рассмотрим замкнутую систему из N подсистем (частиц), каждая из которых может находиться в любом из M возможных состояний. Если в состоянии с номером i находится N_i подсистем, каждая из которых имеет энергию ε_i , то, во-первых, $\sum N_i = N$ и во-вторых,

$\sum \varepsilon_i N_i = E$. Полное число молекул N и энергия системы E — постоянные величины; поэтому их дифференциалы равны нулю:

$$dN = \sum dN_i = 0, \quad (4.16)$$

$$dE = \sum \varepsilon_i dN_i = 0. \quad (4.17)$$

Нас интересует только наиболее вероятное распределение. Поэтому нам не обязательно выписывать сами вероятности распределений, нас устроит любая величина, монотонно зависящая от этой вероятности. В силу первого постулата такой величиной, прямо пропорциональной вероятности распределения, является число микросостояний системы, соответствующих данному распределению. Подсчитаем его.

Пусть в некотором микросостоянии в первой ячейке находятся частицы A и B , во второй — C , D и E , в третьей F и G и так далее.

Перестановки подсистем не меняют распределения. Всего можно насчитать для N частиц $N!$ перестановок. Однако некоторые из них не меняют и микросостояния: в первой ячейке частицы A и B , или в первой ячейке B и A — утверждения тождественные. Следовательно, каждая ячейка уменьшает число эффективных (меняющих микросостояние) перестановок в $N_i!$ раз. Таким образом, число микросостояний системы, соответствующих данному распределению, или, как это обычно называется, *статистический вес* распределения равен

$$G = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_i! \dots N_M!}. \quad (4.18)$$

Эту величину часто называют *термодинамической вероятностью*. В отличие от математической вероятности термодинамическая не нормирована — для любого возможного распределения она не меньше единицы, в то время как только сумма математических вероятностей составляет единицу.

Для наиболее вероятного распределения статистический вес максимален, а значит, его дифференциал равен нулю. Конечно, равен нулю и дифференциал логарифма статистического веса, т. е.

$$d(\ln G) = - \sum d(\ln N_i!) = 0.$$

Допустим, не только $N \gg 1$, но и все $N_i \gg 1$ ¹⁾. Тогда можно использовать приближение $\ln N! = N \ln N - N$, которое пригодно для больших N , и условие максимума $\ln G$ принимает вид

$$\sum \ln N_i dN_i = 0. \quad (4.19)$$

¹⁾ Смысл этого условия, вернее, смысл результата, полученного при этом условии, мы обсудим позже.

Теперь умножим выражения (4.16) и (4.17) соответственно на постоянные (т. е. не зависящие от N_i) множители α и β , сложим их и прибавим (4.19). В результате получим

$$\sum (\ln N_i + \alpha + \beta \varepsilon_i) dN_i = 0. \quad (4.20)$$

Условие (4.20) будет выполнено при любых dN_i , только если все выражения в скобках равны нулю, т. е. $\ln N_i = -\alpha - \beta \varepsilon_i$, откуда

$$N_i = e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_i}. \quad (4.21)$$

Если мы припишем энергии в некоторой ячейке нулевое значение, а число частиц в этой ячейке обозначим через N_0 , мы придем к формуле

$$N_i = N_0 e^{-\beta \varepsilon_i}. \quad (4.22)$$

В случае, если N_i зависят только от потенциальной энергии, выражение (4.22) должно совпасть с распределением Больцмана. Но это означает, что $\beta = 1/(k_B T)$, и окончательно имеем

$$N_i = N_0 e^{-\varepsilon_i/(k_B T)}. \quad (4.23)$$

Если имеется в виду идеальный газ, и энергия подсистемы в некотором состоянии есть просто сумма ее потенциальной энергии во внешнем поле и кинетической энергии, распределение (4.23) называется *распределением Максвелла–Больцмана*.

В общем случае, для любых слабо взаимодействующих подсистем, это — одна из форм записи *распределения Гиббса*.

Часто его записывают в несколько иной эквивалентной форме. Введем обозначение $\mu = -\alpha k_B T$. Тогда распределение принимает вид

$$N_i = e^{(\mu - \varepsilon_i)/k_B T}. \quad (4.24)$$

Величина μ называется *химическим потенциалом*. Можно показать, что μ в формуле (4.24) — химический потенциал в статистическом смысле — совпадает с μ , например, в формуле (2.40) — химическим потенциалом в термодинамическом смысле, т. е. с потенциалом Гиббса в расчете на одну частицу.

Принцип детального равновесия. Равновесие в термодинамической системе может быть только динамическим. Любая молекула, просто в силу того, что она движется, постоянно переходит из одной области пространства в другую. Если молекула сталкивается с другой, у нее изменяется импульс. В обоих случаях молекула покидает ячейку в фазовом пространстве, в которой она находилась. Для поддержания равновесного распределения в эту ячейку должна попасть какая-то другая молекула. Из какой ячейки попадет молекула на освободившееся место, в каждом конкретном случае заранее предсказать невозможно.

Однако можно утверждать следующее. Если из состояния i молекула (подсистема) с некоторой вероятностью $w(i \rightarrow j)$ переходит в состояние j , то вероятность $w(j \rightarrow i)$ перехода из состояния j в состояние i должна быть равна $w(i \rightarrow j)$. Действительно, если, например, $w(i \rightarrow j) > w(j \rightarrow i)$, то на хаотическое тепловое движение накладывается направленное перемещение молекул из состояния i в состояние j . Но это противоречит представлению о термодинамическом равновесии как о состоянии, в котором все упорядоченные движения затухли, и существует только неупорядоченное тепловое движение на уровне молекул или иных элементарных подсистем.

Положение о равенстве $w(i \rightarrow j) = w(j \rightarrow i)$ носит название *принципа детального равновесия*. Принцип детального равновесия также приводит к распределению Гиббса.

Предположим, в результате столкновения молекулы, находившиеся в состояниях i и j , переходят в состояния k и l . Вероятность такого перехода пропорциональна концентрации молекул в исходных состояниях: $w(ij \rightarrow kl) \sim n_i n_j$. Очевидно, $w(kl \rightarrow ij) \sim n_k n_l$. Предполагая, что коэффициенты пропорциональности в обоих случаях одинаковы, и считая, как и при вероятностном выводе распределения, что концентрации зависят от энергии, получаем равенство

$$n(\varepsilon_i)n(\varepsilon_j) = n(\varepsilon_k)n(\varepsilon_l).$$

В силу закона сохранения энергии

$$\varepsilon_i + \varepsilon_j = \varepsilon_k + \varepsilon_l.$$

Оба равенства будут выполнены, если $n(\varepsilon_N) = A \exp(\gamma \varepsilon_N)$, что с точностью до обозначений совпадает с выражением (4.22), приводящим к распределению Гиббса.

Система в термостате. Распределение Гиббса получено нами на примере изолированной системы, состоящей из молекул. Однако оно в полной мере применимо к гораздо более широкому классу систем.

Во-первых, подсистемами могут служить любые объекты, сами составляющие на микроскопическом уровне системы молекул, атомов, электронов и т. д. Действительно, при выводе мы не использовали никакие конкретные свойства подсистем, а слова «частица», «молекула» мы употребляли в качестве синонима понятия «подсистема».

Более того, распределение было получено Гиббсом и в полной мере применимо как раз к случаю макроскопических подсистем. Именно такие подсистемы, сами состоящие из большого числа частиц, можно считать слабовзаимодействующими, тогда как отдельные молекулы в подавляющем большинстве случаев тако-

выми считать нельзя. Рассмотренный нами идеальный газ в этом смысле является скорее одним из немногих исключений. Кроме того, на поведении отдельных микрочастиц могут сказаться квантовые закономерности. Эти вопросы затрагиваются в § 5.7 и в главах 8 и 9.

Во-вторых, распределение Гиббса также применимо к системе, не изолированной, а находящейся в контакте с термостатом.

Будем в качестве *расширенной системы* рассматривать интересующую нас систему вместе с достаточно большим телом, с которым осуществляется тепловой контакт, т. е. вместе с термостатом. Тогда «наша» система — подсистема расширенной системы, и для описания ее поведения вполне можно использовать, например, формулу (4.23).

В то же время распределение Гиббса применимо и к подсистемам такой, находящейся в контакте с термостатом, системы. Поскольку система не изолирована, формально распределение Гиббса к ней неприменимо. Однако два тесно связанных между собой обстоятельства позволяют считать, что статистические характеристики системы, если она содержит достаточно большое число частиц, в условиях изоляции и при контакте с термостатом практически одинаковы.

Частицы, составляющие «малую» систему, мы считаем слабо взаимодействующими. Для случая идеального газа это достаточно очевидно: в течение времени свободного пробега взаимодействием молекул мы вообще пренебрегаем. Полностью отвлечься от соударений, во время которых и осуществляется взаимодействие, мы не можем потому, что только через них достигается равновесие.

Мы условились, что «малая» система все-таки содержит достаточно большое число частиц. Взаимодействие системы с термостатом осуществляют частицы, находящиеся на границе системы. Если всего в системе N частиц, на границе их находится всего лишь примерно $N^{2/3}$. При достаточно большом N число «пограничных» частиц мало по сравнению с полным числом частиц системы.

Вспомним, например, что энергию, энтропию, термодинамические потенциалы газа Ван-дер-Ваальса мы считаем аддитивными величинами. Между тем в этой модели взаимодействие частиц не ограничивается соударениями. Однако силы Ван-дер-Ваальса быстро убывают с расстоянием и можно считать, что каждая молекула взаимодействует только с несколькими ближайшими соседями. Тогда энергия взаимодействия молекул некоторой порции газа друг с другом пропорциональна N . Энергия взаимодействия с другими порциями газа, осуществляемого молекулами, находящимися на границе, оказывается про-

порциональной $N^{2/3}$, т. е. меньше примерно в $N^{1/3}$ раз. Даже для макроскопически очень малой порции газа, занимающей при условиях, близких к нормальным, например, несколько кубических миллиметров, число частиц $N \approx 10^{18}$. Энергия взаимодействия с «термостатом» в миллион раз меньше энергии взаимодействия частиц внутри системы, и этой величиной разумно пренебречь.

В подобных случаях, во-первых, нашу «малую» систему в условиях, близких к равновесию, можно считать слабо взаимодействующей с термостатом. И следовательно, во-вторых, полная энергия системы, существенно влияющая на распределение частиц, может только очень мало отличаться от своего среднего значения. Этот же вывод можно сделать, опираясь на формулу (4.11) — при достаточно большом числе частиц в системе относительные флуктуации ее интегральных характеристик весьма малы.

Малые флуктуации полной энергии системы, находящейся в контакте с термостатом — фактически единственное заметное ее отличие от полностью изолированной системы, где они принципиально отсутствуют; но это обстоятельство редко играет существенную роль.

Поэтому в дальнейшем мы, как правило, не будем особо подчеркивать к какой системе относятся те или иные конкретные результаты: к изолированной или к системе, находящейся в контакте с термостатом.

4.5. Распределения Максвелла

Равные фазовые объемы, как мы уже отмечали, содержат одинаковое число состояний. Поэтому соотношение (4.23) в форме

$$N_i/N_0 = e^{-\varepsilon_i/k_B T} \quad (4.25)$$

можно трактовать и как отношение числа частиц в двух состояниях, и как отношение числа частиц в равных фазовых объемах. Тогда, расшифровывая выражение для энергии, в случае идеального газа мы можем записать число молекул в бесконечно малом фазовом объеме:

$$dN = c_1 e^{-u(x,y,z)/(k_B T)} e^{[m/(2k_B T)](v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dx dy dz dv_x dv_y dv_z, \quad (4.26)$$

где c_1 — некоторая константа.

Мы записали общую форму распределения Максвелла–Больцмана.

Если во всем объеме температура одна и та же, можно провести интегрирование по составляющим скорости, и получить

выражение

$$dN = c_2 e^{-U/k_B T} dV, \quad (4.27)$$

которое полностью эквивалентно формуле (4.14), и следовательно, может служить одной из форм записи распределения Больцмана (здесь c_2 — некоторая новая константа, отличная от c_1). С другой стороны, интегрирование (4.26) по объему дает возможность получить сведения о распределении молекул по скоростям, так называемое *распределение Максвелла*. Рассмотрим последовательно различные формы этого распределения.

Распределение по составляющей скорости. Проинтегрируем (4.26) не только по объему, но и по двум составляющим скорости:

$$dN(v_x) = c_3 e^{-mv_x^2/2k_B T} dv_x. \quad (4.28)$$

Величина dN должна быть пропорциональна полному числу частиц системы N_0 . Исходя из этого, запишем предыдущую формулу в виде

$$\varphi(v_x) = \frac{dN(v_x)}{N_0 dv_x} = A e^{-mv_x^2/2k_B T}. \quad (4.29)$$

Функция $\varphi(v_x)$ — плотность вероятности для распределения частиц по v_x . Действительно, $\Delta N = (dN/dv)\Delta v$ — число частиц со скоростями в пределах Δv . Поделив эту величину на полное число частиц N_0 , получаем долю соответствующих частиц, т. е. вероятность того, что скорость случайно выбранной частицы находится в соответствующем диапазоне скоростей. Постоянную A найдем из условия нормировки:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dN}{N_0} = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(v_x) dv_x = \int_{-\infty}^{\infty} A e^{-mv_x^2/2k_B T} dv_x = 1. \quad (4.30)$$

Выполнив интегрирование, получим $A = (m/2\pi k_B T)^{1/2}$, и окончательно:

$$\varphi(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2k_B T}. \quad (4.31)$$

Возвращаясь к формуле (4.28), отметим, что $c_3 = AN_0$.

Конечно, аналогичными будут распределения по v_y и по v_z .

Распределение по вектору скорости. Величины составляющих скорости можно считать статистически независимыми. Поэтому вероятность того, что частица одновременно имеет значения составляющих скорости v_x , v_y и v_z , равна произведению соответствующих вероятностей для составляющих:

$$\begin{aligned} dw(v_x, v_y, v_z) &= dw(v_x) dw(v_y) dw(v_z) = \\ &= \varphi(v_x) dv_x \varphi(v_y) dv_y \varphi(v_z) dv_z. \end{aligned}$$

С учетом того, что $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2$, мы можем записать распределение по вектору скорости:

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(\mathbf{v}) = \varphi(v_x)\varphi(v_y)\varphi(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2k_B T}. \quad (4.32)$$

Распределение по модулю скорости — распределение Максвелла. Мы видим, что плотность вероятности (функция распределения) не зависит от вектора скорости при фиксированном значении ее модуля. Причина различия между распределениями по вектору скорости и по ее модулю одна: для фиксированного с заданной точностью значения вектора скорости бесконечно малый фазовый объем равен $dv_x dv_y dv_z$, а для фиксированного значения v это объем шарового слоя (в пространстве скоростей) между сферами радиусов v и $v + dv$. Эта величина равна $4\pi v^2 dv$, и мы сразу получаем

$$dw(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2k_B T} 4\pi v^2 dv. \quad (4.33)$$

Именно это соотношение обычно и называют *распределением Максвелла*. Для плотности вероятности имеем

$$F(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} 4\pi v^2 e^{-mv^2/2k_B T}. \quad (4.34)$$

Еще раз поясним смысл полученных соотношений. Пусть рассматриваемая система состоит из N_0 молекул. Тогда число молекул, модули скорости которых лежат в пределах от v до $v + dv$, определится выражением $dN(v) = N_0 dw(v) = N_0 F(v) dv$.

Характерные скорости. При малых значениях скорости экспоненциальный сомножитель изменяется медленно по сравнению с квадратичным, и $F(v)$ растет. Однако затем влияние экспоненты оказывается решающим, и функция начинает убывать (см. рис. 4.9).

Значение скорости, при котором плотность вероятности максимальна, определяется условием $dF/dv = 0$. В результате для *наиболее вероятной скорости* получаем $v_{\text{вер}} = (2k_B T/m)^{1/2}$.

Часто употребляемый термин *средняя скорость*, вообще говоря, неоднозначен. Если имеется в виду средний вектор скорости, то он, конечно, равен нулю, как и средние значения всех составляющих скорости. Обычно же так для краткости называют средний модуль скорости. Его можно

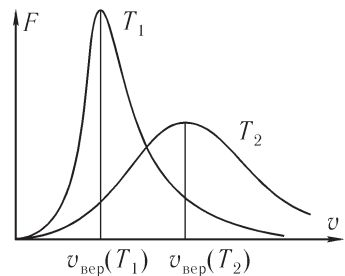


Рис. 4.9

вычислить в соответствии с формулой (4.5):

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v F(v) dv = \int_0^{\infty} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/k_B T} \cdot 4\pi v^3 dv. \quad (4.35)$$

Отсюда получим $\langle v \rangle = (8k_B T / \pi m)^{1/2} \approx 1,128 v_{\text{вер}}$. Аналогично можно найти средний квадрат скорости $\langle v^2 \rangle$, а из него *среднеквадратичную скорость* $\langle v^2 \rangle^{1/2}$. Однако проще эту величину рассчитать иначе. Мы знаем среднее значение кинетической энергии поступательного движения молекулы идеального газа $\langle \varepsilon \rangle = m \langle v^2 \rangle / 2 = 3k_B T / 2$, и отсюда сразу можем получить $v_{\text{ск}} = \langle v^2 \rangle^{1/2} = (3k_B T / m)^{1/2} \approx 1,225 v_{\text{вер}}$.

Если ввести нормированную (безразмерную) скорость $\xi = v / v_{\text{вер}}$, распределение (4.33) можно записать в приведенном виде:

$$dw(\xi) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \xi^2 e^{-\xi^2} d\xi, \quad (4.36)$$

который во многих случаях удобнее анализировать.

Большие скорости. Вернемся к формуле (4.30). Скорость молекулы, по крайней мере, не может быть больше скорости света. Правомерно ли распространять интегрирование до бесконечной скорости?

Экспоненциальный множитель приводит к тому, что при заметном превышении параметром ξ единицы функция $\varphi(\xi)$ очень быстро убывает. Уже для $\xi = 10$ (т. е. для $v = 10v_{\text{вер}}$) получаем $\int_{\xi=10}^{\infty} \varphi(\xi) d\xi \approx 10^{-43}$.

Одна молекула со скоростью больше $10v_{\text{вер}}$ приходится в среднем примерно на 10^{20} молей. Ненемного воздуха во всей земной атмосфере! А ведь это всего лишь скорость около 5 км/с. Так что распределение дает неверные значения вероятности только для тех скоростей, которые на практике просто не встречаются.

Основная цель интегрирования распределения в бесконечных пределах — вычисление нормировочных множителей. Из приведенных оценок ясно, что погрешность, вносимая в эти вычисления «неправомерным» расширением пределов интегрирования до бесконечности, неуволимо мала. Впрочем, пренебрежимо малое число молекул с большими энергиями может вызвать новые сомнения. При выводе распределения Гиббса мы полагали, что в любом состоянии имеется достаточно большое число молекул (подсистем). Как согласуются эти два положения?

Напомним, что мы искали наиболее вероятное распределение. Что означает с этой точки зрения вероятность 10^{-43} ? Если мы возьмем один моль, десять, сто молей газа, с подавляющей

вероятностью мы не обнаружим ни одной молекулы со скоростью $v > 10v_{\text{вер}}$. Но представим себе ансамбль, допустим из 10^{45} молекул, и вот там уже должно быть около сотни таких молекул. В ансамбле из 10^{50} молекул таких должно быть уже около 10 миллионов, и так далее. И, наконец, в бесконечно большом ансамбле доля таких молекул станет в точности равной 10^{-43} .

Справедливость распределения Максвелла доказана как многочисленными косвенными данными, так и прямыми экспериментами.

Опыт Штерна. Первые опыты по прямому измерению тепловых скоростей молекул провел в 1920 г. немецкий физик-экспериментатор О. Штерн (1888–1969). Опыты выглядели следующим образом. Платиновая проволока, покрытая слоем серебра, нагревалась до 1000°C . При такой температуре от проволоки уже идет заметный поток испаряющихся атомов серебра. Прошедшие через щель (рис. 4.10) атомы попадают на внутреннюю поверхность цилиндра возле точки A .

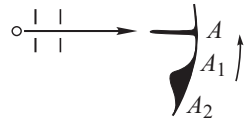


Рис. 4.10

Если все устройство заставить вращаться вокруг оси, направленной вдоль проволоки, то место попадания атомов на цилиндр сместится и смещение это будет зависеть от скорости атомов. Так как скорости атомов различны, получается размытая полоска A_1A_2 . По смещению полоски относительно исходного положения A можно судить о скоростях атомов. С помощью таких опытов Штерн получил значение средней скорости атомов, а позже, значительно усовершенствовав методику, и распределение молекул по скоростям. Все опыты дали результаты, прекрасно согласующиеся с предсказаниями теории.

4.6. Равновесие и флуктуации

В основе статистической физики лежат представления о вероятностном характере законов термодинамики. Так, система, находящаяся в неравновесном состоянии, не обязательно эволюционирует по направлению к равновесию — такое развитие событий лишь наиболее вероятно. Существует конечная вероятность самопроизвольного перехода системы из равновесного состояния в некоторое неравновесное, хотя эта вероятность, по-видимому, тем меньше, чем больше новое состояние отличается от равновесного.

Можно ли «измерить», оценить количественно отличие некоторого неравновесного состояния от равновесного?

С точки зрения статистики равновесное состояние — состояние наиболее вероятное; с точки зрения термодинамики — это

состояние с максимальной энтропией (для замкнутой системы). Естественно предположить, что вероятность состояния и энтропия как-то связаны между собой, что вероятность неравновесного состояния определяется отличием энтропии от ее равновесного значения.

Энтропия и вероятность. Рассмотрим простейший пример. В сосуде находится N молекул идеального газа. Какова вероятность того, что все они окажутся в одной половине сосуда?

Вероятность обнаружить некоторую конкретную молекулу в какой-то определенной, например, левой половине сосуда равна $1/2$. Для молекул идеального газа вероятности попадания в ту или иную часть сосуда можно считать независимыми. Тогда по теореме умножения для N молекул вероятность оказаться в одной половине сосуда равна $(1/2)^N$. Понятно, что вероятность обнаружить молекулу или все N молекул где-то в сосуде равна единице. Таким образом, для отношения вероятностей двух «состояний» — газ в одной половине сосуда и газ занимает весь сосуд — имеем

$$\frac{w(V/2)}{w(V)} = \left(\frac{1}{2}\right)^N.$$

Соотношение между энтропиями газа, занимающего половину сосуда и весь сосуд, получаем с помощью формулы (2.34):

$$S\left(\frac{V}{2}\right) - S(V) = \nu R \ln \frac{1}{2} = N k_B \ln \frac{1}{2} = k_B \ln \left(\frac{1}{2}\right)^N.$$

Мы приходим к искомому соотношению:

$$S\left(\frac{V}{2}\right) - S(V) = k_B \ln \frac{w(V/2)}{w(V)} = k_B \ln w\left(\frac{V}{2}\right) - k_B \ln w(V).$$

Гипотеза Больцмана. Обобщение подобных соотношений привело Больцмана к формулированию гипотезы о пропорциональности энтропии состояния логарифму его вероятности:

$$S = k_B \ln w. \quad (4.37)$$

Энтропия определена с точностью до произвольной постоянной. Умножение всех вероятностей на постоянный множитель изменяет лишь начало отсчета энтропии, не изменяя разностей энтропий состояний. Поэтому под знак логарифма мы можем подставить любую величину, пропорциональную вероятности состояния. Наиболее удобной во многих отношениях является нормировка, при которой вместо математической вероятности w , величины, зачастую с трудом поддающейся расчету, используется «термодинамическая вероятность» — статистический вес G . Тогда формула Больцмана принимает вид

$$S = k_B \ln G. \quad (4.38)$$

Второе начало; температура (статистический подход). При последовательно статистическом подходе формула (4.38) считается определением энтропии. Основной задачей здесь становится вычисление статистического веса состояния. Методы статистической физики во многих случаях позволяют провести такой расчет, исходя из параметров некоторого конкретного состояния. Тем самым становится возможным определить энтропию в этом состоянии без проведения калориметрических измерений в широком диапазоне температур.

В случае макроскопической системы все состояния, заметно отличающиеся от равновесного, имеют ничтожную вероятность.

Вероятность скопления, например, сотни молекул в одной половине сосуда составляет $(1/2)^{100} \approx 10^{-30}$. Если характерный размер сосуда порядка 1 см, молекула переходит из одной половины в другую примерно каждые 10^{-5} с (принимая скорость молекул равной 1 км/с). Каждые 10^{-7} с «состояние» системы меняется — какая-нибудь молекула переходит из одной половины сосуда в другую, число молекул в левой (и правой) половине сосуда меняется.

В секунду мы можем наблюдать 10^7 состояний, но только одно из 10^{30} состояний отвечает скоплению молекул в одной половине сосуда. Значит, такое событие будет происходить один раз в 10^{23} с, один раз в $3 \cdot 10^{15}$ лет. Напомним, что время жизни нашей Вселенной оценивается «всего лишь» в $2 \cdot 10^{10}$ лет. То есть такое событие можно считать невероятным. Понятно, что уже совершенно невероятно скопление в одной половине сосуда, например, моля газа.

Если все же система по каким-то причинам находится в таком «невероятном» состоянии, она в подавляющем большинстве случаев будет эволюционировать к состоянию с максимальным статистическим весом, а следовательно, с максимальной энтропией.

Именно таким путем, отталкиваясь от соотношения вероятностей, мы приходим ко второму началу термодинамики в статистической физике.

Рассмотрим важный частный случай. Пусть изолированная система состоит из двух подсистем (1 и 2), разделенных жесткой неподвижной перегородкой, через которую подсистемы могут обмениваться энергией (теплом). Поскольку при фиксированном распределении энергии между подсистемами любое возможное микросостояние одной из них совместимо с любым возможным микросостоянием другой, статистический вес системы в целом равен произведению статистических весов подсистем — $G = G_1 G_2$. Соответственно, энтропия системы равна сумме энтропий подсистем — $S = S_1 + S_2$. Согласно второму началу термодинамики

система может эволюционировать только в сторону возрастания статистического веса и энтропии, т. е.

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_1}{dt} + \frac{dS_2}{dt} = \frac{dS_1}{dU_1} \frac{dU_1}{dt} + \frac{dS_2}{dU_2} \frac{dU_2}{dt} \geq 0.$$

С учетом очевидного соотношения $dU_2 = -dU_1$ получаем

$$dS = \left[\left(\frac{dS}{dU} \right)_1 - \left(\frac{dS}{dU} \right)_2 \right] dU_1 \geq 0.$$

Если значения производных равны, энтропия не будет меняться со временем. Если же энергообмен происходит, то в случае, когда $(dS/dU)_1 > (dS/dU)_2$, должно быть $dU_1 > 0$, т. е. энергия должна переходить от подсистемы 2 к подсистеме 1. Принимая $dS/dU = 1/T$, получаем известное из феноменологической термодинамики условие перетекания тепла от 2 к 1: $T_1 < T_2$.

Вспоминая постановку анализируемой задачи, получаем соотношение, являющееся *определением* температуры в статистической физике:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V,$$

что, конечно, эквивалентно первому из соотношений (2.37).

Расчет флуктуаций. Большие самопроизвольные отклонения от равновесия для макроскопических тел, когда $N \approx 10^{23}$ и больше, практически невозможны. Но небольшие отклонения не только вероятны, они вполне наблюдаемы, в действительности они происходят непрерывно. Вероятность того, что в одной половине сосуда молекул идеального газа будет, например, на 1 % больше, чем в другой, можно определить прямым расчетом не только для сотни молекул, но и для моля газа. Соотношение Больцмана дает больше: оно позволяет вычислить вероятности тех или иных отклонений системы от равновесного состояния, оценить флуктуации различных параметров для самых разнообразных систем.

Выделим внутри большого сосуда некоторый малый объем v (рис. 4.11) и постараемся разобраться, какова вероятность тех или иных отклонений параметров газа внутри объема v от равновесных значений. Будем рассматривать так называемые *равновесные флуктуации*: внутри объема v существует равновесие, однако параметры состояния не такие, как в большом объеме V , внутри которого равновесие тоже существует.

Вероятность того или иного отклонения параметров газа, заполняющего объем v , от их значения в «основном» объеме V определяется суммарной энтропией полной системы, т. е. всего вещества в объеме $v + V$. Если $v \ll V$, значения параметров

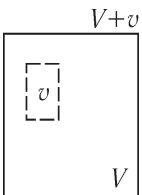


Рис. 4.11

в термостате V ничтожно мало отличаются от их значений до возникновения флуктуации, когда равновесие существовало во всем объеме $V + v$.

В то же время объем v не должен быть слишком мал, в нем должно находиться достаточно большое число молекул, чтобы его тоже можно было считать макроскопической системой; тогда и в объеме v отклонения параметров от равновесных значений не должны быть слишком большими. В таких предположениях рассмотрим несколько примеров.

Флуктуации числа молекул. Рассмотрим изотермические флуктуации числа молекул в малом объеме. Число молекул в объеме v обозначим через n , а в объеме V — через N . В равновесии $n = n_0$, $N = N_0$. Между объемами v и V существует динамическое равновесие, молекулы непрерывно переходят туда и обратно. Поэтому в какой-то конкретный момент времени число молекул в этих объемах может отличаться от равновесного значения на некоторые величины δn и δN . Очевидны соотношения

$$\frac{v}{n_0} = \frac{V}{N_0}, \quad \delta n = n - n_0 = -\delta N \equiv -(N - N_0). \quad (4.39)$$

Запишем энтропию системы в виде

$$S = k_B n \ln \frac{v}{n} + k_B N \ln \frac{V}{N} + f(T). \quad (4.40)$$

В окрестности равновесного значения S_0 энтропию как функцию n и N (v и V считаем постоянными) можно представить в виде ряда:

$$S = S_0 + \frac{\partial S}{\partial n} \delta n + \frac{\partial S}{\partial N} \delta N + \frac{\partial^2 S}{\partial n^2} \frac{(\delta n)^2}{2} + \\ + \frac{\partial^2 S}{\partial n \partial N} \delta n \delta N + \frac{\partial^2 S}{\partial N^2} \frac{(\delta N)^2}{2} + \dots \quad (4.41)$$

В равновесии энтропия максимальна, ее первые производные равны нулю. Поэтому рассмотрим сразу квадратичные члены. Перекрестная производная равна нулю, и в результате, используя (4.39), получаем

$$\delta S = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial n^2} \right) (\delta n)^2 + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial N^2} \right) (\delta N)^2 \right] = -\frac{k_B}{2} \left(\frac{1}{n_0} + \frac{1}{N_0} \right) (\delta n)^2.$$

С учетом условия $n \ll N$ приходим к соотношению

$$\frac{\delta S}{k_B} = -\frac{(\delta n)^2}{2n_0}.$$

В соответствии с формулой Больцмана $S/k_B = \ln w$, следовательно, $(S_1 - S_2)/k_B = \ln(w_1/w_2)$. Таким образом, для отноше-

ния вероятности состояния, в котором число молекул в объеме v отличается от равновесного на некоторую величину δn , к вероятности равновесного состояния, получаем

$$\frac{w(n_0 + \delta n)}{w(n_0)} = e^{-(\delta n)^2/(2n_0)}. \quad (4.42)$$

Если в качестве аргумента выбрать не число молекул, а само отклонение их числа от равновесного значения, полученное выражение принимает вид

$$\frac{w(\delta n)}{w(0)} = e^{-(\delta n)^2/(2n_0)}. \quad (4.43)$$

Термодинамический расчет флуктуаций. В первом примере мы воспользовались готовой формулой для энтропии идеального газа. Расчет изменения энтропии через приведенное тепло позволяет анализировать флуктуации для произвольного вещества.

Рассмотрим, как внутри объема v может флуктуировать температура. При постоянном объеме для изменения температуры вещества внутри объема v на некоторую величину δT к нему надо подвести тепло, равное $\delta Q = c_v \delta T$. Здесь c_v — теплоемкость того количества вещества, температура которого отклонилась от равновесного значения. В замкнутой системе это тепло поступает от термостата (от вещества в объеме V). При этом температура термостата T_0 практически не меняется, а изменение его энтропии равно $\delta S_V = -c_v \delta T / T_0$.

Изменение энтропии флуктуации надо считать немного точнее:

$$\delta S_V = \int_{T_0}^{T_0 + \delta T} \frac{c_v}{T} dT = c_v \ln \frac{T_0 + \delta T}{T_0} \approx c_v \left[\frac{\delta T}{T_0} - \frac{(\delta T)^2}{2T_0^2} \right].$$

Для суммарного изменения энтропии системы получаем

$$\delta S = \delta S_V + \delta S_V = -\frac{c_v}{2} \left[\frac{(\delta T)^2}{T_0} \right]^2.$$

Таким образом, вероятность отклонения δT температуры от среднего значения T_0 описывается следующей формулой:

$$\frac{w(T_0 + \delta T)}{w(T_0)} = \frac{w(\delta T)}{w(0)} = e^{-c_v (\delta T)^2 / k_B T_0^2}. \quad (4.44)$$

Здесь в первом случае аргументом является температура, а во втором — отклонение ее от среднего значения.

Распределение Гаусса. Распределения вида (4.42), (4.44) — частные случаи *нормального распределения* или *распределения Гаусса*. Плотность вероятности для распределения Гаусса в так

называемом нормализованном виде имеет вид

$$\varphi(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\xi^2/2}. \quad (4.45)$$

Если рассматривается некоторая случайная величина x , то по определению $\xi = \Delta x / \sigma_x = (x - \langle x \rangle) / \sigma_x$. В полученных нами распределениях для числа частиц и для температуры в малой части большого объема при сопоставлении с (4.45) в качестве аргумента x можно рассматривать различные величины. Они ясны из табл. 4.1, где c_v , как и выше, — теплоемкость вещества в объеме v , а c_1 — та же теплоемкость в расчете на одну молекулу.

Таблица 4.1

Формула	Аргумент x	Среднее $\langle x \rangle$	Дисперсия D_x	Абсолютная флуктуация σ_x	Относительная флуктуация ε_x
(4.42)	n	n_0	n_0	$\sqrt{n_0}$	$1/\sqrt{n_0}$
(4.42)	δn	0	n_0	$\sqrt{n_0}$	$1/\sqrt{n_0}$
(4.44)	T	T_0	$\frac{k_B T_0^2}{c_v}$	$T_0 \sqrt{\frac{k_B}{c_v}}$	$\sqrt{\frac{k_B}{c_v}} = \sqrt{\frac{k_B}{c_1 n}}$
(4.44)	δT	0	$\frac{k_B T_0^2}{c_v}$	$T_0 \sqrt{\frac{k_B}{c_v}}$	$\sqrt{\frac{k_B}{c_v}} = \sqrt{\frac{k_B}{c_1 n}}$
(4.44)	$\frac{\delta T}{T_0}$	0	$\frac{k_B}{c_v}$	$\sqrt{\frac{k_B}{c_v}}$	$\sqrt{\frac{k_B}{c_v}} = \sqrt{\frac{k_B}{c_1 n}}$

Обратим внимание на последний столбец. Относительные среднеквадратичные флуктуации или равны $n^{-1/2}$, или близки к этой величине (действительно, обычно $(c_1/k_B)^{1/2} \approx 1,2-1,8$).

Напомним, что величины $n^{1/2}$ и $n^{-1/2}$ уже неоднократно упоминались нами в качестве универсальных оценок соответственно абсолютной и относительной флуктуаций. Теперь мы можем уточнить смысл этих оценок. Отклонение от среднего, равное σ , и относительное отклонение, равное ε , соответствуют значению $\xi = 1$. Вероятность такого значения в $e^{1/2} \approx 1,65$ раза меньше, чем вероятность среднего значения: $w(1) = w(0)e^{-1/2} \approx 0,6w(0)$. Вероятность значения, отвечающего 2σ , или 2ε , или $\xi = 2$, меньше уже в $e \approx 2,7$ раза и т. д. Говоря более строго, так относятся плотности вероятности, например $\varphi(1) = \varphi(0)e^{-1/2}$. Можно сказать иначе: вероятность того, что значение случайной величины лежит в некотором малом диапазоне вблизи $\xi = 1$ в 1,65 раза меньше, чем вероятность того, что оно лежит в равном диапазоне вблизи $\xi = 0$.

Во многих случаях, однако, более интересна другая характеристика распределения, а именно, какова вероятность того, что

отклонение от среднего превышает некоторую величину ξ_M :

$$\begin{aligned}\Psi(\xi_N) &= w(|\xi| > \xi_M) = \\ &= \int_{-\infty}^{-\xi_M} \varphi(\xi) d\xi + \int_{+\xi_M}^{+\infty} \varphi(\xi) d\xi = 1 - \int_{-\xi_M}^{+\xi_M} \varphi(\xi) d\xi.\end{aligned}$$

Интеграл от распределения Гаусса в конечных пределах не берется, но он широко представлен в справочных таблицах. Для трех характерных значений ξ_M данные представлены в табл. 4.2.

Таблица 4.2

ξ_M	$\varphi(\xi_M)/\varphi(0)$	$\Psi(\xi_M)$
1	0,6	0,32
3	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$
10	$2 \cdot 10^{-22}$	$1,5 \cdot 10^{-23}$

Распределение Гаусса для некоторой случайной величины a полностью определяется двумя параметрами — величиной среднего $\langle a \rangle$ и дисперсией D_a (или среднеквадратичной флуктуацией σ_a , или ε_a). Поэтому очень важен расчет именно среднеквадратичных флуктуаций, и мы приведем еще один способ такого расчета.

Энергетический расчет флуктуаций. Кинетическая энергия поступательного движения молекулы равна $3k_B T/2$ (см. § 2.1). В силу равноправности различных направлений на одну степень свободы, например, на движение по оси x , приходится энергия $k_B T/2$. Это частный случай закона, справедливого для всех классических (т. е. не квантовых) объектов, так называемого *закона равнораспределения*: на любую степень свободы движения приходится кинетическая энергия, равная $k_B T/2$. Несколько подробнее этим вопросом мы займемся в следующем параграфе, а сейчас для нас важно следующее.

Изменения параметра, флуктуации которого нас интересуют, во многих случаях можно рассматривать как некоторую дополнительную степень свободы в системе, и приходящаяся на нее кинетическая энергия также должна составлять $k_B T/2$.

Рассмотрим пример. Газ, находящийся в малом сосуде объема V_0 , отделен от термостата поршнем (рис. 4.12).

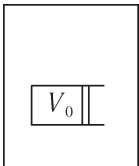


Рис. 4.12

С точки зрения термодинамики поршень должен быть неподвижным и находиться в некотором положении равновесия. Однако в действительности он будет непрерывно чуть-чуть смещаться от положения равновесия.

Рассмотрим взаимодействие молекул газа с поршнем. Ограничимся одной координатой, и под скоростью молекулы и поршня будем подразумевать соответствующую составляющую.

При упругом соударении молекулы массы m с поршнем массы M выполняются законы сохранения импульса и энергии:

$$m(v_1 - v) = M(u - u_1); \quad m(v_1^2 - v^2) = M(u^2 - u_1^2).$$

Здесь v и u — скорости соответственно молекулы и поршня до соударения, а v_1 и u_1 — после соударения.

Решая систему относительно v_1 , получаем

$$v_1 = \frac{2Mu - (M - m)v}{M + m}.$$

В равновесии средние величины не должны меняться, т. е.

$$\langle v_1^2 \rangle = \frac{4M^2 \langle u^2 \rangle - 4M(M - m) \langle uv \rangle + (M - m)^2 \langle v^2 \rangle}{(M + m)^2} = \langle v^2 \rangle.$$

Так как v и u статистически независимы, а $\langle u \rangle = 0$, по правилу умножения вероятностей $\langle vu \rangle = \langle v \rangle \langle u \rangle = 0$. Тогда из предыдущего соотношения получаем $M \langle u^2 \rangle / 2 = m \langle v^2 \rangle / 2$, т. е. действительно, средняя кинетическая энергия поршня также равна $k_B T / 2$.

При малом смещении поршня давление в большом сосуде практически не изменится, а изменение давления в малом сосуде составит величину $\delta P = (\partial P / \partial V) \delta V_0$. В результате поршнем будет запасена потенциальная энергия $U = -(\partial P / \partial V) (\delta V_0)^2 / 2$.

Как известно, для гармонического осциллятора средняя потенциальная энергия равна средней кинетической, значит, она тоже будет составлять $k_B T / 2$. Таким образом, мы получаем

$$\langle (\delta V_0)^2 \rangle = -k_B T \frac{\partial V}{\partial P}.$$

Какая именно производная должна стоять в этой формуле, определяется условиями, при которых происходят флуктуации. Если температуру газа в малом объеме V_0 можно считать постоянной, т. е. происходят изотермические флуктуации, то

$$\langle (\delta V_0)^2 \rangle_T = -k_B T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (4.46)$$

Если же, к примеру, теплообмен отсутствует, т. е. происходят так называемые адиабатические флуктуации, в формуле должна стоять производная $(\partial V / \partial P)_{\text{ад}}$. В частности, для идеального газа получаем, что $\langle (\delta V_0)^2 \rangle_{\text{ад}} = -k_B T (1/\gamma) (\partial V / \partial P)_T$.

Масштабы флуктуаций. Обратимся к табл. 4.2. Экспоненциальное распределение флуктуаций приводит к тому, что с ро-

стом ξ вероятность соответствующего отклонения от равновесия падает очень быстро.

Таким образом величина σ определяет масштаб происходящих в системе флуктуаций.

Рассмотрим для примера газ при нормальных условиях. Выделим кубик с ребром в треть микрометра. Примерно этой величине равна длина свободного пробега молекулы. А значит, это минимальный объем ($v \approx 3,7 \cdot 10^{-21} \text{ м}^3$), рассматривая который, мы можем считать газ сплошной средой, т. е. в некотором смысле макроскопическим объектом. В таком объеме в среднем содержится около миллиона ($n = 10^6$) молекул, и среднеквадратичные отклонения равны соответственно $\sigma_n = 10^3$, $\varepsilon_n = 10^{-3}$.

Отклонения, равные σ , встречаются нередко. Если бы удавалось время от времени точно пересчитывать молекулы в нашем объеме, только в 68 % случаев их число оказывалось бы в пределах $n \pm \sigma$. То есть в 32 % «измерений» отклонения превысили бы σ , мы насчитали бы меньше 999 000 или больше 1 001 000 молекул. Число случаев, когда отклонение достигает 3σ и более, составляет всего около четверти процента — такие отклонения встречаются, но нечасто.

А вот уже отклонения, превышающие 10σ , практически невероятны. Надо провести около 10^{23} измерений, чтобы можно было ожидать, что в одном из них число молекул в объеме v будет отличаться от миллиона на десять тысяч, т. е. на 1 %. В секунду границы выделенного нами объема v пересекает около 10^9 молекул, миллиард раз в секунду меняется число молекул в этом объеме. Значит, случаи, когда число молекул отличается от среднего более, чем на 0,1 %, встречаются в среднем один раз в 3 миллиона лет(!).

Подчеркнем, что мы выбрали объект с очень малым для «макротела» числом молекул, в таком случае относительные флуктуации еще сравнительно велики. Если же количество вещества превышает моль, т. е. $n > 10^{24}$, а $\varepsilon < 10^{-12}$, то даже изредка отклонения от средних не превышают миллиардных долей процента.

Таким образом, можно сказать, что знание среднеквадратичных флуктуаций дает достаточно полное представление о возможных отклонениях в поведении системы от однозначных динамических законов термодинамики. Отклонения порядка σ встречаются достаточно часто, втрое большие встречаются только изредка; отклонения же, превышающие σ хотя бы на порядок, практически невероятны.

Именно поэтому для макроскопических тел вероятностные закономерности статистической физики фактически становятся однозначными динамическими законами термодинамики.

Тем не менее, в некоторых случаях флуктуации могут существенно влиять и на характер поведения макроскопических систем.

Обратимся к формуле (4.46). Флуктуации объема v , а значит, и флуктуации плотности ρ пропорциональны $(\partial V/\partial P)_T$. В однофазных системах эта производная обычно не имеет особенностей, и флуктуации в макроскопических масштабах пренебрежимо малы. Однако например, при фазовом переходе (см. § 3.2) производная $(\partial P/\partial V)_T = 0$, и обратная величина $(\partial V/\partial P)_T$, а также $(\partial \rho/\partial P)_T$ устремляются к бесконечности. Флуктуации объема, флуктуации плотности становятся аномально большими (конечно, формула (4.46) при этом неприменима). Это обстоятельство объясняет, в частности, сравнительную легкость образования зародышей новой фазы.

Особенно велики флуктуации плотности в критическом состоянии вещества, что можно наблюдать в простом опыте. В пробирку заливают жидкость, обычно эфир, в таком количестве, чтобы для него объем пробирки был как раз равен критическому. Пробирку запаивают и начинают нагревать. Как эфир, так и его пары прозрачны для видимого света.

Вначале, пока температура ниже критической, отчетливо виден мениск, разделяющий жидкость и газ (рис. 4.13 а).

При достижении критического состояния возникает явление *критической опалесценции*. Так называется помутнение вещества, прозрачного и в жидкой, и, конечно, в газовой фазе (рис. 4.13 б). Большие флуктуации плотности приводят к соответственным флуктуациям показателя преломления, и среда начинает сильно рассеивать свет. Уже при небольшом превышении температурой критического значения пробирка вновь «просветляется» (рис. 4.13 в) — интенсивность флуктуаций уменьшается, среда становится прозрачной.

Всё же случаи, когда наличие флуктуаций существенно меняет макроскопические свойства вещества — скорее исключение. Однако в определенных ситуациях играют важную роль и вполне умеренные, далеко не аномальные флуктуации.

Флуктуации в измерительных приборах. В принципе именно флуктуации накладывают предельные ограничения на чувствительность измерительных приборов. В механических измерительных системах чувствительность практически не достигает уровня, когда надо учитывать флуктуации. Формально можно рассчитать предел, который накладывают флуктуации на точность взвешивания. Однако создать, например, рычажные или

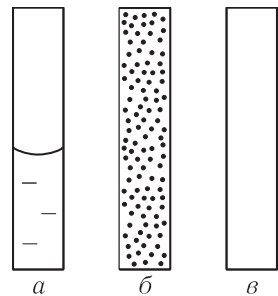


Рис. 4.13

пружинные весы традиционной конструкции столь миниатюрные, чтобы флуктуации оказались ощутимыми, нереально.

То же можно сказать и о других приборах, имеющих на выходе механическое устройство, будь это манометр, термометр или стрелочный гальванометр.

Опыты Капплера. Один из наиболее чувствительных электроизмерительных приборов — зеркальный гальванометр (рис. 4.14 а).

На упругой нити подвешивают рамку, размещают ее в магнитном поле. При протекании по рамке тока она поворачивается.

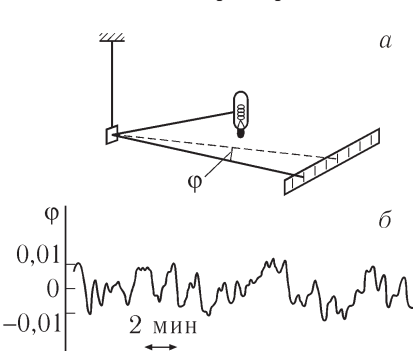


Рис. 4.14

Равновесный угол поворота определяется равенством момента сил, возникающего из-за взаимодействия тока с магнитным полем, и возвращающего момента упругих сил $M = -K\varphi$, где коэффициент пропорциональности между углом закручивания нити φ и моментом — модуль кручения K .

На рамке укрепляют зеркальце, и перемещение зайчика по достаточно удаленной шкале

позволяет зафиксировать весьма малые углы поворота рамки. С помощью такого гальванометра удастся измерять токи до 10^{-12} А (заметим, что чувствительность приборов современных конструкций позволяет измерять токи порядка 10^{-15} А). Тем не менее, даже в столь чувствительном приборе тепловые флуктуации практически не видны.

Капплер использовал этот принцип в специально поставленных опытах. Ему удалось подвесить очень легкое зеркальце на нити с очень малым модулем кручения $K = 2,7 \cdot 10^{-16}$ Н·м/рад. На рис. 4.14 б воспроизведены результаты одного из его опытов по наблюдению за положением зайчика. Мы видим, что зеркальце не находится в неподвижности в положении равновесия, угол поворота и положение зайчика непрерывно испытывают некоторые флуктуации. Средняя энергия этих флуктуаций должна быть равна $k_B T/2$. Действительно, Капплер получил среднеквадратичное отклонение зеркальца от положения равновесия $\sigma(\varphi) = (\langle \varphi^2 \rangle)^{1/2} = 3,83 \cdot 10^{-3}$ рад, что как раз соответствует средней энергии $K \langle \varphi^2 \rangle / 2 = 2 \cdot 10^{-21}$ Дж, т. е. величине $k_B T/2$ для комнатной температуры.

Обратим внимание на то, что в согласии с распределением Гаусса отклонения чаще всего не превышают величины σ , лишь

изредка приближаются к 3σ и никогда заметно не превышают этой величины.

Шумы в электрических цепях. Заметную роль играют флуктуации в радиотехнических измерениях. Используя усилители, можно практически любой сигнал, поступивший в радиоизмерительные устройства, сделать достаточно большим. Однако одновременно усиливаются и флуктуационные токи, напряжения, возникающие в первичной цепи, или, как их обычно в таких случаях называют, *электрические шумы*. В основном это шумы двух типов — *тепловой* и *дробовой*.

Тепловой шум. Свободные электроны в проводнике во многом ведут себя подобно идеальному газу. В результате возможны флуктуации плотности заряда, приводящие к возникновению флуктуирующих разностей потенциалов. Если такие спонтанные разности потенциалов превышают величину напряжения, служащего полезным сигналом, или как в таких случаях принято говорить, если отношение сигнал/шум мало, сигнал «тонет в шумах». Его невозможно обнаружить или, в лучшем случае, он принимается с большими искажениями.

Итак, флуктуационные колебания плотности заряда приводят к возникновению электромагнитного поля. Для расчета мощности теплового шума рассмотрим участок проводника некоторой произвольной длины l . Переменное поле существует в виде электромагнитных волн. Представим себе, что нам удалось изолировать этот участок. Тогда шумовые волны должны быть стоячими, так как в равновесии не должно быть направленного потока энергии.

Стоячие волны могут образовываться при выполнении условия $l = n\lambda/2$, где n — целое число. Нетрудно подсчитать, что разность двух соседних частот $\delta\nu = c/(2l)$ (c — скорость света). Поэтому на диапазон частот $\Delta\nu$, с учетом наличия двух взаимно перпендикулярных поляризаций приходится число стоячих волн, равное

$$\Delta n = \frac{4l}{c} \Delta\nu.$$

На каждую стоячую волну, как и на любой осциллятор, приходится суммарная электрическая и магнитная энергия $k_B T$. Всего в диапазоне частот $\Delta\nu$ энергия тепловых флуктуаций, тепловых шумов, равна

$$\Delta E = \frac{4l}{c} k_B T \cdot \Delta\nu.$$

С другой стороны, стоячую волну можно представить в виде двух бегущих встречных волн. Уносимая ими энергия в равновесии должна восполняться притоком энергии из соседних частей цепи, и на сопротивлении проводника r выделяется мощность

$\langle u_{\text{ш}}^2 \rangle / 2r$, где $\langle u_{\text{ш}}^2 \rangle$ — средний квадрат шумового напряжения. Но эта мощность равна $\Delta E / (l/c)$, и мы получаем для теплового шума формулу Найквиста

$$\langle u_{\text{ш}}^2 \rangle = 4k_{\text{Б}} T r \cdot \Delta \nu. \quad (4.47)$$

Напряжение, возникающее на сопротивлении r , как мы видим не зависит от длины l выбранного для расчета участка цепи. Не должно оно зависеть и от того, в какую цепь включено наше сопротивление. Поэтому формула (4.47) является универсальным выражением для среднего квадрата шумового напряжения, связанного с тепловыми флуктуациями плотности заряда на сопротивлении r .

Если измеряемой величиной служит не напряжение, а ток, тепловой шум записывается в форме

$$\langle i_{\text{ш}}^2 \rangle = \frac{4k_{\text{Б}} T}{r} \cdot \Delta \nu. \quad (4.48)$$

Этот типично флуктуационный шум, возникающий в первичной цепи приемно-измерительной системы, затем усиливается так же, как полезный сигнал.

Величина шума определяет величину минимально обнаружимого сигнала — чувствительность приемной системы. Минимально обнаружимым принято считать сигнал, создающий в первичной цепи напряжение, равное $\langle u_{\text{ш}}^2 \rangle^{1/2}$. Формула Найквиста показывает, что шум зависит от трех параметров, от трех характеристик приемной системы — сопротивления входной цепи r , температуры детектора T и используемой ширины полосы усилительного тракта $\Delta \nu$, и подсказывает три способа повышения чувствительности. Все они используются в различных приемных системах, и все они имеют свои ограничения. Рассмотрим их последовательно.

1. Сопротивление входной цепи. Сигнал в первичную цепь попадает с некоторого непосредственного приемника, называемого часто детектором («обнаружителем»). В радио- или телевизионном приемнике это антенна, в приемнике сигналов оптического диапазона — фотоприемник (фотодетектор).

Сигнал, принимаемый детектором, распределяется между ним и входным каскадом усиливающего тракта пропорционально их сопротивлениям. Поэтому уменьшение входного сопротивления цепи, позволяющее повысить чувствительность системы, ограничено тем условием, что его нельзя делать меньше сопротивления детектора. Иначе во входную цепь усиливающего тракта попадет лишь малая часть входного сигнала. В то же время уменьшение сопротивления детектора, как правило, связано с уменьшением его размеров, а это в свою очередь ведет к уменьшению попадающего на детектор сигнала.

2. Температура. Из формулы Найквиста видно, что шумовое напряжение пропорционально $T^{1/2}$. Об этом мы уже упоминали в § 3.5: чувствительность может быть повышена снижением температуры детектора. Этот способ широко применяется для повышения чувствительности приемных систем.

3. Ширина полосы. Полоса пропускания $\Delta\nu$ связана соотношением неопределенностей с характерным временем срабатывания системы τ , а именно $\Delta\nu \cdot \tau \approx 1$. Если полоса чувствительности детектора или полоса усиления следующего тракта меньше величины $1/\tau$, приемная система не отреагирует на изменения сигнала, происходящие за время, меньшее, чем τ . Например, для передачи телефонного разговора необходима полоса не менее 1–2 кГц, для качественного воспроизведения музыки — примерно 15 кГц и так далее. Если полоса меньше необходимой, сигнал будет воспроизводиться с большими искажениями.

Тем не менее в некоторых случаях удастся для повышения чувствительности применять сужение полосы приемной системы. Это возможно, в частности, если не требуется воспроизведение сигнала в реальном масштабе времени. Приведем один пример.

Один кадр телевизионного изображения содержит до сотни тысяч «точек», а время его трансляции меньше $1/20$ секунды. Сигнал изменяется более миллиона раз в секунду. Из соотношения неопределенностей следует, что необходимая для передачи телевизионного изображения полоса частот превышает 1 МГц. Так, в нашей стране действует стандарт, согласно которому на один телевизионный канал отводится полоса 8 МГц.

При передаче же на Землю телевизионного изображения поверхности Марса один кадр транслировался несколько минут. Необходимая полоса частот тем самым уменьшалась в десятки тысяч раз, и отношение сигнал/шум только благодаря этому повышалось в сотни раз. Лишь при использовании такой «медлительной» методики удавалось получить вполне качественные изображения.

Дробовой шум. Часто внешний сигнал не вызывает, а лишь изменяет некоторый ток I , уже протекающий в первичной цепи приемной системы. Например, напряжение, подаваемое на сетку триода, изменяет величину анодного тока, и информацию несут именно эти изменения. Из-за дискретности электрического заряда ток I сам испытывает флуктуации. В § 4.1 мы уже проводили оценку таких флуктуаций.

За характерное время $\tau = 1/\Delta\nu$ через первичную цепь протекает заряд $I\tau$, т. е. проходит число электронов, равное $N = I\tau/e$ (e — заряд электрона). Дисперсию этой величины можно оценить как $\langle \delta N \rangle^2 \approx N$, и тогда для шумового тока получаем $\langle i_{\text{ш}}^2 \rangle \approx e^2 \langle \delta N \rangle^2 / \tau^2 = eI/\tau = eI\Delta\nu$.

Более подробный расчет приводит к *формуле Шоттки* (по имени немецкого физика В. Шоттки (1886–1976)):

$$\langle i_{\text{ш}}^2 \rangle = 2eI\Delta\nu. \quad (4.49)$$

Заметим, что в полупроводниковых приборах имеется дополнительный источник шума. В металле число носителей заряда (свободных электронов) фиксировано. В полупроводнике же среднее число носителей поддерживается в результате действия механизма динамического равновесия. Носители заряда, а в полупроводнике это могут быть как электроны, так и «дырки» (см. гл. 9), непрерывно рождаются (генерируются) и рекомбинируют. Возникает дополнительный, так называемый *генерационно-рекомбинационный шум*, и в результате величина $\langle i_{\text{ш}}^2 \rangle$ возрастает вдвое.

О гипотезе «тепловой смерти Вселенной». Вселенная, по-видимому, объект макроскопический, поэтому можно предположить, что к ней применимы законы термодинамики. С другой стороны — это система изолированная, так как ей просто не с чем взаимодействовать. Исходя из этого, Клаузиус пришел к выводу, что в конце концов повсюду должны установиться одинаковые условия — химический состав вещества, температура, давление. Всякие макроскопические процессы прекратятся. Такой исход событий он назвал «тепловой смертью Вселенной».

Представления о наличии флуктуаций снимают эту проблему. В рамках дойнштейновских представлений о строении Вселенной наиболее последовательное решение дает *флуктуационная гипотеза* Больцмана. Если Вселенная бесконечна в пространстве, то имеется конечная, пусть весьма малая, вероятность сколь угодно обширной, но все же пространственно ограниченной, и сколь угодно энергичной флуктуации. Если к тому же Вселенная «живет» бесконечное время, то, хотя в целом она уже давно достигла равновесного состояния, время от времени ничтожная вероятность гигантской флуктуации осуществляется. И нам просто «повезло» родиться в тот промежуток времени, когда в объеме, содержащем около 10^{79} элементарных частиц, параметры заметно отличаются от средних по Вселенной. Впрочем, если бы не было такой флуктуации, не было бы не только нас, но и звезд, планет, галактик.

Таким образом, неверно утверждение Клаузиуса о стремлении энтропии Вселенной к максимуму. Она уже достигла состояния с максимальной энтропией, но в ходе флуктуаций отклоняется от него.

Отметим еще, что второе начало получено в предположении аддитивности таких термодинамических параметров, как энтропия, энергия. Но в космических масштабах важнейшую роль играет гравитация. Неаддитивность гравитационной энергии ста-

вит под сомнение применение второго начала термодинамики ко всей Вселенной, как к бесконечной во времени и пространстве, однородной в больших масштабах и стационарной «ньютоновской» Вселенной, так и к конечной в пространстве и времени Вселенной Общей теории относительности.

4.7. Основы теории теплоемкости

Мы уже неоднократно использовали полученное на основе газикинетических представлений соотношение, согласно которому на одну степень свободы поступательного движения молекулы приходится энергия, равная $k_B T/2$. В предыдущем параграфе мы показали, что и на тепловое движение макроскопического тела приходится такая же энергия, и обобщили это положение на другие степени свободы — крутильные колебания и даже на электромагнитные волны. Рассмотрим этот вопрос несколько подробнее.

Закон равномерного распределения. *Поступательное движение.* Вернемся к рис. 4.12. Если по разные стороны поршня находятся разные газы, средние энергии молекул каждого из них должны быть равны энергии теплового движения поршня. То же можно сказать о случае, когда в сосуде находится смесь газов. Значит, средние энергии различных молекул должны быть равны между собой, как и следует из условия теплового равновесия.

Поршень состоит из каких-то молекул, и его импульс в каждый момент времени — сумма импульсов молекул: $Mu = \sum m_i v_i$. Средний квадрат импульса поршня равен $\langle (Mu)^2 \rangle = \langle (\sum m_i v_i)^2 \rangle = \langle \sum m_i m_j v_i v_j \rangle$. Скорости теплового движения различных молекул нескоррелированы и поэтому $\langle v_i v_j \rangle = 0$, если $i \neq j$. В сумме остаются только члены с $i = j$. Таким образом $M^2 \langle u^2 \rangle = M k_B T = N m^2 \langle v^2 \rangle$. Но $Nm = M$, и значит $m \langle v^2 \rangle = k_B T$: средняя кинетическая энергия молекул поршня тоже равна $k_B T/2$.

Колебания. Пусть по одну сторону от поршня вакуум, а поршень удерживается в положении равновесия пружиной. Тогда тепловое движение поршня — это колебания, вызванные ударами молекул. Период колебания поршня, конечно, гораздо больше времени соударения с молекулой, воздействие пружины на поршень за время взаимодействия можно не учитывать, и все соотношения для соударения остаются в силе. Средняя кинетическая энергия поршня на пружине также получится равной $k_B T/2$.

Более подробный расчет показывает, что в действительности этот результат не зависит от соотношения между характерными временами, в среднем передача энергии из поступательного движения в колебания будет такой же и при соударениях молекул

между собой. Это означает, что и кинетическая энергия внутримолекулярных колебаний также должна быть равной $k_B T/2$. Полная энергия колебаний, однако, вдвое больше, так как надо еще учесть потенциальную энергию, в среднем равную кинетической энергии колебаний.

Вращательное движение. Пусть тело состоит из хаотически движущихся, но связанных между собой молекул. Очевидно, движение молекул может быть только колебательным, и связанная с ним кинетическая энергия в среднем равна $k_B T/2$. Рассмотрим момент импульса тела относительно некоторой оси. Под скоростью v мы теперь будем понимать составляющую, перпендикулярную оси и радиусу-вектору, проведенному от оси к месту расположения молекулы.

Момент импульса тела относительно выбранной оси $L = I\Omega$, где Ω — угловая скорость вращения вокруг этой оси, а $I = \sum m r_i^2$ — соответствующий момент инерции (r_i — расстояние от оси до i -й молекулы). Для среднего квадрата момента импульса получаем

$$\begin{aligned}\langle L^2 \rangle &= \langle (I\Omega)^2 \rangle = \left\langle \left(\sum m_i r_i v_i \right)^2 \right\rangle = \sum m_i r_i^2 \langle m_i v_i^2 \rangle = \\ &= I \langle m v^2 \rangle = I k_B T,\end{aligned}$$

и для средней кинетической энергии вращательного движения снова имеем $\langle I\Omega^2/2 \rangle = k_B T/2$. Если молекулы не связаны, например, в газовой фазе, такая энергия приходится на каждую степень свободы вращательного движения отдельной молекулы.

Опираясь на закон равнораспределения, мы можем понять закономерности, определяющие теплоемкость различных веществ.

Напомним, что теплоемкостью называется величина $C = \delta Q/dT$ — количество теплоты, которое надо подвести к телу для повышения его температуры на 1 К. В данном параграфе мы будем считать, что рассматриваемое тело не совершает работы (положительной или отрицательной), вся теплота идет на изменение его внутренней энергии, т. е. имеет в виду теплоемкость при постоянном объеме C_V .

Теплоемкость твердых тел. Внутри твердого тела атомы имеют три степени свободы — колебания по трем взаимно перпендикулярным направлениям. Так как на колебательную степень свободы приходится энергия $k_B T$, энергия моля равна $3N_A k_B T = 3RT$, и теплоемкость твердого тела в расчете на моль равна $3R$. Этот так называемый *закон Дюлонга и Пти* (по имени французских физиков П. Дюлонга (1785–1838) и А. Пти (1791–1820)) при комнатных и более высоких температурах хорошо выполняется для громадного большинства твердых тел.

Заметим, что в эксперименте для твердых тел обычно измеряется теплоемкость при постоянном давлении C_P , но из-за

крайне малого коэффициента теплового расширения она почти неотличима от C_V .

Теплоемкости газов. Молекулы одноатомных газов обладают только тремя поступательными степенями свободы, вся их энергия — $3k_B T/2$, и теплоемкость моля — $3R/2$. Для двухатомных газов появляются еще две степени свободы — вращение вокруг двух осей, перпендикулярных друг другу и оси молекулы. Соответственно, теплоемкость двухатомного газа — $5R/2$.

Для многоатомных газов возможны два варианта: линейные молекулы, как и двухатомные, имеют пять степеней свободы и соответственно теплоемкость при постоянном объеме $5R/2$, остальные — шесть, и их теплоемкость равна $3R$.

Броуновское движение. По разным причинам одинаково трудно наблюдать тепловое движение как отдельных молекул, так и макроскопических тел. Это, однако, удастся в промежуточном случае объектов размером порядка 1 мкм.

Первым заметил хаотическое движение взвешенных микро-частиц — пылцы растений — в 1827 г. английский ботаник Р. Броун (1773–1858), по имени которого это движение и названо броуновским.

Масса броуновских частиц обычно составляет около 10^{-13} г, и скорость их теплового движения достигает величины порядка 1 см/с. Это не означает, однако, что за секунду частица сместится на такое расстояние. Траектория броуновской частицы — сложная путаная линия. Если фиксировать положение частицы через какие-то не слишком малые промежутки времени, то получается картина типа приведенной на рис. 4.15. На нем воспроизведены результаты, полученные Перреном (1908 г.) в его классических опытах.

Перрен наблюдал броуновское движение шариков гуммигута диаметром около 1 мкм. Положение центра частицы фиксировалось через каждые 30 с. При этом надо иметь в виду, что каждая «прямая» на рисунке в действительности сама представляет собой ломаную, состоящую из множества звеньев. Мы видим, что частица за 10 мин удалилась от первоначального положения всего на расстояние порядка 10 мкм, и это при средней скорости движения 1 см/с.

Движение броуновских частиц определяется флуктуациями давления, которые при столь малых размерах становятся вполне ощутимыми. Можно сказать иначе: движение этих частиц подчиняется закону равнораспределения; это хаотическое, тепловое движение с энергией порядка $k_B T$.

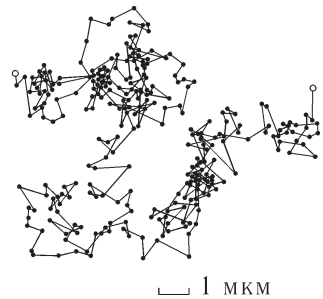


Рис. 4.15

Теорию движения броуновских частиц разработали независимо в 1905–1906 гг. А. Эйнштейн и М. Смолуховский (1872–1917, польский физик). Прежде чем количественно анализировать броуновское движение, рассмотрим простую модель.

Блуждания «абсолютно пьяного человека». Предположим, потерявший ориентировку человек может двигаться только по прямой. Время от времени он делает шаг, но направление очередного шага абсолютно непредсказуемо. Как далеко он уйдет от начального положения за некоторое число шагов?

После первого шага (длину шага примем за единицу) он может с равной вероятностью оказаться в точках с координатами $+1$ и -1 . После двух шагов он в одном случае попадет в точку $+2$, в одном — в точку -2 , и в двух вариантах вернется в исходное положение. После трех шагов возможны 8 вариантов «траектории»: набор конечных пунктов таков: -3 , три раза по -1 , три раза по $+1$ и один $+3$.

Как и следовало ожидать, среднее смещение после любого числа шагов равно нулю. Но средний квадрат смещения, как нетрудно подсчитать, пропорционален числу шагов. Если длина шага равна l , то после N -го шага средний квадрат смещения равен Nl^2 . Если шаги делаются через равные промежутки времени, квадрат смещения пропорционален времени.

Естественно ожидать, что средний квадрат смещения броуновской частицы также линейно растет со временем, ведь ее перемещения вполне аналогичны блужданиям не выбирающего дороги человека.

Смещение броуновской частицы. Воздействие среды (газа, жидкости) на движущееся в ней тело состоит из ударов молекул. Однако если, например, тело движется под действием некоторой силы F_0 , можно выделить регулярную составляющую воздействия среды — силу сопротивления, обычно пропорциональную скорости тела. Тогда регулярное движение тела (на которое могут накладываться хаотические блуждания) определяется уравнением

$$M \frac{d^2 x}{dt^2} = F_0 - \frac{(dx/dt)}{B}. \quad (4.50)$$

Если достаточно долго действует постоянная сила, движение становится равномерным с установившейся скоростью $dx/dt = BF_0$. Коэффициент B называется *подвижностью частицы*. Например, для сферических частиц радиуса r_0 , движущихся в жидкости, вязкость которой равна η , подвижность определяется формулой Стокса $B = 1/(6\pi r_0 \eta)$.

Теперь рассмотрим движение такой частицы под воздействием хаотически меняющейся силы F , как это бывает при броуновском движении. Умножив уравнение движения (4.50), предварительно заменив в нем постоянную силу F_0 хаотической

силой f , на x и используя соотношения $d(x^2)/dt = 2x(dx/dt)$ и $d^2(x^2)/dt^2 = 2x(d^2x/dt^2) + 2(dx/dt)^2$, получим

$$\frac{M}{2} \frac{d^2(x^2)}{dt^2} - M \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 - x f + \frac{1}{2B} \frac{d(x^2)}{dt} = 0.$$

Усредним полученное выражение по времени. Второй член по закону равномерного распределения равен $k_B T$. Третий член обращается в нуль, так как $\langle x \rangle = 0$, $\langle f \rangle = 0$, и они статистически независимы. В силу линейности операций дифференцирования и усреднения их в первом и четвертом членах можно переставить. Тогда получаем

$$\frac{M}{2} \frac{d^2\langle x^2 \rangle}{dt^2} - k_B T + \frac{1}{2B} \frac{d\langle x^2 \rangle}{dt} = 0. \quad (4.51)$$

Если $\langle x^2 \rangle$ пропорционален времени, первый член (4.51) исчезает, и мы получаем формулу Эйнштейна

$$\langle x^2 \rangle = 2k_B T B t. \quad (4.52)$$

При измерениях движения броуновских частиц обычно фиксируется расстояние, пройденное за некоторое время t в плоскости наблюдения. Тогда, конечно,

$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle = 4k_B T B t. \quad (4.53)$$

Подставляя сюда значения $r_0 \approx 0,5 \cdot 10^{-6}$ м, $\eta \approx 10^{-3}$ Па·с, $t \approx 600$ с, получаем $\langle x^2 \rangle^{-1/2} \approx 10^{-5}$ м, что прекрасно согласуется с результатами измерений Перрена. Заметим, что в трехмерном случае, очевидно

$$\langle R^2 \rangle = 6k_B T B t. \quad (4.54)$$

Броуновское движение как диффузия. Рассмотрим поведение броуновских частиц в однородном силовом поле, например, в поле сил тяжести. В стационарном состоянии, когда установится больцмановское распределение концентрации частиц $n = n_0 \exp(-fx/k_B T)$, поток частиц, движущихся по направлению силы со скоростью Bf , должен компенсироваться диффузионным потоком в направлении уменьшения концентрации, т. е. $nBf = -D_{\text{Бр}} dn/dx$, где $D_{\text{Бр}}$ — коэффициент диффузии броуновских частиц. Подставляя сюда выражения для n и dn/dx , получаем соотношение Эйнштейна

$$D_{\text{Бр}} = k_B T B. \quad (4.55)$$

Формула (4.54) теперь принимает вид

$$\langle R^2 \rangle = 6D_{\text{Бр}} t. \quad (4.56)$$

Распространение возмущений. Рассмотрим некоторое видоизменение опыта Перрена. Не будем следить за одной частицей.

Выпустим в некоторую небольшую область одновременно много частиц. Выждем время t , достаточно большое, чтобы величина Dt стала заметно больше размеров области первоначального расположения частиц — тогда эту область можно считать точкой. Средний квадрат удаления для ансамбля частиц должен также определяться формулой (4.54). Мы не случайно опустили индекс у коэффициента D . Ведь те же самые рассуждения можно провести и в случае обычной диффузии.

Используя формулу (1.12), подсчитаем средний квадрат удаления диффундирующей частицы от первоначального положения за время свободного пробега τ . Перепишем ее в виде $N/N_0 = \exp(-x/\lambda)$, и тогда она представляет долю частиц, дошедших до расстояния x , или, иначе говоря, вероятность того, что частица пройдет это расстояние. В соответствии с формулой (4.5) вычислим средний квадрат удаления частицы от первоначального положения за один «шаг», т. е. за время свободного пробега:

$$\langle l_\tau^2 \rangle = \int_0^\infty x^2 e^{-x/\lambda} dx = 2\lambda^2.$$

За N шагов, в соответствии с моделью «абсолютно пьяного человека», наберется расстояние $\langle l_N^2 \rangle = 2N\lambda^2$. При этом пройдет время, равное $t = N\tau = N\lambda/\langle u \rangle$. Отсюда получаем выражение для $\langle l^2 \rangle$:

$$\langle l^2 \rangle = (\langle l^2 \rangle)_T = \langle l_N^2 \rangle = 2\lambda\langle u \rangle t = 6Dt, \quad (4.57)$$

которое, конечно, полностью аналогично формуле (4.56).

Обратим внимание, что это соотношение не означает, что большинство частиц окажется к моменту времени t на расстоянии $\langle 6Dt \rangle^{1/2}$, или что в этой области будет наибольшая концентрация частиц. Из формулы (1.12) можно понять, что больше всего частиц останется вблизи исходной точки. Просто до расстояний порядка l_N к моменту времени τ концентрация частиц уже сравнима с концентрацией вблизи исходной точки (к тому же моменту времени), а дальше она быстро убывает с расстоянием.

Проиллюстрируем смысл формул Эйнштейна еще на одном примере. Предположим, мы соединили торцами горячий и холодный стержни (одномерный случай). Начальное распределение температур изображено на рис. 4.16 жирной линией.

Каким будет профиль температур через некоторое время t ? Точный ответ можно получить только решив уравнение (1.18). Но приближенно картину можно представить на основе соотношения (4.52).

Хотя бы из соображений размерности ясно, что роль «коэффициента диффузии температуры» играет коэффициент температуропроводности χ . Заметное «продвижение температуры» в холодный стержень и «продвижение холода» в горячий будут ограничены расстояниями $(2\chi t)^{1/2}$. Примерный профиль температур через некоторое время после начала процесса изображен на рис. 4.16 штриховыми линиями.

В явлениях вязкости подобную роль играет кинематический коэффициент вязкости ν . Если, к примеру, привести в движение по поверхности пруда плот, то через время t за счет вязкости начнут двигаться слои воды до глубины порядка $(2\nu t)^{1/2}$.

Кстати, напомним, что в газах $D \approx \chi \approx \nu$. В конденсированном состоянии наши оценки остаются справедливыми, но соответствующие коэффициенты могут отличаться на много порядков (см. § 1.3).

Теория теплоемкости и квантовые эффекты. Очень логичная и глубоко обоснованная классическая теория теплоемкости, базирующаяся на законе равнораспределения, в некоторых случаях не выдерживает экспериментальной проверки.

Приведем несколько примеров.

Для большинства твердых тел довольно хорошо выполняется закон Дюлонга и Пти, согласно которому молярная теплоемкость равна $3R$. Но теплоемкость кристаллического углерода гораздо меньше: у графита она примерно равна R , у алмаза — и вовсе $0,75R$.

В металлах свободные электроны во многом ведут себя подобно идеальному газу. Однако вклада в теплоемкость они не дают.

В любой молекуле, состоящей из нескольких (хотя бы двух) атомов, в принципе существуют колебательные степени свободы: атомы могут колебаться относительно друг друга. Но в прямом противоречии с законом равнораспределения вклада в теплоемкость эти степени свободы не вносят.

Теплоемкость всех веществ, особенно это заметно для твердых тел, зависит от температуры, что также явно противоречит закону равнораспределения. Можно привести и другие примеры.

Все эти противоречия классической теории теплоемкости разрешаются в рамках квантовой теории. Основная особенность квантовых представлений с интересующей нас точки зрения — дискретность энергетического спектра микросистем. Энергия ча-

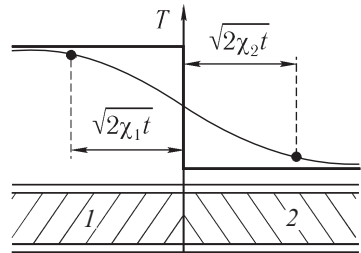


Рис. 4.16

стицы не может принимать произвольное значение, возможны только некоторые избранные, разрешенные ее значения.

Квантовая теория теплоемкости будет подробно рассмотрена в главах 8 и 9. А сейчас мы на некоторых простейших примерах проследим, как дискретность энергетического спектра влияет на теплоемкость.

Двухуровневая система. Электрон в магнитном поле может находиться только в двух энергетических состояниях: его спин может иметь проекцию на направление магнитного поля или $+\hbar/2$, или $-\hbar/2$.

Разность энергий в этих двух состояниях $\varepsilon = \mu\mathbf{B} - (-\mu\mathbf{B}) = 2\mu\mathbf{B}$. Заселенности верхнего уровня N_2 и нижнего N_1 связаны формулой Больцмана

$$N_2 = N_1 e^{-\varepsilon/k_B T}.$$

Учитывая, что полное число частиц $N = N_1 + N_2$, получаем заселенность верхнего уровня

$$N_2 = \frac{N}{1 + e^{\varepsilon/k_B T}}$$

и полную энергию взаимодействия с магнитным полем

$$E = \frac{\varepsilon N}{1 + e^{\varepsilon/k_B T}}. \quad (4.58)$$

При малых температурах ($k_B T \ll \varepsilon$) в знаменателе можно пренебречь единицей, и тогда после дифференцирования по температуре получаем для теплоемкости, *приходящейся на рассматриваемую степень свободы*, следующее выражение

$$c = k_B N \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^2 e^{-\varepsilon/k_B T}. \quad (4.59)$$

Мы видим, что при низких температурах теплоемкость такой двухуровневой системы оказывается экспоненциально малой по сравнению с классическим значением и становится заметной, когда $k_B T$ по порядку величины приближается к ε . Это общее правило — степени свободы как бы постепенно «включаются» по мере приближения тепловой энергии $k_B T$ к характерному масштабу квантования энергии.

Вращательная энергия. Напомним, что порядок величины ступенек энергетического спектра для вращательного движения определяется величиной $\hbar^2/J$, где $\hbar$ — постоянная Планка, а J — соответствующий момент инерции. Обычно величина ступенек для молекулы составляет около 10^{-23} Дж, что соответствует $k_B T$ при температуре около 1 К. Поэтому при комнатных температурах вращательные степени свободы полностью возбуждены и квантовые эффекты себя не проявляют.

С другой стороны, момент инерции линейной молекулы относительно ее оси в несколько тысяч раз меньше, и вращение вокруг такой оси «заморожено»; вклад в теплоемкость газа эти степени свободы не вносят.

Колебания. По большей части кванты колебательной энергии молекул составляют 0,1–1 эВ. Для большинства молекул эти степени свободы можно не учитывать. Но, например, у углекислого газа CO_2 они частично возбуждены уже при комнатной температуре. Поэтому у него $C_V = 3,33R$, хотя даже для нелинейных молекул без учета этих степеней свободы она должна быть равна $3R$, а молекула CO_2 — линейная, и у нее C_V должна составлять всего $2,5R$.

Подобная ситуация складывается и с теплоемкостью твердых тел. Тут, правда, у большинства веществ все колебания при комнатных температурах возбуждены, и тогда выполняется закон Дюлонга и Пти. А у графита, алмаза степень возбуждения невелика, и отсюда — аномалии в теплоемкости. Но при более или менее значительном понижении температуры теплоемкость всех твердых тел начинает падать.

Достаточно подробно вопрос о теплоемкости твердых тел, в том числе и при низких температурах, разобран в главах 8 и 9.

Теорема Нернста. В 1906 г. немецкий физик В. Нерст сформулировал положение, получившее название «тепловая теорема Нернста». По существу в этой теореме утверждается, что энтропия вещества при стремлении температуры к абсолютному нулю стремится к определенному пределу. Если это так, мы без нарушения общности можем приписать этому пределу нулевое значение, и тогда теорема Нернста может быть сформулирована следующим образом.

При стремлении температуры к нулю энтропия любого тела стремится к нулю.

Хотя это утверждение называется теоремой, оно не может быть доказано на основе других положений термодинамики, фактически это аксиома, некий дополнительный постулат, и поэтому оно носит еще название *третьего начала термодинамики*.

Аргументация в пользу этого положения сводится примерно к следующему рассуждению. Попробуем вычислить изменение энтропии при переходе от абсолютного нуля к какой-то конечной температуре. Пусть для определенности процесс происходит при постоянном объеме (с тем же успехом можно взять и изобару, и любой другой достаточно определенный процесс). Тогда нам надо вычислить интеграл

$$S(T) - S(0) = \int_0^T \frac{c_V}{T} dT. \quad (4.60)$$

Этот интеграл должен сходиться — в этом состоит первая часть утверждения Нернста. Для этого, в частности, необходимо, чтобы теплоемкость при стремлении температуры к нулю убывала (по крайней мере, быстрее, чем T), стремясь в пределе к нулю.

Кроме того, надо постулировать, что любые переходы из одного состояния в другое при абсолютном нуле происходят без изменения энтропии. Иначе неясно, к одному и тому же пределу стремится энтропия при различных способах перехода к нулю температуры или к различным пределам.

Теорема Нернста получает естественное объяснение в квантовой теории. Во-первых, снимается противоречие с законом равнораспределения, который требовал постоянства теплоемкости, по крайней мере, теплоемкости при постоянном объеме.

Во-вторых, при абсолютном нуле температуры система должна находиться в состоянии с минимально возможной энергией. Если учесть квантовомеханический принцип тождественности микрочастиц, то мы получаем, что при абсолютном нуле температуры равновесному макросостоянию системы соответствует одно единственное микросостояние. Статистический вес этого состояния, как правило, равен единице, а следовательно, энтропия равна нулю.

Существенно, что при этом статистическая энтропия, вычисленная по формуле (4.38), совпадает с термодинамической энтропией, рассчитанной, например, с помощью соотношения (4.60).

* * *

В основаниях статистической физики лежат представления о вероятностном характере поведения макросистем, состоящих из большого числа частиц. Это с неизбежностью приводит к вероятностной трактовке законов термодинамики. Меняется формулировка второго начала: система не обязательно пойдет к равновесию — такое развитие событий только наиболее вероятно. Точно так же система, пришедшая к равновесию, не находится всегда в этом, наиболее вероятном состоянии — ее макроскопические параметры флуктуируют около наиболее вероятных значений.

Однако вероятность того, что система будет эволюционировать не к равновесию, а от него, как и вероятность ощутимых флуктуаций очень быстро убывают с ростом числа частиц (подсистем), составляющих систему.

Для системы, сколько-нибудь реально претендующей на роль макроскопической, эти вероятности становятся столь ничтожными, что законы термодинамики вполне можно считать динамическими и поведение системы строго детерминированным.

Статистические закономерности приводят к закону равномерного распределения кинетической энергии по степеням свободы, что открывает, в частности, возможность расчета теплоемкостей газов и твердых тел. Отступления от закона равномерного распределения, безусловно справедливого в рамках классической физики, объясняются проявлением квантовомеханических закономерностей.

Задачи

1. Оцените, на какой высоте h в горах можно сварить яйцо, если белок свертывается при температуре $T_c = 353 \text{ К}$ (80°С). Атмосферу считать изотермической со средней температурой $\langle T \rangle = 280 \text{ К}$ (7°С); теплота испарения воды при этой температуре равна $\Lambda = 4,45 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль}$.

Указание. На уровне моря, при давлении P_0 , температура кипения воды $T_0 = 373 \text{ К}$. Подставляя вместо T в формулу (3.15) T_c , а в формулу (4.13) — $\langle T \rangle$, и приравнявая получившиеся выражения, находим высоту, на которой температура кипения воды равна 80°С .

$$\text{Ответ: } h = (T_c - T_0) \frac{\langle T \rangle \Lambda}{T_c T_0 \mu g} \approx 6 \text{ км.}$$

2. Конический сосуд высоты H , заполненный идеальным газом с молярной массой μ , подвешен вершиной вниз, как показано на рис. 4.17. При какой температуре наиболее вероятное значение координаты z молекулы равно $H/2$?

Указание. Число молекул в слое толщины dz равно произведению концентрации $n(z) = n(0) \exp(-\mu g z / RT)$ на объем слоя, который пропорционален z^2 .

$$\text{Ответ: } T = \frac{mgH}{4R}.$$

3. Из результатов многочисленных измерений известно, что в диапазоне высот от $H_1 = 120 \text{ км}$ до $H_2 = 160 \text{ км}$ температура в атмосфере меняется по линейному закону от $T_1 = 332 \text{ К}$ до $T_2 = 1155 \text{ К}$.

Определить давление P_2 на высоте H_2 , если на высоте H_1 оно равно $P_1 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$. Молярная масса воздуха на таких высотах равна $\mu = 27,5 \text{ г/моль}$.

Решение. Линейность означает, что на высоте $H_1 + x$ температура равна $T_1 + x(T_2 - T_1)/(H_2 - H_1)$. Плотность газа $\rho = \mu P / RT$. Тогда для скорости изменения давления имеем $dP/dx = -\rho g = -(\mu P g / RT)$. Окончательно имеем

$$\frac{dP}{P} = \frac{\mu g dx}{R[T_1 + x(T_2 - T_1)/(H_2 - H_1)]}.$$

После интегрирования от $x = 0$ до $x = H_2 - H_1$ получаем

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\mu g (H_2 - H_1)}{R(T_2 - T_1)} \ln \frac{T_2}{T_1} = -1,967.$$

Отсюда $P_2 = P_1 e^{-1,967} = 0,14 P_1 = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$.

4. Относительная концентрация аргона ^{40}Ar в атмосфере вблизи поверхности Земли составляет 0,9%. Считая атмосферу изотермической ($T = 280 \text{ К}$), оцените относительную концентрацию аргона на высоте, где давление падает в 10 раз.

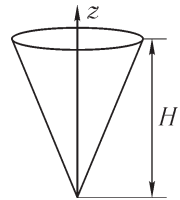


Рис. 4.17

Решение. При решении этой задачи учтем, что, во-первых, давление P и концентрация n для идеального газа пропорциональны друг другу и, во-вторых, один идеальный газ не влияет на поведение другого. Концентрации газов с разными молярными массами по-разному убывают с высотой. Концентрация аргона весьма мала, поэтому можно считать, что до высоты, на которой давление падает в 10 раз, молярная масса воздуха не меняется (измерения подтверждают это). Поэтому мы можем записать изменение концентрации для воздуха в целом ($\mu_1 = 29$ г/моль) и отдельно для аргона ($\mu_2 = 40$ г/моль):

$$n_1(h) = n_1(0)e^{-\mu_1 g h / RT}, \quad (4.61)$$

$$n_2(h) = n_2(0)e^{-\mu_2 g h / RT}. \quad (4.62)$$

Поделив (4.62) на (4.61) и учитывая, что отношение концентраций аргона и воздуха есть относительная концентрация c , получим

$$c(h) = c(0)e^{(\mu_1 - \mu_2) g h / RT}. \quad (4.63)$$

Прологарифмируем (4.62) и (4.63) и поделим одно на другое:

$$-\frac{\ln[n(h)/n(0)]}{\ln[c(h)/c(0)]} = \frac{\mu_1}{\mu_1 - \mu_2}.$$

Учитывая, что по условию задачи $n(h)/n(0) = 0,1$, а $c(0) = 0,009$, окончательно получаем

$$c(h) = c(0) \cdot 10^{(\mu_1 - \mu_2)/\mu_1} \approx 0,0038 \text{ (0,38 \%)}.$$

5. Скорости молекул v_1 и v_2 равновероятны. Во сколько раз они отличаются от $v_{\text{вер}}$, если $v_2/v_1 = n = 5^2$?

Указание. Удобно, полагая $v_1/v_{\text{вер}} = \xi$ и $v_2/v_{\text{вер}} = n\xi$, воспользоваться выражением (4.36).

$$\text{Ответ: } \frac{v_1}{v_{\text{вер}}} = \left(\frac{2 \ln n}{n^2 - 1} \right)^{1/2} = 0,366, \quad \frac{v_2}{v_{\text{вер}}} = 1,83.$$

6. Найти относительную среднеквадратичную флуктуацию высоты столбика смачивающей жидкости в капилляре, опущенном в широкий сосуд. Плотность жидкости — ρ , поверхностное натяжение — σ .

Указание. При изменении высоты столбика жидкости на некоторую величину δh возникает возвращающая сила $f = -\rho g \delta h \cdot \pi r^2$, где r — радиус капилляра. Избыточная потенциальная энергия — $\pi r^2 \rho g (\delta h)^2 / 2$. Ее среднее значение должно быть равно $k_B T / 2$.

$$\text{Ответ: } \frac{\langle (\delta h)^2 \rangle^{1/2}}{h} = \frac{(\rho g k_B T / \pi)^{1/2}}{2\sigma}.$$

7. В микроскоп рассматривают тонкий слой крови. Оценить, какое время потребуется, чтобы заметить броуновское смещение эритроцитов, плавающих в плазме крови, если минимальное расстояние, которое можно зафиксировать, составляет $l = 10^{-6}$ м.

Вязкость крови $\eta = 4,5 \cdot 10^{-3}$ Па·с, эритроцит считать шариком радиуса $r = 3 \cdot 10^{-6}$ м. Температура $t = 27$ °С.

$$\text{Ответ: } \tau_{\text{мин}} \approx \frac{3l^2 \pi \eta r}{2k_B T} \approx 15 \text{ с}.$$

8. Сферический сосуд радиуса r_1 заполнен газом. Молярная масса газа — μ , температура — T . Через трубочку радиуса r_2 и длины l газ поступает в масс-спектрометр. Сечение молекул σ таково, что выполнены условия $1/(nr_2) \gg \sigma \gg 1/(nr_1)$, где n — концентрация газа.

В некоторый момент времени в центре сосуда возникает примесь изотопа того же газа, мало отличающегося по массе. Оценить время, через которое масс-спектрометр сможет зафиксировать примесь.

Решение. Вначале газ должен продиффундировать от центра сосуда до входа в трубку. В соответствии с общим соотношением $(\delta l)^2 \approx D\tau$ время, через которое газ достигнет входа в трубку можно оценить как $\tau_1 = r_1^2/(2D_1) = 3r_1^2 n\sigma/(2\langle v \rangle) \approx r_1^2 n\sigma(\mu/RT)^{1/2}$. Затем газ диффундирует по трубке. При оценке времени распространения по трубке вместо длины пробега $l/(n\sigma)$ мы должны подставлять величину r_2 , и значит, $\tau_2 = l^2/(2D_2) = 3l^2/(2r_1\langle v \rangle) \approx l^2(\mu/3RT)^{1/2}/r_{21}$. Для полного времени распространения газа от центра сосуда до конца трубки получаем оценку $\tau \approx (r_1^2 n\sigma + l^2/r_2)(\mu/RT)^{1/2}$.

9. Определить суммарную энергию вращательного движения молекул метана CH_4 , занимающего при давлении $P = 10^5$ Па объем $V = 1$ дм³.

Ответ: $E = 1,5PV = 150$ Дж.

10. Энергия молекулы в магнитном поле может принимать три значения: $\varepsilon_0 = 0$, $4\varepsilon_{1,2} = \pm\varepsilon$. Определить энергию взаимодействия с магнитным полем моля таких молекул при температуре $T = \varepsilon/k$.

Ответ:
$$E = -\frac{\varepsilon N_A (e^2 - 1)}{e^2 + e + 1} = -0,575 \varepsilon N_A.$$

Глава 5

НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Классическая термодинамика описывает стабильность, равновесие. Однако вокруг нас совсем другой мир, мир флуктуаций, нестабильности, эволюции и катастроф, хаоса и сложнейших структур, диссипации и самоорганизации. Вблизи равновесия система однозначно реагирует на не слишком сильное возмущение, возвращаясь в состояние равновесия. При этом частицы, составляющие систему, взаимодействуют только на близких расстояниях и ничего «не знают» о частицах, расположенных достаточно далеко. В таких условиях вполне адекватной является модель изолированной, замкнутой системы, термодинамически равновесное состояние которой — состояние максимального хаоса. Однако все коренным образом меняется, если система далеко отклоняется от состояния равновесия. Она может стать неустойчивой, и тогда возврат к начальному состоянию необязателен.

Эта глава посвящена неравновесным процессам. Вначале мы рассмотрим особенности, появляющиеся при рассмотрении неравновесности в обычных газах, а затем перейдем к открытым системам, т. е. системам, постоянно обменивающимся с окружающей средой энергией и веществом.

5.1. Неравновесный газ

Одним из постулатов статистической физики является утверждение о существовании термодинамического (статистического) равновесия. Считается, что система, находящаяся при определенных условиях (при постоянных значениях внешних параметров и постоянной температуре окружающих тел), с течением времени рано или поздно придет в состояние равновесия. Если, например, мы наполним термоизолированный сосуд газом, то с течением времени происходит максвеллизация — процесс установления термодинамического равновесия, приводящий к формированию универсального распределения, сопровождающийся полной потерей информации о начальном виде функции распределения. Единственными сохранившимися данными о начальных условиях являются полное число частиц и полная энергия. Постулат о существовании равновесного состояния для газовой системы в определенных внешних условиях опирается на наши интуитивные представления, основанные на огромном опыте.

Однако при более глубоком рассмотрении эта фундаментальная закономерность представляется не столь уж очевидной. Вопрос о существовании равновесия в системе прежде всего с неизбежностью приводит к вопросу о временных интервалах, которые связаны с установлением равновесия, т. е. с масштабом времен, с которыми мы имеем дело. Неравновесное состояние фактически представляет собой особую, совершенно своеобразную систему, которая может обладать уникальными свойствами, зачастую не реализующимися в обычных равновесных условиях. Так, например, принципиально неравновесной системой является ударная волна, широко распространенное природное явление. Типично неравновесным процессом является, конечно, и взрыв.

Запас энергии молекулярного газа в состоянии равновесия распределен, образно говоря, по трем энергетическим «резервуарам», соответствующим поступательным, вращательным и колебательным степеням свободы. Эти резервуары сообщаются, и энергия довольно свободно переливается из одного в другой (за счет молекулярных столкновений), однако в среднем энергия каждого резервуара не меняется. Предположим теперь, что мы изменили (например, увеличили) запас энергии в одном из резервуаров. Ясно, что избыточная энергия начнет тотчас же переливаться в соседние, и в течение всего этого процесса газ будет оставаться неравновесным. Говорят также, что при этом происходят релаксационные процессы.

В обычных условиях неравновесность в газе возникает, если система подвергается внешнему воздействию. Так, потоки корпускулярного и электромагнитного излучения нарушают равновесие и химический состав верхних слоев земной атмосферы. Другой пример — поглощение мощного лазерного излучения в газах приводит к накоплению энергии на отдельных степенях свободы, возникает система с неравновесным распределением энергии, которая обладает особыми оптическими характеристиками, уникальной реакционной способностью. Химические реакции, например, процесс горения, сопровождаются появлением «горячих» частиц, имеющих неравновесное распределение энергии по поступательным и внутренним степеням свободы.

Подчеркнем еще раз то, что говорилось ранее при обсуждении процессов переноса, которые принципиально являются неравновесными процессами. В свете молекулярно-кинетических представлений процесс переноса в газах состоит в том, что молекулы, двигаясь хаотически, переносят через произвольно выбранное сечение ту или иную величину: кинетическую энергию — при теплопроводности, импульс — при внутреннем трении, концентрацию молекул — при диффузии. Для переноса всегда требуется наличие градиента макроскопического параметра, например, температуры, гидродинамической скорости или концентрации.

При этом появление градиентов приводит к малым возмущениям равновесной функции распределения, которые, в свою очередь, целиком определяют коэффициенты переноса. Другими словами, коэффициенты переноса являются макроскопическим проявлением поступательной неравновесности в газах.

Существует целый ряд явлений, в которых определяющая роль принадлежит малым отклонениям от состояния равновесия. К их числу относятся диссипативные процессы, связанные со второй (объемной) вязкостью в системе. Физическую природу появления при быстром сжатии или расширении новой силы трения (нового канала диссипации энергии), связываемой с объемной вязкостью, можно понять из следующих рассуждений. Если быстро сжать небольшой объем газа, то передаваемая в систему энергия вначале будет сосредоточена на поступательных степенях свободы, и только потом, спустя время релаксации, часть ее перейдет во внутренние (вращательные и, возможно, колебательные) степени свободы. Поскольку давление определяется только поступательным движением молекул, то вначале оно будет несколько выше, чем в случае, когда установится равновесие между поступательным и вращательным движением.

Этот эффект приводит к появлению избыточного гидростатического давления в сжатом газе и к дополнительному уменьшению давления в расширяющемся газе. Для преодоления этого избыточного давления, например при движении тела в газе, необходимо приложить дополнительное усилие. В газе как бы появляется новая сила трения, отличная от внутреннего трения, связанного со сдвиговой вязкостью. Коэффициент объемной вязкости выступает как количественная мера этой новой силы трения, связанной с нарушением равновесия при быстром изменении объема. Таким образом, коэффициент объемной вязкости является макроскопическим выражением неравновесности по внутренним степеням свободы. Смысл термина «объемная вязкость» очевиден. Он отражает факт появления диссипации при быстром изменении объема в многоатомных газах; в одноатомных газах вторая вязкость отсутствует.

Рассмотрим более подробно процесс установления равновесия в газе. Обмен энергией между поступательными и вращательными степенями свободы при столкновении молекул главным образом зависит от соотношения продолжительности столкновения $\tau_{ст}$ и периода вращения $T \sim 1/\omega$, где ω — частота вращения молекул. При условии

$$\omega\tau \ll 1 \quad (5.1)$$

за время столкновения молекула не успевает совершить ни одного оборота, поэтому столкновения носят мгновенный характер и называются *неадиабатическими*. На квантовом языке условие

неадиабатичности (5.1) можно переписать в виде

$$\frac{\Delta E}{\hbar} \tau \ll 1, \quad (5.2)$$

где ΔE — разность энергий двух состояний, между которыми происходит переход. Величину $\Delta E \tau / \hbar$ называют *параметром Месси* (по имени английского физика Г. Месси (1908–1983)) или *параметром неадиабатичности*. По порядку величины $\tau \approx a/v$, где $a \approx 10^{-10}$ м — радиус межмолекулярного взаимодействия, а $v \approx 10^2$ м/с — средняя скорость молекул, т. е. $\tau \sim 0,3 \cdot 10^{-12}$ с.

Сделаем простые оценки. Энергия вращательных уровней молекулы определяется выражением (см. разд. IV)

$$E_{\text{вр}} = \frac{\hbar^2}{2J} l(l+1),$$

где J — момент инерции молекулы, примерно равный $Ma^2/2$. Это значит, что энергия первого вращательного состояния, т. е. минимальная энергия, необходимая для возбуждения вращательных степеней свободы, равна

$$\Delta E_{\text{вр}} \approx \frac{2\hbar^2}{Ma^2} \approx 2 \cdot 10^{-48} \frac{1}{M}.$$

Например, для азота эта величина равна $5 \cdot 10^{-22}$ Дж.

Исходя из этих величин, мы можем теперь сказать, происходит ли при столкновениях возбуждение вращательных степеней свободы молекул. Оказывается, что для азота параметр Месси равен примерно 0,3, для хлора — 0,15, для иода — 0,03, т. е. для большинства газов столкновения молекул носят неадиабатический характер.

Однако при возбуждении высоколежащих уровней ($l \gg 1$) или при возбуждении легких молекул параметр Месси может оказаться много больше единицы. Например, у водорода в соответствии с такой же оценкой параметр Месси ≈ 5 . В этих условиях столкновения уже нельзя считать мгновенными, поскольку за время столкновения молекула успевает повернуться много раз и налетающий атом A испытывает много взаимодействий с атомами B и C (рис. 5.1).

Результатом таких столкновений, которые называются *адиабатическими*, будет очень малая передача энергии во вращательные степени свободы. По отношению к налетающему атому A быстровращающаяся молекула BC ведет себя как сферический твердый шарик, а обмен энергией между поступательными и вращательными

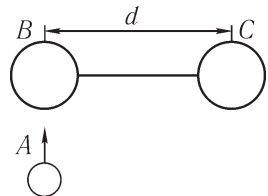


Рис. 5.1

степенями свободы при столкновении двух твердых сфер не происходит. В этом случае можно говорить о медленном процессе вращательной релаксации на фоне локального максвелловского распределения. Например, при комнатных температурах время вращательной релаксации в молекулярном водороде H_2 соответствует примерно 350 столкновениям. Другими словами, мы сталкиваемся с «долгоживущей» вращательной неравновесностью, определяющей целый ряд особенностей быстропротекающих процессов.

Наиболее ярко неравновесное распределение вращательной энергии, выделяющейся в экзотермических реакциях, проявляется в спектре пламени. Энергия, освобождающаяся в ходе экзотермической реакции, часто принимает форму лучистой энергии, поэтому такая реакция сопровождается излучением света — появлением пламен. Обычно в зоне реакции пламен, горящих при предварительном перемешивании горючего с воздухом или кислородом, интенсивность излучения некоторых радикалов, особенно OH , CO_2 и CH_2 , значительно превышает величину, которую можно было бы ожидать при установлении полного равновесия в зоне горения. Так, прямые измерения интенсивности излучения гидроксила (радикала OH) в кислородно-ацетиленовых пламенах дают «вращательную температуру» $T_{вр}$, намного превосходящую температуру пламени. Сильное возбуждение радикалов OH во внутреннем конусе пламени, приводящее к высоким значениям $T_{вр}$, обусловлено реакцией $CH + O_2 \rightarrow CO + OH$. Образование прочной связи $C \equiv O$ и разрыв слабой связи $C - N$ в этой реакции могут привести к отталкиванию атома водорода, который будет быстро вращаться вокруг атома O , что повлечет за собой сильное вращательное возбуждение OH . Распределение этой вращательной энергии не будет больцмановским, поэтому слова «вращательная температура» стоят в кавычках. Избыточная вращательная энергия гидроксила может быть израсходована либо в излучательных, либо в столкновительных процессах, которые всегда между собой конкурируют. При низких давлениях радикал OH излучит свою энергию до того, как произойдет неупругое столкновение с окружающими частицами. Поэтому интенсивность излучения будет отражать распределение вращательной энергии образовавшихся радикалов OH , не искаженное столкновениями. Чем выше давление, тем быстрее происходит затухание вращательного движения за счет столкновений, и тем ближе вращательная температура радикалов OH к температуре поступательных степеней свободы. Измерения $T_{вр}$ гидроксила OH в кислородно-ацетиленовых пламенах, горящих при различных давлениях, хорошо подтверждают эти рассуждения: при

понижении давления от 1 атм до 0,002 атм вращательная температура возрастает с 3500 до 8750 К.

Перейдем к рассмотрению колебательной релаксации. Под колебательной релаксацией понимается процесс установления равновесного (или стационарного) распределения энергии по колебательным степеням свободы молекул в газе. Колебательная релаксация имеет две существенные особенности, отличающие ее от процессов поступательной и вращательной релаксации.

Во-первых, энергетическая емкость колебательных степеней свободы значительно больше, чем поступательных и вращательных. Действительно, число колебательных степеней свободы в многоатомной молекуле, состоящей из N атомов, равно $3N - 6$ (или $3N - 5$ для линейных молекул). Поэтому уже для линейных молекул, например для CO_2 , колебательная энергия при достаточно высоких температурах больше суммарной поступательной и вращательной энергии. Большая энергетическая емкость колебательных степеней свободы определяет значительный температурный эффект процесса колебательной релаксации.

Во-вторых, обмен энергией между резервуаром колебательной энергии и резервуарами вращательной и поступательной энергий происходит медленно. В масштабе среднего времени свободного пробега колебательная релаксация — это очень медленный процесс. Например, число столкновений, необходимое для колебательного возбуждения молекулы O_2 из основного состояния, в чистом газе составляет примерно 10^8 .

Эту особенность колебательной релаксации можно понять, если проанализировать значение параметра Мессе для колебательного возбуждения. Для столкновений типичных двухатомных молекул $\tau_{\text{ст}} \approx 3 \cdot 10^{-13}$ с, $\omega \approx 10^{14}/\text{с}^{-1}$, поэтому параметр Мессе $\omega\tau_{\text{ст}} \approx 30$. Таким образом, процесс столкновений типичных двухатомных молекул носит адиабатический характер. Это значит, что за время столкновения молекула успеет совершить много колебаний. При каждом колебании в течение одного полупериода молекула отдает, а в течение другого — приобретает колебательную энергию. Поэтому результирующая передача энергии ΔE в колебательные степени свободы будет мала.

Используя модель энергетических резервуаров, можно представить, что в резервуарах поступательной и вращательной энергий, как и в сообщающихся сосудах, очень быстро устанавливается единый уровень (равновесное состояние). Связь же колебательного с поступательно-вращательным резервуаром слаба (они как бы соединены капиллярной трубкой), поэтому перекачка энергии между этими резервуарами происходит медленно.

В качестве иллюстрации роли колебательной кинетики в газах рассмотрим процессы поглощения и дисперсии ультразвуко-

вых волн в многоатомных газах. В качестве примера на рис. 5.2 приведены результаты измерения частотной зависимости скорости звука s и поглощения $\alpha\lambda$ на расстоянии равном длине волны в углекислом газе (α — коэффициент поглощения звука на единице длины).

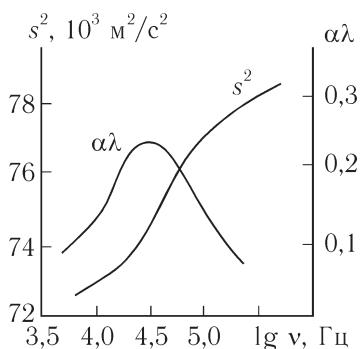


Рис. 5.2

Физическая природа этой зависимости заключается в следующем. Звуковая волна непосредственно изменяет только поступательную энергию молекул. Перераспределение энергии по другим степеням свободы (например, колебательным), совершающееся при столкновениях, успевает произойти в пределах каждого периода лишь частично. Для очень малых частот, когда период звуковых колебаний много больше времени релаксации, перераспределение успевает создать практически равновесное распределение энергии по степеням свободы. С увеличением частоты отклонение от равновесного распределения растет; при очень больших частотах перераспределение практически прекращается и газ ведет себя как одноатомный.

Поскольку упругость газа определяется энергией, приходящейся на поступательные степени свободы, то описанный процесс ведет к росту упругости, а значит и к росту скорости звука при увеличении частоты. При этом вследствие необратимости процессов перераспределения энергии дисперсия сопровождается повышенным поглощением звука.

В заключение рассмотрим колебательную неравновесность в химической кинетике. В химическую реакцию вступают, как правило, частицы, обладающие избыточной энергией, что приводит к уменьшению числа частиц с высокой энергией и происходит нарушение равновесия. Одновременно в результате химической реакции в системе возникают новые частицы, энергия которых превышает равновесную. Наиболее интересным следствием этого возмущения равновесного состояния системы является то, что химическая реакция сама испытывает влияние этой неравновесности. В наиболее отчетливой форме основные особенности статистической неравновесности, типичные для химических реакций, были сформулированы в 1934 г. Н.Н. Семеновым.

Нарушение равновесия по колебательным степеням свободы наиболее отчетливо проявляется в одной из самых простых химических реакций — термической диссоциации двухатомных молекул. Термическая диссоциация двухатомных молекул протекает в основном за счет колебательного возбуждения. Под действием

столкновений усиливаются колебания атомов в молекуле, и когда энергия колебаний достигнет энергии диссоциации, происходит разрыв связи, молекула диссоциирует.

На языке квантовой механики этот процесс описывается следующим образом. При столкновениях молекула совершает одноквантовые переходы между дискретными колебательными уровнями энергии (рис. 5.3) вплоть до некоторого уровня m , с которого осуществляется переход в непрерывный спектр колебательных энергий, соответствующий непосредственному акту диссоциации. Ступенчатый механизм диссоциации, конечно, не учитывает многих побочных процессов, однако он правильно передает основные черты реального механизма диссоциации. На рис. 5.3 приведена зависимость потенциальной энергии U от межатомного расстояния R , а также показаны уровни колебательной энергии двухатомных молекул. Сплошные стрелки соответствуют столкновительным переходам, волнистая стрелка — оптической накачке (переход системы в возбужденное состояние под действием света).

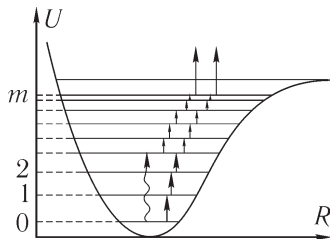


Рис. 5.3

В обычных условиях переход молекул с уровня m в непрерывный спектр происходит с высокой вероятностью, поэтому поток молекул с нижних уровней на уровень m не успевает компенсировать опустошение m -го уровня вследствие диссоциации. Таким образом, заселенность m -го и близких к нему уровней в процессе диссоциации оказывается меньше равновесной.

Тесно связано с рассмотренным процессом влияние излучения на химические процессы. Значительный прогресс в этой области, называемой *инфракрасной фотохимией*, связан с созданием мощных лазеров ИК-диапазона (например, CO_2 -лазеров). Принцип воздействия лазерного излучения на скорость химической реакции ясен из рис. 5.3. Поглощение лазерного излучения приводит к избыточной заселенности выше расположенных уровней. За счет столкновительных процессов эта избыточная заселенность распространяется на верхние колебательные уровни, включая и уровень m , с которого происходит диссоциация. Превышение заселенности m -го уровня над равновесной естественно увеличивает скорость диссоциации.

Отметим одно существенное обстоятельство: инфракрасная фотохимия использует кванты излучения, энергия которых гораздо меньше энергии разрыва химических связей. Недостающая энергия черпается из поступательных степеней свободы или накапливается в результате многофотонного поглощения.

5.2. Открытые системы

В сущности классическая термодинамика — это теория «разрушения структур», так как мера беспорядка — энтропия — всегда стремится к максимуму. Принципиальный вопрос, который естественно возникает: как происходит «создание структур»?

Все дело в том, что внешние условия могут принципиальным образом повлиять на развитие процессов в неравновесной системе. Если система неустойчива, то при определенных обстоятельствах даже ничтожно малое воздействие может привести к значительным последствиям. Поэтому в условиях, когда могут оказаться существенными очень слабые воздействия, нужно с самого начала рассматривать открытые системы, постоянно обменивающиеся с окружающей средой энергией и веществом. В конечном счете таковыми являются все реальные системы.

Именно в открытых системах для состояний, далеких от равновесия, возникают эффекты согласования, когда частицы как бы устанавливают связь друг с другом на макроскопических расстояниях, через макроскопические интервалы времени. В результате согласованного взаимодействия подсистем происходят процессы упорядочения, возникновения из хаоса определенных структур, их преобразования и усложнения.

В классической термодинамике рассматриваются обратимые равновесные процессы, протекающие настолько медленно, что на каждом их этапе достигается равновесие. Современная термодинамика открытых систем изучает существенно неравновесные процессы. В их описании ключевую роль играет понятие скорости роста энтропии системы за счет процессов, происходящих внутри нее. Энтропия возрастает в системе при протекании любых неравновесных процессов. Скорость ее роста $dS/dt > 0$ ($dS/dt = 0$ только в идеализированном случае строго равновесного процесса). Прирост энтропии в открытой системе в единицу времени в единице объема носит название *функции диссипации*, а системы, в которых функция диссипации отлична от нуля, получили название *диссипативных*. В таких системах энергия упорядоченного процесса переходит в энергию неупорядоченного процесса, в конечном счете — в тепло.

Типичными примерами служат механические системы с силами трения, когда механическая энергия переходит в теплоту, колебания тока в электрическом контуре с выделением энергии на омическом сопротивлении, колебания груза на пружине, движение воды в трубе и т. п. В земных условиях практически все системы из-за неизбежных сил сопротивления оказываются диссипативными.

При наличии связи между двумя системами может возникать поток энтропии из одной системы в другую, направление

которого определяется значениями термодинамических потенциалов. Здесь и проявляется качественное отличие открытых систем от изолированных. В изолированной системе ситуация остается неравновесной, и процессы идут до тех пор, пока энтропия не достигнет максимума. Для открытых систем отток энтропии наружу может уравновесить ее рост в самой системе. При этих условиях может возникнуть и поддерживаться стационарное состояние, которое называют *текущим равновесием*. В стационарном состоянии функция диссипации имеет минимум, и скорость роста энтропии оказывается меньше, чем в других близких состояниях.

При определенных условиях суммарное уменьшение энтропии за счет обмена с внешней средой может превысить ее внутреннее производство. Появляется неустойчивость предшествующего неупорядоченного однородного состояния, возникают и возрастают крупномасштабные флуктуации. При этом оказывается возможной самоорганизация — создание определенных структур из хаоса, неупорядоченности. Эти структуры могут последовательно переходить во все более упорядоченные состояния. В таких системах энтропия убывает. И.Р. Пригожин, один из основоположников термодинамики открытых систем, назвал упорядоченные образования, возникающие в диссипативных системах в ходе неравновесных необратимых процессов, *диссипативными структурами*. В 1977 г. Пригожину — бельгийскому физiku и физико-химику русского происхождения — была присуждена Нобелевская премия по химии «за вклад в теорию неравновесной термодинамики, в особенности в теорию диссипативных структур, и за ее применения в химии и биологии».

В отличие от организации упорядоченной структуры, обусловленной внешними воздействиями (внешняя организация), диссипативные структуры являются результатом развития собственных внутренних неустойчивостей в системе (самоорганизация). Процессы самоорганизации включают обмен энергией и массой с окружающей средой, что позволяет поддерживать искусственно создаваемое состояние текущего равновесия, когда потери на диссипацию компенсируются извне. Эти процессы описываются нелинейными уравнениями для макроскопических функций распределения.

Само возникновение макроскопических структур обусловлено рождением коллективных типов движения (мод) под действием крупномасштабных флуктуаций, их конкуренцией, отбором наиболее приспособленных мод, т. е. в конечном счете спонтанное возникновение структур в неупорядоченных системах связано с совместным коллективным поведением подсистем, образующих систему. Исходя из того, что в процесс самоорганизации вовлечено множество объектов (субструктур) и ход его зависит

от их совокупного действия, немецкий физик Г. Хакен назвал эту область научных исследований *синергетикой* (от греческого «синергетикос» — совместный, согласованно действующий). Он же назвал процессы возникновения диссипативных структур *неравновесными* (или *кинетическими*) *фазовыми переходами*.

Формальная общность кинетических и равновесных фазовых переходов состоит в том, что в системе, обладающей бесконечным числом степеней свободы, находится одна или несколько таких, изменение которых подчиняет себе изменение остальных. Различие же состоит в том, что для поддержания кинетических фазовых переходов требуется постоянный приток отрицательной энтропии извне. Таким образом, в отличие от неравновесной статистической физики замкнутых систем, где рассматриваются процессы релаксации, приближения к равновесию, синергетика позволяет анализировать обратный процесс создания и эволюции все усложняющихся диссипативных структур, когда системы стремятся к менее вероятному состоянию, эволюционируют с уменьшением энтропии.

5.3. Самоорганизация и кинетические фазовые переходы

В открытых системах, меняя поток вещества и энергии извне, можно контролировать процессы и направлять эволюцию систем к состояниям, все более далеким от равновесия. В ходе неравновесных процессов при некотором критическом значении внешнего потока неупорядоченные и хаотические состояния становятся неустойчивыми и могут возникать упорядоченные состояния, создаваться диссипативные структуры.

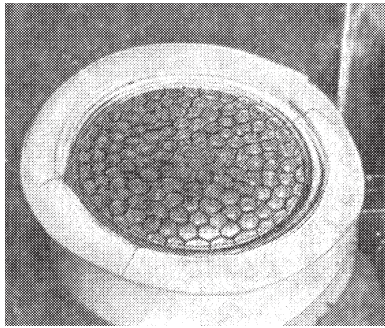


Рис. 5.4

Классическим примером возникновения структуры из полностью хаотической фазы являются конвективные ячейки Бенара. В 1900 г. была опубликована статья Х. Бенара с фотографией структуры, по виду напоминавшей пчелиные соты (рис. 5.4). На этой фотографии видна структура, которая образовалась в силиконовом масле, налитом в плоский широ-

кий сосуд, подогреваемый снизу, после того как температурный градиент превысил некоторое критическое значение (сам Бенар наблюдал подобную структуру у ртути). Видно, что весь слой жидкости распался на одинаковые вертикальные шестигранные призмы с определенным соотношением между стороной и высо-

той (ячейки Бенара) (рис. 5.5а — общий вид структуры; б — отдельная ячейка).

Ячейки Бенара в неравновесной термодинамике играют исключительную роль, поскольку в этом явлении очень отчетливо проявляются все основные черты термодинамики необратимых процессов. По сравнению с однородным состоянием конвективные ячейки являются более высокоорганизованной структурой — открытая система отдает энтропию. Образование же ее связано с неустойчивостью крупномасштабного конвективного движения и обусловлено следующими обстоятельствами.

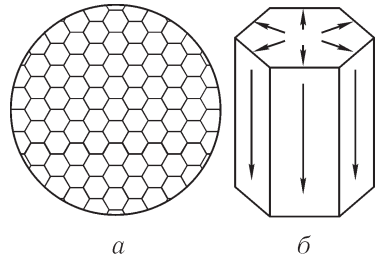


Рис. 5.5

Если слой жидкости сильно нагреть, то возникает разность (градиент) температур ΔT между нижней и верхней поверхностями (рис. 5.6). Такой температурный градиент называется инверсным, так как жидкость у нижней поверхности вследствие теплового расширения имеет меньшую плотность, чем вблизи верхней поверхности. Из-за наличия силы тяжести и архимедовой выталкивающей силы такая система оказывается неустойчивой, поскольку «легкий» нижний слой и «тяжелый» верхний стремятся поменяться местами.

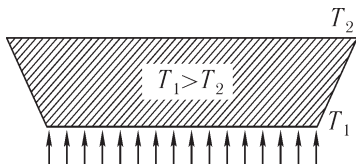


Рис. 5.6

Однако вследствие вязкости жидкости при небольших градиентах температуры движение не возникает и тепло передается только путем теплопроводности. Лишь при достижении критического значения температурного градиента появляется конвекционный поток, обладающий характерной структурой в виде шестиугольных ячеек, как это видно из рис. 5.4. Внутри ячеек жидкость поднимается вверх, а по краям спускается вниз.

Экспериментально наблюдать эффект Бенара можно, например, с помощью следующего простого устройства: на сковороду диаметром около 20 см, подогреваемую снизу горячей водой, наливаются слой минерального масла толщиной примерно 0,5 см. Чтобы увидеть потоки в жидкости, к маслу подмешиваются мелкие алюминиевые опилки. При достижении критического градиента в жидкости возникают потоки и образуются красивые шестиугольные ячейки. В центре ячейки конвекционный поток движется вверх, а по краям — вниз (см. рис. 5.5). Во всех ячейках процесс один и тот же.

Если представить графически тепловой поток q от нижней поверхности к верхней в зависимости от разности температур

ΔT , то получается характерная зависимость, приведенная на рис. 5.7, где 1 — поток тепла в жидкости при докритических и 2 — сверхкритических значениях разности температур.

При сверхкритических значениях разности температур режим неподвижной теплопроводящей жидкости становится неустойчивым (штриховая линия на рис. 5.7) и на смену ему приходит устойчивый режим, характеризующийся наличием конвекционных ячеек. Дело в том, что при больших разностях температур покоящаяся жидкость уже не в состоянии справиться с переносом соответствующего большого количества тепла, и поэтому устанавливается более благоприятствующий переносу тепла конвекционный режим. В докритическом режиме появляющиеся флуктуации конвективного движения затухают в результате действия сил вязкого трения, тогда как в сверхкритической области возникающие флуктуации усиливаются, достигая макроскопических масштабов. Подчеркнем следующий принципиальный момент в существовании такой структуры: в открытой системе проявляется новый принцип упорядочения, не сводимый к больцмановскому принципу хаотизации.

Рассмотренный пример наглядно иллюстрирует общую картину процессов при кинетических фазовых переходах. Фазовый переход определяется флуктуациями. В системе первоначально хаотически распределенных элементов при приближении к точке перехода на фоне однородных флуктуаций возникают неоднородные, крупномасштабные. Они быстро нарастают, достигают макроскопических значений, появляется неустойчивость, и система переходит в упорядоченное состояние.

Несмотря на большое разнообразие кинетических фазовых переходов, они имеют в своей основе много общего, и прежде всего это то, что упорядочение связано с понижением симметрии. Впервые на эту особенность фазовых переходов обратил внимание Л.Д.Ландау в 1937 г., который предложил общую трактовку всех фазовых переходов второго рода как изменение симметрии. В точке перехода симметрия изменяется скачком.

Существует образное выражение «Порядок есть нарушение симметрии». Если взять, например, пустое пространство, то оно в высшей степени симметрично: любая точка подобна любой другой, и ни в одной точке нет внутреннего различия между разными направлениями. Появление структуры сразу понижает симметрию. Например, возникновение гексагональных ячеек Бенара приводит к тому, что уже не все точки пространства и не все направления эквивалентны.

Поскольку система обменивается со средой только теплом и в стационарных условиях получает (при температуре T_1) такое

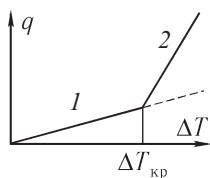


Рис. 5.7

же количество тепла, что и отдает (при температуре $T_2 < T_1$), то выходит, что система отдает энтропию среде:

$$\Delta S = \frac{q}{T_1} - \frac{q}{T_2} < 0. \quad (5.3)$$

Иными словами, внутренняя структура, или самоорганизация, поддерживается за счет поглощения отрицательной энтропии. По предложению Бриллюэна отрицательная энтропия называется *негэнтропией*.

Если говорить упрощенно, ячейки Бенара как бы в миниатюре воспроизводят условия, необходимые для существования жизни на Земле. Жизнь на Земле стала возможна лишь благодаря негэнтропии солнечного излучения. Жизнь на Земле — это упорядоченная структура, которая питается негэнтропией. Действительно, энергия солнечного излучения поступает на Землю из высокотемпературного источника (температура поверхности Солнца $T_1 \approx 6000$ К), а уходит в космическое пространство при низкой температуре (температура Земли $T_2 \approx 300$ К). Если предположить, что в среднем энергия на Земле не накапливается, то поток энтропии от Солнца на Землю будет меньше потока энтропии от Земли в космическое пространство. Полная аналогия с балансом энтропии в ячейках Бенара. Конечно, полнота аналогии ограничивается балансом энтропии. Анализ конкретных механизмов возникновения и эволюции живой материи выходят далеко за рамки термодинамики.

5.4. Теорема Пригожина

Как уже отмечалось, энтропия в определенном смысле слова управляет структурой открытой системы. В изолированной системе энтропия возрастает, система идет к равновесию. Если прирост энтропии внутри системы равен ее оттоку, возникает стационарное состояние или текущее равновесие, структура сохраняется. В самоорганизующихся системах энтропия убывает. Следовательно, значение энтропии служит мерой организации системы. Мы уже не раз отмечали, что для изолированной системы энтропия не может убывать. Обычно говорят о скорости возникновения энтропии

$$\sigma = \frac{dS}{dt}, \quad (5.4)$$

или сокращенно о производстве энтропии, записывая второе начало в виде

$$\sigma \geq 0. \quad (5.5)$$

Процессы переноса характеризуются соответствующими потоками. Например, градиент температуры вызывает поток тепла, градиент плотности — поток массы и т. д. В общем случае

говорят, что потоки вызываются *обобщенными термодинамическими силами* (градиенты температуры или концентрации — простейшие примеры термодинамических сил). Таким образом, неравновесные системы характеризуются не только набором термодинамических параметров, но и скоростью их изменения во времени или в пространстве, определяющей потоки и термодинамические силы. Следует подчеркнуть, что обобщенные термодинамические силы не имеют ничего общего с силами в ньютоновском понимании этого слова. Введение понятия термодинамических сил позволяет описать в обобщенном виде поведение неравновесных систем.

Из опыта известно, что для широкого класса необратимых явлений и в широком диапазоне экспериментальных условий потоки являются линейными функциями термодинамических сил. Так закон Фурье связывает поток тепла с градиентом температуры, аналогичную форму имеет закон Фика, устанавливающий при диффузии линейную связь между потоком массы и градиентом концентрации. Наряду с этими «основными» (прямыми) процессами существуют и «побочные», перекрестные, которые неразрывно связаны с первыми. Например, перенос заряда под действием электрического поля, осуществляемый при движении ионов в электролите или электронов в металле, есть одновременно и перенос их кинетической энергии (тепла) и массы (диффузия). Наоборот, перенос массы под действием градиента плотности или тепла под действием градиента температуры в системе заряженных частиц есть одновременно и перенос заряда.

Все сказанное позволило американскому физiku и химику Л. Онсагеру (1903–1976) предположить, что при небольших отклонениях от равновесия существует линейная связь между потоками I_i и термодинамическими силами X_j ($i, j = 1, 2, 3, \dots, m$)

$$I_i = \sum_{j=1}^m L_{ij} X_j. \quad (5.6)$$

Коэффициенты L_{ij} называются *феноменологическими* или *кинетическими*, и могут быть любыми функциями параметров состояния (температуры, давления, состава и т. д.). Однако они не зависят от I_i и X_j . Уравнения (5.6) американский физик К. Эккарт назвал *термодинамическими уравнениями движения*. Согласно принципу симметрии в уравнениях (5.6) недиагональные кинетические коэффициенты равны, т. е. $L_{ij} = L_{ji}$ ($i \neq j$). Эти соотношения взаимности выведены Онсагером в 1931 г. Они являются следствием двух положений: принципа микроскопической обратимости (инвариантности механических уравнений движения по отношению к замене t на $-t$) и гипотезы о макроскопическом характере затухания флуктуаций (это

означает, что в среднем флуктуации рассасываются по обычным макроскопическим законам).

В термодинамике необратимых процессов принимается, что скорость приращения энтропии (производство энтропии) за счет необратимых процессов может быть представлена в виде

$$\sigma = \sum_{i=1}^m I_i X_i. \quad (5.7)$$

Это равенство является исходным для определения потоков и термодинамических сил. При малых отклонениях от равновесия происходящие в системе процессы должны удовлетворять соотношению (5.7).

Теперь мы можем перейти к одному из основных вопросов неравновесных систем. Нам хорошо известно, что равновесное состояние характеризуется максимумом энтропии. Возникает естественный вопрос: каким экстремальным свойством характеризуется стационарное неравновесное состояние? Иными словами, какая из функций состояния достигает экстремума (максимума или минимума) в стационарном неравновесном состоянии? Ответ на этот вопрос дает теорема Пригожина, согласно которой в стационарном неравновесном состоянии производство энтропии минимально. Производство энтропии в неравновесных системах с двумя обобщенными силами X_1 и X_2 выражается соотношением

$$\sigma = I_1 X_1 + I_2 X_2. \quad (5.8)$$

В состоянии равновесия потоки и силы равны нулю, поэтому $\sigma = 0$. В неравновесном стационарном состоянии при фиксированной термодинамической силе X_1 (фиксирована разность температур в прерывной системе или градиент температуры в непрерывной системе) поток I_2 , связанный с другой силой, обращается в нуль. Таким образом, из производства энтропии исчезает второй член, а первый член изменяется таким образом, что σ достигает минимума. Теорема о минимуме производства энтропии отражает внутреннюю устойчивость неравновесных систем.

Теорема Пригожина обладает большой общностью, она применима ко всем неравновесным стационарным состояниям независимо от конкретной природы системы. Математически условие устойчивости стационарных состояний с минимальным производством энтропии записывается в виде неравенства

$$\frac{d\sigma}{dt} \leq 0. \quad (5.9)$$

Это неравенство означает, что внутренние неравновесные процессы всегда действуют в направлении, уменьшающем производство энтропии. Именно поэтому система, находящаяся в состоянии с минимальным производством энтропии не может самопро-

извольно из него выйти. Можно сказать это и другими словами: условие (5.9) указывает, в каком направлении развивается физическая система в процессе эволюции, и поэтому оно называется *критерием эволюции*.

Наглядным примером сказанному служит деление клеток, рассматриваемых как открытые системы и моделируемых сферой радиуса R . Если внутренняя структура клетки не изменяется, то производство энтропии внутри этой системы, обусловленное происходящими в клетке биохимическими процессами, пропорционально объему, отток — поверхности, прирост энтропии равен их разности. При некотором значении радиуса R_0 производство энтропии уравнивается ее оттоком, $\Delta S = 0$. Таким образом, поскольку производство энтропии пропорционально R^3 , а отток — R^2 , то при $R > R_0$ энтропия возрастает ($\Delta S > 0$). Рост энтропии означает увеличение беспорядка, клетка погибнет, если не разделится на две части. При делении клетки суммарный объем не меняется, а поверхность увеличивается, поэтому энтропия уменьшается и тем самым поддерживается самоорганизация системы.

5.5. Периодические процессы в экологии и химии

Рассмотренные нами в § 5.3 ячейки Бенара — типичный пример возникновения упорядоченной пространственной структуры из хаотического состояния. Однако структуры могут образовываться и во времени (временные), существуют и пространственно-временные структуры.

Примером временных периодических структур в живой природе может служить эволюция численности зайцев-беляков и рысей. На рис. 5.8 показано изменение числа рысей и зайцев-беляков, установленное по числу заготовленных шкурок, полученных компанией «Хадсон Бей» на протяжении 90 лет. Это типичный пример временных изменений в системе «хищники-жертвы».

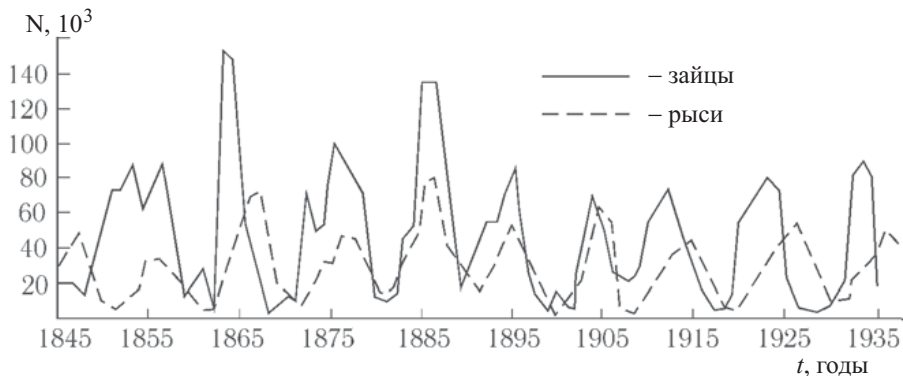


Рис. 5.8

Количественные изменения популяции определяются многими факторами, однако для качественного объяснения временной корреляции на рис. 5.8 можно ограничиться одним наиболее существенным фактором. Рыси питаются зайцами, а зайцы поедают растительный корм. Возрастание числа зайцев приводит к росту запасов доступной пищи у рысей, поэтому они начинают интенсивно размножаться и их число увеличивается. На каком-то этапе рысей становится так много, что уничтожение зайцев происходит очень быстро. Число зайцев начинает медленно убывать, запасы пищи у рысей уменьшаются, и, соответственно уменьшается их численность. В результате число зайцев увеличивается. Рыси снова начинают размножаться, и все повторяется сначала.

Рассмотренный биологический пример известен в литературе под названием процесса «хищник-жертва», или процесса Лотки–Вольтерры. Модель Лотки–Вольтерры — модель борьбы за существование — описывается системой уравнений:

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= ax - cxy, \\ \frac{dy}{dt} &= -by + dx.\end{aligned}\tag{5.10}$$

Здесь x — число «жертв» (зайцы, караси), y — число хищников (рыси, щуки), можно считать даже, что эти переменные соответствуют числу трудящихся и организованных преступников. Коэффициент a описывает скорость естественного прироста зайцев в отсутствие рысей, b — естественное вымирание рысей, лишенных зайцев. Вероятность взаимодействия зайцев и рысей (встречи жертв с хищниками) считается пропорциональной как числу зайцев, так и рысей (член xy). Каждый акт взаимодействия уменьшает популяцию зайцев, но способствует увеличению числа рысей (члены $-cxy$ и $+dx$ в правой части уравнений).

Эта модель описывает не только колебания популяций в экологии, она является также моделью незатухающих концентрационных колебаний в химических системах, о которых пойдет речь дальше. В науке часто встречается ситуация, когда разные явления математически описываются одинаково. В таких случаях говорят об изоморфизме уравнений и о структурном изоморфизме явлений.

Конечно, модель Лотки–Вольтерры является идеализацией, такой же, как, например, математический маятник без затухания. Однако от этого ее значение не уменьшается. С термодинамической точки зрения модель Лотки–Вольтерры интересна тем, что описываемый ею процесс занимает промежуточное значение между устойчивым стационарным состоянием с минимальным производством энтропии и периодическим процессом

с предельным циклом. Предельным циклом называется изолированная замкнутая траектория C , обладающая тем свойством, что все другие траектории в ее окрестности являются спиралями, закручивающимися в направлении C .

Пространство, в котором существует траектория C , это в данном случае пространство концентраций или численностей популяций (фазовое пространство). Если концентрации или численность популяций зависят от времени, то, исключая время, можно найти связь между концентрациями. Геометрически эта связь изображается в виде траектории в фазовом пространстве, перемещение по которой соответствует эволюции системы во времени. Эта траектория является, как принято говорить, фазовым портретом системы. Как выглядит фазовый портрет системы в различных случаях, мы рассмотрим чуть позже в § 5.7. Сейчас мы лишь отметим, что если система находится в устойчивом стационарном состоянии, то произвольная флуктуация затухает и система со временем возвращается в первоначальное стационарное состояние (к своему предельному циклу), как это происходит в режиме теплопроводности на кривой 1 рис. 5.7.

С точки зрения неравновесной термодинамики процесс Лотки–Вольтерры интересен тем, что происходит в системе, где нарушена связь потоков и сил. Термодинамическая сила — для реакций это химическое сродство — в схеме Лотки–Вольтерра равна бесконечности. Система как бы «бесконечно далеко удалена» от состояния равновесия. Вместе с тем система еще не перешла в неустойчивое состояние. На рис. 5.7 это состояние соответствует точке излома. Говорят о колебаниях на термодинамической ветви 1 в отличие от ветви 2 , которая соответствует образованию новой структуры за границей устойчивости термодинамической ветви.

Много примеров образования пространственных, временных и пространственно-временных структур дают нам и химические реакции. Одним из наиболее впечатляющих примеров существования временных структур в химии являются колебательные реакции, которые были впервые обнаружены в 1959 г. Б.П. Белоусовым (1893–1970). Его результаты были настолько неожиданными, что казались многим попросту невозможными и потому вначале не принимались к публикации в научных журналах.

Существенный прогресс в понимании механизма реакции начался с появлением работ А.М. Жаботинского (р. 1938). Классическим примером колебательной химической реакции служит реакция Белоусова–Жаботинского, наблюдавшаяся в растворе серной кислоты (H_2SO_4), малоновой кислоты ($CH_2(COOH)_2$), сульфата церия (Ce_2SO_4) и бромата калия ($KBrO_3$). Точнее, это целая совокупность реакций: в ее основе окислительно-восстано-

вительная реакция ионов церия. Ход процесса определяется катализом превращения ионов церия $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ в присутствии малоновой кислоты с образованием Bz^- . Ион Bz^- является ингибитором обратного процесса, он подавляет обратное превращение. В результате весь Ce^{4+} превращается в Ce^{3+} . Затем начинается обратная реакция, катализируемая одним из промежуточных продуктов реакции — BzO_2^- . Вновь образуется Ce^{4+} , и все начинается снова. Период колебаний зависит от концентраций и находится в интервале от 2 до 100 с.

Чтобы следить за ходом реакции, в раствор добавляют индикатор (ферроин), который меняет свой цвет в зависимости от того, идет ли восстановительная или окислительная реакция. Когда происходит реакция Белоусова–Жаботинского, периодически меняется цвет раствора от красного (избыток Ce^{3+}) до синего (избыток Ce^{4+}). При определенных концентрациях после некоторого числа колебаний спонтанно возникают неоднородности концентрации и образуются устойчивые красные и синие слои, которые можно наблюдать примерно в течение 30 минут.

Реакция Белоусова–Жаботинского — это пример системы, функционирующей за границей устойчивости термодинамической ветви. Экспериментально было показано, что при одних и тех же условиях концентрационные колебания в реакции Белоусова–Жаботинского полностью воспроизводятся по амплитуде, форме и частоте. Это свидетельствует о том, что они соответствуют предельному циклу около неустойчивого стационарного состояния; неустойчивого, так как колебания рано или поздно прекращаются. Таким образом, из какого бы состояния ни началось движение, конечным состоянием будет всегда одна и та же периодическая траектория в пространстве концентраций. Поэтому, в противоположность идущим в колебательном режиме химическим реакциям типа Лотки–Вольтерры, частота колебаний этих реакций является однозначной функцией макроскопических переменных, таких, как концентрация компонентов системы и ее температура. Течение химической реакции становится когерентным во времени. Таким образом, химическая реакция превращается в химические часы.

Процессы изменения концентрации вещества в системах, в которых происходят химические реакции, при некоторых условиях совершенно аналогичны колебательным процессам в нелинейных механических и электрических системах. Иначе говоря, можно найти химические системы, поведение которых сходно с поведением, например, скрипичной струны, по которой проводят смычком, или с поведением систем регулирования и т. д.

Сейчас известно много примеров автоволновых процессов в химически активных средах. Возможно и существование кон-

центрационных волн, исходящих из точечного источника. В таком случае в первоначально однородной среде спонтанно возникают периодические диссипативные структуры — химическая реакция осциллирует с периодом в несколько минут и наблюдаются цветные спирали, расходящиеся от одного или нескольких центров, как это видно из приведенной на рис. 5.9 фотографии концентрационных спиральных автоволн в химически активной среде.

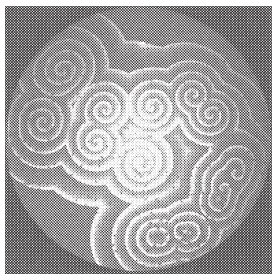


Рис. 5.9

Так как реакция идет в замкнутой системе, система в конце концов приходит в однородное равновесное состояние. Можно сказать, что химический «организм» умирает, задушенный избытком энтропии, которую нет возможности выбрасывать в окружающую среду.

Класс рассмотренных реакций интересен не только тем, что он представляет собой нетривиальное химическое явление, но и тем, что он служит удобной моделью для изучения колебательных и волновых процессов в активных средах. Сюда относятся периодические процессы клеточного метаболизма; волны активности в сердечной ткани и ткани мозга; процессы, происходящие на уровне экологических систем.

5.6. Возникновение хаоса в простой системе

Все наши интуитивные представления о хаотическом, случайном поведении связаны с действием внешних шумов или внутренних флуктуаций. Но в динамической системе ни шумов, ни флуктуаций нет, есть только полная детерминированность — алгоритм, который однозначно определяет поведение системы при заданных начальных условиях! Многие еще могли бы согласиться с тем, что хаотическая динамика возможна в очень сложных системах — системах с очень большим числом степеней свободы (например, для молекул в газе).

Обнаружение и понимание того факта, что хаотическое, случайное поведение возможно даже в очень простых динамических системах, явилось замечательным открытием современной науки. Сейчас эта проблема глубоко интересует гидродинамиков в связи с природой турбулентности, исследователей, прогнозирующих погоду, специалистов по химической кинетике и даже экономистов и социологов. Ведь с помощью теории динамических систем описываются самые разнообразные явления окружающего нас мира.

Рассмотрим два очень показательных эксперимента. Первый из них — колебания жидкого маятника. Поместим воду в тонкую кольцевую трубку, нижняя часть которой подогревается (пусть ее температура равна T_1), а верхняя охлаждается и находится при температуре $T_2 < T_1$ (рис. 5.10). При достаточной разности температур ($\Delta T > \Delta T_{кр1}$) более легкая, нагретая в основании петли часть воды поднимется вверх, заставляя остывшую наверху воду опускаться вниз. Таким образом вся жидкость, почти как твердое тело (поскольку все скорости здесь ничтожны по сравнению со скоростью звука, воду можно считать несжимаемой), будет вращаться внутри трубки. Эта механическая система очень проста — ее можно описать с помощью только трех переменных, зависящих от времени. Одна переменная характеризует скорость жидкости, и две — ее температуру. Как показывает эксперимент, жидкость в такой системе будет совершать очень простое движение — непрерывно вращаться по или против часовой стрелки.

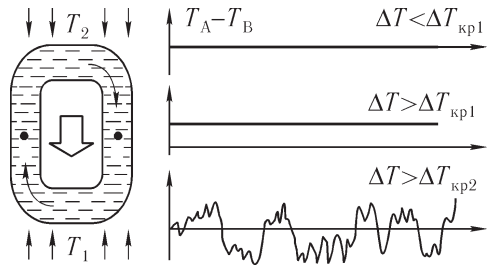


Рис. 5.10

Однако если подогревать воду снизу немного сильнее ($\Delta T > \Delta T_{кр2} > \Delta T_{кр1}$), ситуация заметно усложнится: водяное кольцо внутри петли будет менять направление своего вращения, причем эта смена направлений оказывается случайной во времени, как это видно из рис. 5.10, где приведена зависимость разности температур между левой и правой вертикальными частями петли. Слева — конвективная петля, подогреваемая снизу, справа — зависимость разности температур между точками А и В от времени: при отсутствии конвекции (вверху), при стационарном вращении жидкости (в центре) и при случайном вращении то в одну, то в другую сторону (внизу).

Этот результат можно качественно пояснить следующим образом. Допустим, что в рассматриваемый момент времени жидкость движется по часовой стрелке. При достаточно большой разнице температур снизу и сверху петли (больше $\Delta T_{кр1}$) архимедова сила велика и водяное кольцо ускорится настолько, что остывший сверху жидкий объем, проскочив горячее основание и не успев нагреться, уже не дотягивает до верха петли и приостанавливается (архимедова сила недостаточна, чтобы преодолеть силу вязкости и гравитацию). При этом опускающаяся (правая) часть жидкости теплее и, следовательно, легче поднимающейся. В результате торможения кольца жидкость в его основании нагревается и всплывает, но уже в противоположном направлении.

нии — давление справа меньше, чем слева. Таким образом жидкость начинает раскручиваться против часовой стрелки. Затем все повторяется в обратном порядке. Как показывает эксперимент, при большой разности температур эти смены направлений оказываются случайными — величина нагрева единицы объема жидкости, скорость вращения кольца, его ускорение зависят от очень тонких деталей начального движения.

Теперь обратимся к несколько иному эксперименту, когда стохастические колебания возбуждаются с помощью внешней периодической силы.

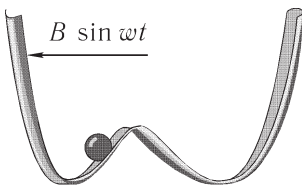


Рис. 5.11

Рассмотрим поведение шарика в желобе с двумя минимумами при периодическом горизонтальном качании желоба (рис. 5.11). Когда амплитуда качаний не слишком велика, шарик колеблется в одной из ямок. С ростом амплитуды он начинает периодически переходить из одной ямки в другую, и, наконец, при дальнейшем увеличении внешней периодической силы число колебаний шарика

в каждой ямке уже случайно, а последовательность этих чисел оказывается совершенно нерегулярной и не содержит никаких закономерностей.

Естественно возникает вопрос, каким же образом в таких простых динамических системах при отсутствии всяких случайных сил движение оказалось случайным? Ведь движения детерминированной системы предопределены формулой ее поведения (алгоритмом), например дифференциальным (или каким-нибудь другим) уравнением. Ответ на этот вопрос, полученный физиками Н.С. Крыловым и М. Борном еще в 50-х годах, заключается в следующем: хаотичность поведения детерминированной системы определяется тем, что всякое (или почти всякое) ее движение неустойчиво. В таком случае даже малые изменения начального состояния приводят к сколь угодно сильному расхождению исходного и возмущенного движений (а это и есть неустойчивость), а значит, более поздние состояния системы фактически непредсказуемы, несмотря на полное знание закона движения.

Подчеркнем, что установившееся сложное хаотическое поведение детерминированной системы с неустойчивыми индивидуальными движениями никак не зависит от неточности задания начальных условий или статистики флуктуаций, приводящих в действие механизм неустойчивости. В этом смысле рассматриваемые системы являются не усилителями шума, а собственно генераторами хаоса. Например, в разобранный нами случае жидкого маятника даже при большой разности температур может, в принципе, существовать режим вращения в одну сто-

рону, когда жидкость медленно вращается и успевает остывать при прохождении через верхнюю часть петли. Однако любое малое отклонение скорости или температуры приведет к тому, что жидкость начнет ускоряться и установится нестационарный режим вращения, «то сюда, то туда», при котором число оборотов жидкого кольца в какую-либо сторону оказывается случайной величиной.

5.7. Пути возникновения хаоса. Каскады Фейгенбаума

При переходе системы от режима периодических колебаний к стохастическому, как это наблюдается в разобранных выше экспериментах, энтропия скачком меняется от нуля до некоторой положительной величины. Но что происходит при этом в фазовом пространстве системы, как возникает стохастичность? Говорят также, каков сценарий развития неустойчивости? Этот вопрос является принципиальным для многих явлений.

Вообще говоря, пути возникновения хаоса могут быть разные, но один из них, наиболее распространенный среди простых систем, заключается в следующем. Пусть движение системы периодически, что соответствует в фазовом пространстве наличию *устойчивого предельного цикла*. Это означает, что все соседние траектории как бы навиваются на эту замкнутую кривую, как это показано на рис. 5.12. Для устойчивых движений характерно затухание малых отклонений, предельный цикл как бы притягивает к себе все близкие траектории и поэтому его называют *аттрактором* (от английского слова *attract*, что значит привлекать, притягивать).

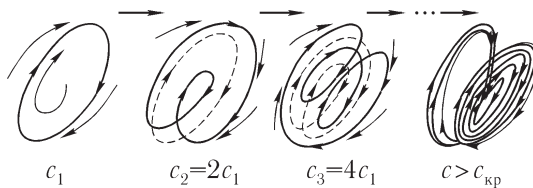


Рис. 5.12

Изменим параметр системы (обозначим его через c) таким образом, что периодический режим теряет устойчивость. При этом нарастают возмущения какого-либо определенного типа. Во многих случаях периодический режим оказывается наиболее неустойчивым по отношению к периодическим возмущениям удвоенного периода (у них наибольшая скорость роста), наибольшее влияние оказывают возмущения с вдвое меньшей частотой.

Геометрически в фазовом пространстве системы этому соответствует рождение вблизи старого замкнутого цикла нового — двухоборотного цикла, как это показано на рис. 5.12. Этот цикл удвоенного периода становится аттрактором, а исходный теряет устойчивость. Затем с ростом параметра c этот двухоборотный цикл сам становится неустойчивым — рождается устойчивый четырехоборотный цикл и т. д. Таким образом через последовательность удвоений периода система переходит к хаосу, причем этот переход осуществляется скачком при некотором критическом значении параметра c .

Оказывается, что удвоение периода — это характерная черта перехода системы от простого периодического к сложному аperiodическому движению. Они оказываются общими для широкого класса гидродинамических, механических, химических, электрических систем. Такие последовательности удвоений периода называют также каскадами Фейгенбаума.

Наглядную физическую иллюстрацию перехода к динамическому хаосу предложил Л. П. Каданов, рассмотрев так называемое логистическое уравнение

$$x_{j+1} = cx_j(1 - x_j), \quad (5.11)$$

Это выражение задает закон преобразования переменной x , и, в частности, оно описывает следующую модельную ситуацию, аналогичную рассмотренному выше примеру с зайцами и рысями. На изолированном острове летом выводятся насекомые общей численностью x_j и кладут яйца. Потомство численностью x_{j+1} появляется лишь на следующее лето. Рост популяции насекомых описывается первым членом в правой части уравнения (5.11), убыль (из-за недостатка пищи при слишком большой

численности насекомых и т. п.) — вторым, c — это параметр скорости роста.

Результаты расчета зависимости численности популяции x_j от параметра c представлены на рис. 5.13. Линии показывают значения численности популяции, которые достигаются при больших j , т. е. когда $j \rightarrow \infty$.

Если $c < 1$, то популяция с ростом j вымирает и исчезает (это условие очевидно: если рост следующего поколения все время меньше предыдущего, то такая популяция вымирает). В области $1 < c < 3$ численность популяции приближается к ненулевому постоянному значению

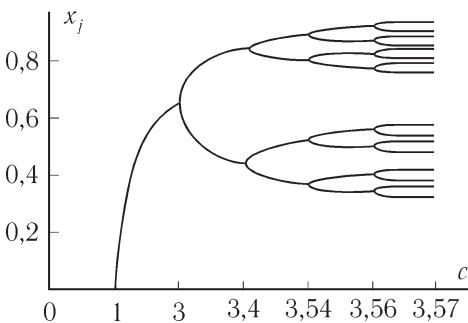


Рис. 5.13

$x^* = 1 - 1/c$, определяемому подстановкой в уравнение вместо x_{j+1} и x_j их предела x^* . Это область стационарных решений. Но уже при $3 < c < 3,4$ появляются две ветви кривой. Численность популяции колеблется между двумя значениями, лежащими на этих ветвях. Сначала численность популяции насекомых с малого значения резко возрастает, откладывается большое число яиц. Но на следующий год возникает перенаселенность, и через год численность популяции снова становится малой. Период возникающих колебаний популяции равен двум годам.

Далее, при $3,4 < c < 3,54$ имеются уже четыре ветви. Возникает четырехстадийный цикл колебаний, период цикла удваивается. Затем появляются 8, 16, 32, ..., 2^n ветвей. Соответственно растет, удваиваясь, период цикла. При значении $c_\infty = 3,57$ движение становится аperiодическим (период цикла стремится к бесконечности), поведение системы приобретает хаотический характер, происходит перекрытие областей различных решений.

Таким образом, в данной модели существует диапазон значений параметра c , когда поведение системы упорядочено и периодически. Внутри этого диапазона с изменением параметра происходит последовательное удвоение периода, затем он становится бесконечным, а поведение системы перестает быть периодическим.

Ученых всегда интересовало, есть ли какая-либо универсальность в сценариях перехода к хаотическому движению или каждый раз это происходит непредсказуемым образом. Такие универсальные законы перехода к хаотическому состоянию при удвоении периода были установлены М. Фейгенбаумом. Эта универсальность заключается в следующем: расстояние между значениями параметра c_n , при котором рождается цикл периода 2^n , и значением $c_{кр}$ удовлетворяет условию

$$c_{кр} - c_n = \text{const} \cdot \delta^{-n}, \quad (5.12)$$

где $\delta = 4,6692016 \dots$ — универсальная постоянная Фейгенбаума. Именно такой является скорость перехода к беспорядку осцилляторов, популяций, жидкостей и вообще всех систем, испытывающих удвоение периода. Это означает, что, обнаружив экспериментально несколько первых удвоений, на основании универсального закона можно предсказать значение параметра $c_{кр}$, вслед за которым в системе возникает хаос.

Примечательно, что законы Фейгенбаума были экспериментально подтверждены для ряда совершенно различных по своей природе систем. С другой стороны, что не менее важно, на основе этого подхода может быть найден ответ на противоположный вопрос: как избежать хаотизации данной конкретной системы. Это имеет большое значение, например, для проблемы управляемого термоядерного синтеза.

5.8. От хаоса к самоорганизации

Все процессы можно разделить на два класса: сложные, или хаотические, и простые, или упорядоченные. Задачей инженеров является создание устройств второго типа: отдельные части механизма, совершающие отдельные упорядоченные действия, объединяются в единое целое для выполнения некоторой общей задачи. Так устроены, например, автомобили, самолеты, радиоприемники и часы. Все они собраны из отдельных простых частей, каждая из которых, по идее, отвечает за одну какую-нибудь функцию механизма. Важными технологическими проблемами являются также учет и сведение к минимуму влияния неупорядоченных процессов, например, сложных атмосферных явлений, вихрей в турбулентном потоке, шумов в электронной схеме и т. д.

Рассмотрим, например, шумовой сигнал, поведение которого нерегулярно и трудно предсказуемо. Описать шум на математическом языке можно, как и любой другой случайный процесс, лишь статистически. Это значит, что хотя и нельзя предсказать, какова будет, например, амплитуда шума в следующий момент времени, но вполне возможно, зная статистические свойства этого случайного процесса, оценить вероятность достижения сигналом каких-то определенных значений. Поэтому исследование неупорядоченных процессов заключается в определении вероятностей и, исходя из вероятностей, в определении того, что нас в данном случае интересует, например какое влияние оказывает турбулентность воздуха на лобовое сопротивление самолета.

Казалось бы, чем выше степень неравновесности, тем надежнее устанавливается в ней хаотическое, турбулентное движение. Является ли это утверждение всеобщим? Оказывается, что нет. Можно привести много примеров детерминированных систем с бесконечным числом степеней свободы, в которых, наоборот, с ростом неравновесности движения становятся все более организованными. Один из них — образование периодических пилообразных или колокообразных волн в газе и плазме, появляющиеся среди хаоса начальных возмущений при увеличении энергии источника. Возникший хаос может при определенных условиях уступить место высокоорганизованной структуре. Многие, кто летал на самолете над облаками, имели удовольствие наблюдать их хорошо упорядоченную, регулярную структуру. Иногда в виде прямоугольных или шестигранных ячеек, иногда в виде валов или «улиц». Всегда вызывает удивление эта картина, возникающая среди беспорядка разнообразных возмущений, нарастающих в слое водяного пара, подогреваемого снизу более теплым воздухом.

Поэтому необычайно интересна и привлекательна обратная проблема — как возникает порядок из беспорядка в сложных

системах. Подчеркнем еще раз, что диссипативные структуры образуются в открытых системах, т. е. в системах, способных обмениваться веществом и энергией с внешней средой. Однако в системах, где возможно формирование структур, второе начало не нарушается. Оно лишь проявляется в более общем виде, уточняя условия структурирования системы. А именно, стационарная неравновесная система, имеющая диссипативную структуру, должна потреблять отрицательную энтропию (негэнтропию). Если диссипативные структуры возникают как очаги внутри большой изолированной системы, то суммарная энтропия будет возрастать. Более того, в расширенной системе, включающей диссипативные структуры, скорость возникновения энтропии выше за счет интенсивной генерации энтропии в структурных очагах.

Понимание совместимости второго начала термодинамики со способностью к самоорганизации — одно из крупнейших достижений современной термодинамики. Заслугой неравновесной термодинамики является осознание того факта, что неравновесность может быть причиной порядка. Оказалось, что необратимые процессы в открытых системах могут приводить к возникновению нового типа динамических состояний материи — диссипативных самоорганизующихся систем. При этом источником нововведений в системе, т. е. источником структурной эволюции, являются флуктуации, «запускающие» механизм неустойчивости, который, в свою очередь, приводит к формированию новой пространственно-временной структуры. И, что необычайно важно, формирование структур происходит вдали от состояния равновесия. В ходе неравновесного процесса из пространственно-однородного состояния самопроизвольно (спонтанно) возникает пространственно-временная структура, которая называется *диссипативной*.

С задачей возникновения порядка из беспорядка тесно связана проблема происхождения жизни на Земле, которая всегда была одной из центральных проблем науки. Конечно, в основе своей это задача биологии, однако не менее принципиален этот вопрос и для физики, ибо в рамках основных физических законов следует понять, каким образом могло произойти возникновение живой природы из неживой. Для физики существенным оказывается следующий опытный факт: большинство биологических механизмов действия свидетельствует о том, что жизнь сопряжена с далекими от равновесия условиями за порогом устойчивости термодинамической ветви. Невольно это приводит к мысли, что происхождение жизни может быть связано с серией последовательных неустойчивостей.

Значение и роль необратимых физических процессов для биологических систем были поняты значительно раньше, чем сфор-

мулированы современные статистические и термодинамические теории необратимых процессов, которые мы рассматривали. Еще в работах В.И. Вернадского содержались представления современной теории самоорганизации.

Макромолекулярные структуры одинаково широко распространены как в неживой, так и в живой природе. При этом на современном этапе можно провести принципиально важное разделение между реализацией макромолекулярных структур в неживой и живой природе. Суть дела состоит в том, что на протяжении долгого времени несмотря на в принципе близкое строение макромолекулярных структур в обоих случаях, считалось, что функционирование их происходит по двум различным законам: в случае неживой природы вполне адекватна квантовая механика, статистическая физика, электродинамика, тогда как в живой природе реализуются особые биотонические закономерности. Однако после создания синергетики стало ясно, что здесь имеет место «один закон, но два различных случая его реализации». Речь идет о том, что термодинамика неравновесных процессов включает в себя возможность анализа явлений как живой, так и неживой природы; отличие состоит лишь в том, что в неживой природе реализуется слабое отклонение от состояния равновесия (на это было указано Онсагером еще в 1938 г.), тогда как в живой природе все макромолекулярные структуры функционируют в условиях сильного отклонения от состояния равновесия, что приводит к процессам самоорганизации на различных уровнях сложной иерархической системы. Интересно отметить, что подобное представление о взаимосвязи живой и неживой природы может явиться основой нового концептуального подхода, в основе которого лежит аналогия явлений живой и неживой природы на молекулярном уровне. Тем самым физика, по крайней мере в принципе, может сказать, почему было возможно зарождение жизни на Земле.

Мы лишь в очень малой степени затронули необычайно большую область современных исследований неравновесных процессов. В их изучении огромную роль играют современные математические методы, биология, биохимия и многие другие области современного естествознания, что выходит далеко за рамки курса общей физики.

Задачи

1. Самоорганизация и эволюция открытых биологических систем на всех уровнях (от клетки до биосферы в целом) происходит вследствие оттока энтропии в окружающую среду. Оценить верхний предел оттока энтропии от Земли. Получаемая Землей от Солнца энергия составляет $dE/dt = 1,2 \cdot 10^{17}$ Вт.

Решение. В силу теплового баланса Земли точно такое же количество тепла, которое получает Земля от Солнца ($T_c = 6000$ К), Земля излучает обратно

в космическое пространство, однако при другой температуре — температура Земли $T_3 = 260$ К. В силу термодинамического соотношения $\delta Q = T dS$, общий экспорт энтропии равен

$$\frac{dS}{dt} \approx \frac{dE}{dt} \left[\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_3} \right] = -6 \cdot 10^{14} \text{ Вт/К}.$$

Плотность оттока энтропии в среднем

$$J_s = \frac{dS/dt}{4\pi R_3^2} = -1 \text{ Вт/(К} \cdot \text{м}^2\text{)}.$$

Это верхний предел экспорта энтропии Землей, ответственный, в частности, за биологическое развитие и эволюцию.

2. По отношению к космическому кораблю организм космонавта является открытой системой, хотя сам корабль хорошо изолирован от окружающего космического пространства. Показать, что стационарное состояние космонавта поддерживается возрастанием энтропии в окружающей среде.

Решение. Общее изменение энтропии всей системы по II началу положительно, т. е.

$$dS = dS_1 + dS_2 > 0,$$

где dS_1 и dS_2 — изменение энтропии космонавта и окружающей среды, причем

$$dS_1 = d_i S_1 + d_e S_1.$$

Здесь $d_i S$ — энтропия, производимая внутри системы, а $d_e S$ — энтропия, поступающая извне или уходящая во внешнюю среду.

Изменение dS_2 происходит в результате обмена среды веществом и энергией с космонавтом — продукции энтропии в среде, окружающей космонавта, практически нет. Поэтому

$$dS_2 = -d_e S_1 \quad \text{и} \quad dS = d_i S_1 > 0.$$

Если состояние космонавта стационарно, то

$$dS_1 = 0, \quad d_e S_1 = -d_i S_1 < 0, \quad dS_2 = dS = d_i S_1 > 0.$$

Стационарное состояние космонавта поддерживается возрастанием энтропии в окружающей среде, определяемым оттоком в нее энтропии из организма космонавта, компенсирующим продукцию энтропии в организме. Энтропия среды возрастает ($dS_2 > 0$) вследствие выделения теплоты космонавтом и вследствие того, что энтропия веществ, выделяемых космонавтом, выше энтропии потребляемых им веществ.

3. Уравнение Навье–Стокса для вязкой жидкости может быть приведено к разностному уравнению

$$u(t+T) = u_0 - \text{Re} \frac{u^2(t)}{u_0}, \quad (5.13)$$

если предположить, что в нем имеется некоторое характерное течение с периодом T . В этом уравнении u — скорость течения, u_0 — некая характерная скорость течения, например, скорость движущегося в нем тела, а Re — число Рейнольдса. Какова будет при этом скорость такого периодического течения? Найти условие устойчивости периодического течения и показать, что на границе устойчивости возникает движение с удвоенным периодом.

Решение. Строго периодическое решение означает, что $u_1(t+T) = u_1(t)$. Подставляя это решение в исходное уравнение (5.13), получаем

$$u_1 = u_0 - \text{Re} \frac{u_1^2}{u_0} \quad \text{откуда} \quad u_1 = \frac{\sqrt{1+4\text{Re}} - 1}{2\text{Re}} u_0. \quad (5.14)$$

Пусть периодическое решение испытывает некоторое возмущение Δu . Подставляя в исходное уравнение решение в виде $u = u_1 + \Delta u$ и ограничиваясь членами первого порядка по Δu , получаем

$$u_1(t+T) + \Delta u(t+T) = u_0 - \operatorname{Re} \frac{u_1^2(t) + 2u_1(t)\Delta u(t)}{u_0}. \quad (5.15)$$

Учитывая, что $u_1(t+T)$ также удовлетворяет исходному уравнению (5.13), получаем соотношение

$$\Delta u(t+T) = -2 \operatorname{Re} \frac{u_1(t)\Delta u(t)}{u_0}. \quad (5.16)$$

Если $2 \operatorname{Re} u_1 < u_0$, то течение устойчиво, так как $|\Delta u(t+T)| < |\Delta u(t)|$, т. е. возмущение затухает. Потеря устойчивости происходит при условии $2 \operatorname{Re} u_1 = u_0$. Найдем величину Re_1 , подставляя это условие в соотношение (5.14):

$$2 \operatorname{Re}_1 u_1 = (\sqrt{1 + 4 \operatorname{Re}} - 1)u_0 \quad \text{откуда} \quad \sqrt{1 + 4 \operatorname{Re}_1} = \frac{2 \operatorname{Re}_1 u_1 + u_0}{u_0} = 2, \quad (5.17)$$

т. е. $\operatorname{Re}_1 = 3/4$. Из уравнения (5.16) следует, что на границе

$$\Delta u(t+T) = -\Delta u(t)$$

и, следовательно,

$$\Delta u(t+2T) = -\Delta u(t+T) = \Delta u(t).$$

Таким образом, течение со скоростью $u_1 + \Delta u$ тоже периодическое, но с периодом $2T$, т. е. с удвоенным периодом исходного течения.

Глава 6

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ

XIX век был богат открытиями. Учение о теплоте превратилось в строгую науку — термодинамику. Учения об электричестве, магнетизме и свете объединились в электродинамику, науку об электромагнитном поле. Казалось, что для полноты научного описания природных явлений с единых позиций достаточно сделать лишь один шаг — применить к электромагнитному полю представление о тепловом равновесии. Задача эта родилась вполне естественно, как только физики стали интересоваться излучением нагретых тел.

Прежде всего возник вопрос о том, можно ли говорить о температуре излучения и вообще о термодинамических свойствах электромагнитного поля. Термодинамика не различает, в какой форме находится материя, ее законы имеют универсальный характер. Все физические системы стремятся к тепловому равновесию, температуры двух систем, находящихся в контакте друг с другом, выравниваются. Однако попытки применить понятие теплового равновесия и законы термодинамики к излучению натолкнулись на неожиданные трудности, которые, как потом оказалось, являются принципиальными. Все расчеты приводили к явно неверным результатам.

Если предположить, что между атомами вещества и излучением есть равновесие, то из законов термодинамики и электродинамики получалось, что чем меньше длина волны, тем больше энергия, приходящаяся на узкий участок спектра в интервале длин волн $\Delta\lambda$. Формула классической термодинамики требовала, чтобы нагретое тело излучало в основном короткие волны. Этот вывод еще осложнился тем, что полная энергия излучения оказалась бесконечной.

Тем самым из законов классической физики следовало, что между атомами и электромагнитным полем не может существовать теплового равновесия. Энергия, накопленная атомами, должна неминуемо быть передана электромагнитному полю. В теории наступила, по образному выражению Эренфеста, ультрафиолетовая катастрофа. Все вокруг нас, и мы сами в том числе, должно было бы охладиться, все тепло перешло бы в «бездонную бочку излучения». Но это было только на бумаге, на опыте никакой катастрофы не происходит.

Как показало дальнейшее развитие физики, именно проблема теплового излучения оказалась тем детонатором, который подорвал казавшиеся незыблемыми классические воззрения.

6.1. Равновесное тепловое излучение

Рассмотрим, как развивались теоретические и экспериментальные исследования теплового излучения. Любое тело, если его нагревать, начинает светиться, и чем выше температура тела, тем ярче оно светится. Сообщенное телу количество тепла представляет собой разность между теплом, которое оно получает от среды, и тем, которое оно излучает (мы предполагаем, что других потерь энергии, в частности из-за теплопроводности, нет). Основной вопрос, который при этом возникает, — подчиняется ли это излучение каким-то универсальным законам или определяется лишь свойствами конкретного тела.

Существенный вклад в решение задачи об излучении внес Густав Кирхгоф. Он показал, что в замкнутом пространстве, непроницаемом для излучения и поддерживаемом при постоянной температуре, устанавливается универсальное излучение «черного тела», зависящее только от температуры, но не от природы стенок.

Черным называют такой предмет, который не отражает, а только поглощает свет. Абсолютно черных тел в природе нет. В видимой части спектра «наиболее черным телом» является сажа, но она прозрачна для электромагнитных волн, длина которых меньше или больше, длины волны видимого света. Лишь внутри непроницаемого для любого излучения ящика в результате многократных испусканий и поглощений стенками электромагнитного излучения как раз устанавливается «равновесное» излучение, соответствующее излучению черного тела (см. рис. 6.1).

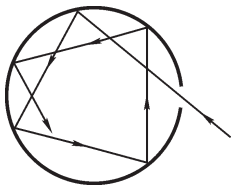


Рис. 6.1

Наблюдать это излучение можно, сделав столь маленькое отверстие, чтобы оно не нарушало равновесия в ящике. Этот способ исследования излучения абсолютно черного тела предложил немецкий физик В. Вин (1864–1928) в 1895 г.

Именно Вин в 1896 г. теоретически пришел к заключению, что энергия излучения на единицу объема и единицу частоты падает по экспоненциальному закону с увеличением отношения ω/T . Закон Вина выглядит следующим образом:

$$\rho(\omega) \propto \omega^3 \exp\left(-\frac{a\omega}{T}\right), \quad (6.1)$$

где a — некая размерная константа. Полученный Вином закон

объяснял, почему с возрастанием температуры максимум интенсивности в спектре излучения все больше и больше смещается к коротким волнам. Несмотря на то, что экспоненциальный спад интенсивности излучения с ростом частоты экспериментально был подтвержден для коротких длин волн, измерения в широком диапазоне длин волн показали значительные отклонения опытных данных от этого закона.

Проблема распределения энергии в спектре теплового излучения была разрешена на заре XX века Максом Планком. В 1938 г. 80-летний Планк вспоминал, что его формула была открыта в воскресенье 7 октября 1900 г. Днем к Планкам в гости пришли Рубенсы, и Генрих Рубенс рассказал Планку, что он, измеряя вместе с Курлбаумом тепловое излучение, обнаружил, что для малых отношений ω/T эксперимент дает пропорциональность интенсивности излучения ρ температуре и тем самым не соответствует закону Вина. В тот же вечер Планк получил формулу для ρ , которая для малых ω/T дает пропорциональность температуре, а при больших переходит в формулу Вина. Так был не выведен, а угадан закон распределения интенсивности по частотам — формула Планка, и 19 октября 1900 г. Планк доложил этот эмпирический закон на заседании Немецкого физического общества.

Чуть меньше двух месяцев потребовалось Планку, чтобы вывести угаданный им закон. Для этого ему пришлось разорвать порочный круг классического подхода к тепловому излучению и прийти к «элементам энергии» (потом уже появилось для них название «фотоны», введенные в науку американским физиком Г. Льюисом (1875–1946) в 1929 г.), которым приписывался смысл частиц. Начало квантовой физики может быть датировано 14 декабря 1900 г., когда Планк доложил свой вывод на заседании Физического общества.

Конечно нам, опираясь на опыт нескольких поколений, вывести спектральное распределение интенсивности теплового излучения намного проще. Рассмотрим замкнутую полость объемом V , стенки которой находятся при температуре T . Равновесное излучение в полости можно рассматривать как фотонный газ, специфика которого заключается в следующем.

1. Число фотонов не сохраняется, а мы имеем дело с динамическим равновесием, когда непрерывно происходит поглощение фотонов стенками и их испускание.

2. Термодинамическое равновесие устанавливается только за счет поглощения и испускания фотонов веществом стенок.

3. В отличие от идеального газа обычных частиц, где тепловое равновесие соответствует максвелловскому распределению частиц по скоростям, все фотоны движутся со скоростью света.

Итак, рассмотрим электромагнитное поле в полости как фотонный идеальный газ (ранее такой идеальный газ уже частично

рассматривался в рамках феноменологической термодинамики). Поскольку фотоны являются бозе-частицами, то в элементарном объеме может быть сколько угодно фотонов данной частоты. Нас будет интересовать, сколько фотонов определенной энергии имеется в нашем объеме, находящемся в равновесии при температуре T . Тепловое равновесие излучения означает, что в полости имеются фотоны различных энергий, причем среднее число фотонов n с данной энергией (частотой ω) определяется только температурой стенок, т. е. электромагнитное поле в полости эквивалентно совокупности гармонических осцилляторов, находящихся в различных возбужденных состояниях.

Действительно, энергия квантового осциллятора, находящегося в n -м состоянии, равна

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad (6.2)$$

но так как нулевую энергию невозможно «отнять» от осциллятора, то его энергию в дальнейшем удобнее отсчитывать от нулевого уровня. В этом случае энергия различных состояний будет определяться по формуле

$$E_n = n\hbar\omega. \quad (6.3)$$

Из этой формулы с очевидностью следует сделанное выше утверждение — в n -м состоянии осциллятор имеет энергию $n\hbar\omega$, что эквивалентно наличию в системе n фотонов с энергией $\hbar\omega$.

Средняя энергия осциллятора

$$\langle E \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} w_n E_n, \quad (6.4)$$

где w_n — вероятность нахождения осциллятора в состоянии с энергией E_n , отсчитываемой от нулевого уровня $E_0 = \hbar\omega/2$. Согласно общему термодинамическому принципу вероятность возбуждения уровня с энергией E_n при заданной температуре определяется больцмановским фактором

$$w_n \propto \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right). \quad (6.5)$$

Поэтому средняя энергия возбуждения осциллятора при заданной температуре равна

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E_n e^{-E_n/k_B T}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_n/k_B T}} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega e^{-n\hbar\omega/k_B T}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\hbar\omega/k_B T}}. \quad (6.6)$$

В этом выражении $Z = \sum e^{-n\hbar\omega/k_B T}$ есть просто геометрическая

прогрессия со знаменателем $q = \exp(-\hbar\omega/k_B T)$ и поэтому

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\hbar\omega/k_B T} = \sum_{n=0}^{\infty} a_n = \frac{a_0}{1-q} = \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)}. \quad (6.7)$$

Теперь заметим, что числитель в выражении (6.6) есть ни что иное как производная от знаменателя по параметру $(-1/k_B T)$, и поэтому с учетом (6.7) он равен

$$\sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega e^{-n\hbar\omega/k_B T} = \frac{dZ}{d(-1/k_B T)} = \frac{\hbar\omega e^{-\hbar\omega/k_B T}}{[1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)]^2}. \quad (6.8)$$

Окончательно имеем

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega e^{-\hbar\omega/k_B T}}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} = \hbar\omega \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}. \quad (6.9)$$

Мы видим, что средняя энергия осциллятора с частотой ω равна энергии фотона с данной частотой, умноженной на так называемый планковский множитель, который фактически определяет среднее число частиц $\bar{n}$ (в нашем случае осцилляторов, или, что то же самое, фотонов с данной частотой) в рассматриваемом состоянии. Это же можно сказать иначе: при данной температуре число фотонов, имеющих в полости, зависит как от температуры, так и от частоты, и чем выше частота фотона при данной температуре, тем меньше число таких фотонов, что на языке осцилляторов означает, что тем меньше вероятность возбуждения осциллятора с данной частотой.

Чтобы найти полную энергию равновесного излучения с частотой ω в интервале частот $d\omega$, надо умножить среднюю энергию осциллятора на число осцилляторов в единице фазового пространства (плотность состояний $g(\omega)$). В связи с этим обратимся к квазиклассическому условию квантования, рассмотренному в § 5.2, которое выглядит так:

$$\oint p \, dx = 2\pi\hbar n. \quad (6.10)$$

Это условие есть ни что иное, как обобщение условия Бора для квантования электронных орбит в атоме $mvr = n\hbar$. Если умножить обе части этого соотношения на 2π , то его левая часть будет как раз интегралом от импульса электрона по круговой орбите радиуса r . В данном случае мы обобщаем это соотношение для любых частиц.

Соотношение (6.10) можно интерпретировать следующим образом. Интеграл $\oint p \, dx$ есть площадь, охватываемая замкнутой классической фазовой траекторией частицы (т. е. кривой в плоскости (p, x) — фазовом пространстве частицы). Разделив эту

площадь на клетки площадью $2\pi\hbar$ каждая, мы получим всего n клеток. Но n есть число квантовых состояний с энергиями, не превышающими заданного ее значения (соответствующего рассматриваемой фазовой траектории). Таким образом, мы можем сказать, что каждому квантовому состоянию соответствует клетка в фазовом пространстве площадью в $2\pi\hbar$. Иначе говоря, число состояний, отнесенное к элементу объема $\Delta p \cdot \Delta x$ фазового пространства, есть

$$\frac{\Delta p \cdot \Delta x}{2\pi\hbar}. \quad (6.11)$$

Итак, приходящийся на одно квантовое состояние фазовый объем равен $2\pi\hbar$. Для трех координат эта величина должна быть возведена в куб.

Величину минимального фазового объема $2\pi\hbar$, приходящегося на каждую координату, можно оценить и на основании соотношения неопределенностей — произведение неопределенностей в координате и импульсе $\Delta x \cdot \Delta p_x \approx 2\pi\hbar$. Это означает, что величина $2\pi\hbar$ определяет, грубо говоря, минимальный объем, который «отводится» частице в фазовом пространстве.

Разделение фазового пространства на ячейки сделано, следовательно, таким образом, что каждой изображающей точке, несмотря на неопределенность ее координат, соответствует вполне определенная ячейка. Дальнейшее деление фазового пространства, или, что то же самое, задание положения изображающей точки с большей точностью (внутри ячейки) не имеет никакого смысла. Просто сопоставление изображающей точки с определенной ячейкой фазового пространства содержит в себе все, что можно сказать относительно состояния системы.

Чтобы найти полное число состояний в фазовом объеме Γ , надо еще учесть вырождение состояния по спину частицы J . Это связано с тем, что любой энергетический уровень $(2J + 1)$ кратно вырожден из-за $(2J + 1)$ возможных проекций момента импульса на заданную ось. Поэтому число разрешенных состояний частиц N определяется по формуле

$$N = (2J + 1) \frac{\Gamma}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (6.12)$$

Соответственно число состояний $g(E)$, приходящихся на единственный интервал энергии, равно

$$g(E) = \frac{dN}{dE}. \quad (6.13)$$

Фазовый объем, занимаемый частицей с импульсами от 0 до p в координатном объеме V , равен

$$\Gamma = \frac{4}{3} \pi p^3 V. \quad (6.14)$$

Поэтому нам надо выразить плотность состояний через производную числа состояний не по энергии, а по импульсу:

$$g(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{dN}{dp} \frac{dp}{dE} \quad (6.15)$$

Таким образом, из формул (6.12)–(6.14) окончательно следует:

$$g(E) = (2J + 1) \frac{4\pi p^2 V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{dp}{dE}. \quad (6.16)$$

Мы получили для плотности состояний общее выражение, которое теперь применим для теплового излучения. Практически во всем интересующем нас диапазоне длин волн мы имеем дело с дипольными фотонами, и поэтому спиновое вырождение для фотонов равно двум. Напомним, что в классической физике спиновое вырождение определяется числом возможных направлений поляризации электромагнитной волны. Кроме того, мы должны в выражении (6.16) учесть, что закон дисперсии фотонов определяется соотношением $E = pc$, откуда следует, что $dp/dE = 1/c$. Поэтому для фотонов число уровней, приходящихся на единичный интервал энергии, или иначе статистический вес, принимает следующий вид:

$$g(E) = \frac{VE^2}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \quad (6.17)$$

Теперь мы можем окончательно вычислить плотность энергии равновесного излучения. Как указывалось выше, для этого надо умножить среднюю энергию осциллятора на число осцилляторов в единице объема. Учитывая, что для фотонов $E = \hbar\omega$, из формул (6.17) и (6.9) получаем

$$dE_\omega = \langle E \rangle g(\omega) d\omega = \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega d\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} = \frac{V\hbar\omega^3 d\omega}{\pi^2 c^3 [\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]}. \quad (6.18)$$

Тем самым плотность энергии излучения с частотой ω в единице объема равна

$$\rho(\omega) = \frac{1}{V} \frac{dE_\omega}{d\omega} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3 [\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]} = \frac{k_B^3 T^3}{\hbar^2 \pi^2 c^3} \frac{\xi^3}{e^\xi - 1}, \quad (6.19)$$

где введено обозначение $\xi = \hbar\omega/k_B T$.

Полученное выражение и есть планковская формула равновесного излучения. График функции (6.19) при разных T показан на рис. 6.2.

Прежде всего найдем, какой частоте соответствует максимум излучения. Продифференцировав выражение (6.19) по ξ , получаем

$$\frac{d\rho}{d\xi} = 0 = \frac{3\xi^2}{e^\xi - 1} - \frac{\xi^3 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2}. \quad (6.20)$$

Отсюда следует, что соответствующий максимуму параметр ξ должен удовлетворять уравнению

$$3(1 - e^{-\xi}) = \xi \implies \xi_{\max} = 2,822. \quad (6.21)$$

Таким образом, $\rho(\omega)$ максимально при

$$\omega \approx 2,8 \frac{k_B T}{\hbar}. \quad (6.22)$$

Мы получили *закон смещения Вина*: частота, соответствующая максимуму излучения абсолютно черного тела, пропорциональна температуре.

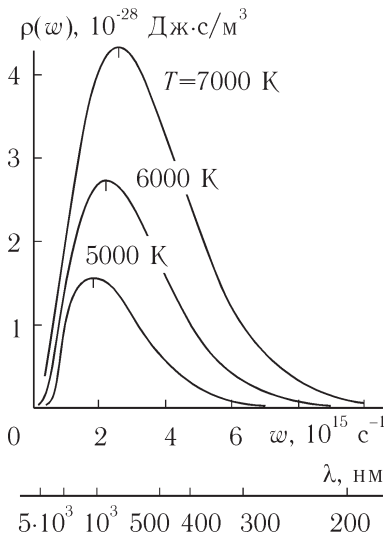


Рис. 6.2

Приведем для сведения длины волн, которые соответствуют максимуму излучения абсолютно черного тела при разных температурах. Если температуру измерять в градусах Кельвина, а длину волны в сантиметрах, то, как легко получается путем дифференцирования $\rho(\omega)$ по длине волны, максимальная интенсивность спектра теплового излучения соответствует длине волны

$$\lambda_{\max} = \frac{0,29}{T}.$$

При комнатной температуре максимум приходится на длину волны $10^5 \text{ \AA}$ (для сравнения: видимый свет соответствует диапазону $(4-7) \cdot 10^3 \text{ \AA}$). Таким образом, тела, находящиеся при комнатной температуре, излучают в далекой инфракрасной области спектра, мы не видим это излучение, а ощущаем его как тепло. При $T = 1500^\circ \text{C}$ максимум в спектре теплового излучения соответствует длине волны $\lambda_{\max} \approx 1,5 \cdot 10^4 \text{ \AA}$ (эта длина волны лежит в инфракрасном диапазоне, но мы уже видим красное свечение тела), при $T = 2200^\circ \text{C}$ (лампа накаливания) это $\sim 10\,000 \text{ \AA}$ и мы наблюдаем яркий желтый свет. Максимум в солнечном свете ($T = 6000^\circ \text{C}$) соответствует $5000 \text{ \AA}$.

В области больших частот излучение падает экспоненциально как $\exp(-\hbar\omega/k_B T)$, а в области малых частот ($k_B T \gg \hbar\omega$) экспоненту можно разложить в ряд, т. е. считать, что $\exp(\hbar\omega/k_B T) \approx 1 + \hbar\omega/k_B T$, и мы получаем

$$\rho(\omega) \approx \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} k_B T. \quad (6.23)$$

Это формула называется *формулой Рэлея–Джинса*. Она была получена в 1900 г. Рэлеем, а затем выведена английским физиком Дж. Джинсом (1877–1946) на основе более строгих соотношений. Это как раз та зависимость, которую наблюдали немецкие физики-экспериментаторы Г. Рубенс (1865–1922) и Ф. Курлбаум (1857–1927). В формулу (6.23) не входит постоянная Планка и это происходит всегда, когда мы переходим к классическому пределу. Поэтому иногда область частот, где $\xi = \hbar\omega/k_B T \ll 1$, называют *классической областью*. Формула Рэлея–Джинса легко получается из простых классических соображений, ибо она представляет собой не что иное, как произведение средней энергии осцилляторов ($k_B T$) на их число в единице объема.

Подводя итог, следует еще раз подчеркнуть, что успех Планка обязан введенной им дискретности спектра излучения осциллятора — для осцилляторов большой частоты, когда $\hbar\omega \gg k_B T$, почти все они «замораживаются» в состоянии с минимальной энергией и вносят малый вклад в тепловую энергию.

6.2. Интегральные характеристики теплового излучения

Обсудим вначале вопрос о том, почему мы называем тепловое излучение равновесным, т. е. почему электромагнитные волны, испускаемые за счет внутренней энергии тел, находятся в равновесии с излучающими телами.

Окружим излучающее тело оболочкой с идеально отражающей поверхностью. Отраженное оболочкой излучение, упав на тело, поглотится им (частично или полностью), и будет происходить непрерывный обмен энергией между телом и заполняющим оболочку излучением. Допустим, что равновесие между телом и излучением нарушено и тело излучает энергии больше, чем поглощает. Тогда внутренняя энергия тела будет убывать, что приведет к понижению температуры. Это в свою очередь обусловит уменьшение количества излучаемой телом энергии. Температура тела будет понижаться до тех пор, пока баланс излучаемой и поглощаемой энергий не восстановится. Совершенно аналогично процесс восстановления равновесия будет происходить и при изменении баланса энергий в другую сторону.

Таким образом, способность теплового излучения находиться в равновесии с излучающими телами обусловлена тем, что его интенсивность возрастает при повышении температуры. К равновесным состояниям и процессам применимы законы термодинамики, поэтому и тепловое излучение должно подчиняться ее общим закономерностям.

Прежде всего рассмотрим, как связаны между собой излучательная и поглощательная способности тел. Рассмотрим замкнутую полость, в которой имеется равновесное излучение при какой-то температуре. В силу полной изотропии излучения выражение для плотности потока энергии Φ_ω в спектральной полосе $d\omega$ и единице телесного угла $d\Omega$ можно записать в виде

$$\frac{d\Phi_\omega}{d\omega} d\Omega = c\rho(\omega) \frac{d\Omega}{4\pi}, \quad d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (6.24)$$

Мы использовали тут обычное соотношение для потока $j = \rho v$, с учетом того, что скорость фотона равна скорости света, а плотность есть плотность энергии равновесного излучения.

Как показано на рис. 6.3, на единицу площади поверхности ΔS полости в единицу времени под углом θ в интервале углов $d\theta$ и $d\varphi$ падает излучение, энергия которого

$$d\Phi_\omega = \frac{c}{4\pi} \rho(\omega) \cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi d\omega. \quad (6.25)$$

Интегрирование по азимутальному углу φ в силу изотропии дает 2π .

Учтем теперь свойства поверхности. Пусть на элементарную площадку поверхности тела падает поток излучения $d\Phi_\omega$, частота которого заключена в интервале $d\omega$. Часть этого потока $d\Phi'_\omega$ будет поглощена телом. Поглощательной способностью тела называется отношение

$$A(\omega) = \frac{d\Phi'_\omega}{d\Phi_\omega}. \quad (6.26)$$

Если наше тело — абсолютно черное, то отношение $A(\omega)$ интенсивностей поглощенного и падающего на тело излучения равно единице. Тело, для которого $A(\omega) = \text{const} < 1$, называют серым. Количество энергии, поглощенное в единицу времени, равно $A(\omega)\Phi_\omega d\omega$ и оно должно при равновесии компенсироваться излучением стенки в том же телесном угле. Если обозначить через $I(\omega)$ поток энергии, испускаемый единицей поверхности тела в интервале частот $d\omega$ (испускательная способность тела), то баланс излученной и поглощенной энергий единицей поверхности стенки под углом θ к ней в интервале углов $d\theta$ определяется равенством

$$\frac{c}{4\pi} \rho(\omega) A(\omega) \cdot 2\pi \cos \theta \sin \theta d\theta d\omega = I(\omega) \cdot 2\pi \sin \theta d\theta d\omega, \quad (6.27)$$

или

$$\frac{I(\omega)}{A(\omega)} = \frac{c}{4\pi} \rho(\omega) \cos \theta. \quad (6.28)$$

Полученное нами соотношение между поглощательной и испускательной способностями тела носит название *закона Кирхгофа*, который получил его в 1859 г. на основе чисто термодина-

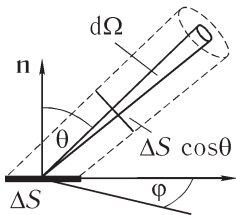


Рис. 6.3

мических закономерностей. Закон Кирхгофа гласит, что, хотя функции $A(\omega)$ и $I(\omega)$ различны для разных материалов, их отношение всегда одно и то же и определяется универсальной функцией частоты и направления. Как следует из закона Кирхгофа, интенсивность излучения пропорциональна косинусу угла между нормалью к поверхности и направлением излучения. Эта закономерность известна как *закон Ламберта* (по имени немецкого ученого И. Ламберта (1728–1777)).

Из закона Кирхгофа следует кажущийся вначале удивительным факт: количество излучаемой энергии пропорционально его поглотительной способности, т. е. лучше всего излучает абсолютно черное тело. Этот результат кажется странным, ибо мы привыкли, что наиболее яркими являются белые предметы. Все дело в том, что мы видим, как правило, не испускаемое телом излучение, а отраженный и рассеянный солнечный свет, который не является в обычных условиях для тел, находящихся при комнатной температуре, равновесным. При комнатных температурах равновесное излучение имеет максимум в области невидимого для нашего глаза инфракрасного диапазона.

Тот факт, что чем больше поглотительная способность тела (чем оно «чернее»), тем выше его излучательная способность, качественно легко понять из следующих рассуждений. Поместим, как мы уже это делали раньше, какое-либо нагретое тело в замкнутую полость. При равновесии излучаемая телом энергия должна быть равна поглощаемой энергии, что эквивалентно закону Кирхгофа.

Так как нам известен закон распределения энергии равновесного излучения по частотам, мы можем найти интегральную излучательную способность абсолютно черного тела, т. е. полную интенсивность излучения с единицы поверхности, находящейся при заданной температуре. Для этого надо проинтегрировать выражение (6.27) по частоте и по всем углам:

$$J_0 = \frac{c}{4\pi} \int_0^\infty \rho(\omega) d\omega \int_0^{\pi/2} 2\pi \sin \theta \cos \theta d\theta. \quad (6.29)$$

Интегрирование по углам производится просто:

$$\int_0^{\pi/2} 2\pi \sin \theta \cos \theta d\theta = 2\pi \int_0^{\pi/2} \sin \theta (d \sin \theta) = \pi, \quad (6.30)$$

а интегрирование по частотам сводится к вычислению следующего интеграла:

$$\rho = \int_0^\infty \rho(\omega) d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}. \quad (6.31)$$

Сделаем замену переменных $x = \hbar\omega/k_B T$, и тогда интеграл (6.31) преобразуется к виду

$$\rho = \frac{k_B^4 T^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

Интеграл в полученном выражении равен $\pi^4/15$ и поэтому

$$\rho = \frac{\pi^2 k_B^4}{15 c^3 \hbar^3} T^4. \quad (6.32)$$

Итак, полная интенсивность излучения с единицы поверхности абсолютно черного тела равна

$$I_0 = \frac{c\rho}{4} = \sigma T^4, \quad (6.33)$$

где $\sigma = \pi^2 k_B^4 / (60 c^2 \hbar^3) = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Дж/м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{К}^4$. Полученное выражение было в 1879 г. выведено австрийским физиком Й. Стефаном (1835–1893) из измерений французских физиков, а в 1884 г. теоретически получено Больцманом на основе применения к излучению понятий давления и температуры и потому называется *законом Стефана–Больцмана*, и соответственно константа σ называется *постоянной Стефана–Больцмана*.

Итак, интенсивность излучения очень сильно зависит от температуры — как четвертая степень абсолютной температуры.

Закон Стефана–Больцмана легко получить качественно на основе следующих рассуждений. Так как закон дисперсии для фотонов $E = pc$, то из соотношения неопределенностей следует, что фотон частоты ω занимает объем порядка

$$(\Delta x)^3 \sim \left(\frac{\hbar}{\Delta p} \right)^3 = \left(\frac{\hbar c}{E} \right)^3 = \left(\frac{c}{\omega} \right)^3. \quad (6.34)$$

Напомним, что как только мы стараемся локализовать частицу в интервале Δx , появляется неопределенность в ее импульсе Δp_x , определяемая по соотношению неопределенностей, а значит ее энергия $E \approx \Delta p c$. Так как энергия фотона равна $\hbar\omega$ и она в среднем по спектру порядка $k_B T$, то плотность энергии равновесного излучения, т. е. энергия в единице объема, равна

$$\rho \approx \frac{\hbar\omega}{(c/\omega)^3} = \frac{\hbar\omega^4}{c^3} \approx \frac{(k_B T)^4}{\hbar^3 c^3}. \quad (6.35)$$

Полученная оценка достаточно близка к точной формуле (6.32), отличаясь от нее на множитель $\pi^2/15$.

6.3. Вынужденное и спонтанное излучения. Лазеры

Рассмотрим процессы взаимодействия излучения с атомом — процессы, играющие фундаментальную роль в квантовых генераторах света.

Пусть в некоем объеме с зеркальными стенками находится в одном и том же состоянии n фотонов и один атом в возбужденном состоянии с уровнями энергии E_2 и E_1 , такими что $E_2 - E_1 = \hbar\omega$, где ω — частота фотона. Динамическое равновесие в системе поддерживается за счет того, что все время происходит то поглощение одного из фотонов, то испускание фотона атомом. Когда атом находится в нижнем состоянии E_1 , то число фотонов в системе равно $(n + 1)$. За большое время t атом много раз будет находиться то в первом, то во втором состоянии, и число переходов из нижнего состояния в верхнее N_{12} практически (с точностью до единицы) будет равно числу обратных переходов N_{21} . Если через $W_{12}^{(1)}$ обозначить вероятность перехода атома в возбужденное состояние под действием одного фотона в единицу времени, а через t_1 — время, которое атом проводит в среднем в нижнем состоянии, то можно написать

$$N_{12} = W_{12}^{(1)}(n + 1)t_1 \approx N_{21}. \quad (6.36)$$

Эту формулу можно переписать следующим образом:

$$N_{12} = nW_{12}^{(1)}t_1 + w_{12}^{(1)}t_1 = N_{21}^{\text{инд}} + N_{21}^{\text{сп}}. \quad (6.37)$$

Итак, переходы из верхнего состояния в нижнее представляют собой сумму двух слагаемых. Первый член в формуле (6.37) зависит от числа имеющихся в системе фотонов и поэтому он описывает индуцированные переходы $N_{21}^{\text{инд}}$, т. е. переходы, происходящие под действием внешнего излучения; второй член вообще не зависит от излучения (от числа фотонов) и он описывает спонтанные, т. е. самопроизвольные переходы атома из возбужденного состояния $N_{21}^{\text{сп}}$. Как следует из формулы (6.37), отношение числа индуцированных переходов к числу спонтанных определяется лишь числом фотонов

$$\frac{N_{21}^{\text{инд}}}{N_{21}^{\text{сп}}} = n. \quad (6.38)$$

Отношение числа вынужденных переходов к числу спонтанных равно, естественно, отношению вероятностей этих переходов, т. е. формула (6.38) может быть записана в виде

$$\frac{w_{21}^{\text{инд}}}{w_{21}^{\text{сп}}} = n, \quad (6.39)$$

откуда следует, что

$$w_{21}^{\text{сп}} = \frac{w_{21}^{\text{инд}}}{n} = W_1^{\text{инд}}, \quad (6.40)$$

где $W_1^{\text{инд}}$ — вероятность индуцированного перехода под действием одного фотона.

Итак, мы получили два весьма существенных результата.

1. Вероятность индуцированного излучения пропорциональна числу имеющих в системе фотонов. Другими словами, чем больше фотонов, тем больше вероятность испустить еще один. На то, что вероятность излучения зависит от числа уже имеющих фотонов, т. е. интенсивности света, впервые обратил внимание еще в 1915 г. А. Эйнштейн.

2. Вероятность спонтанного излучения $w^{\text{сп}}$ равна вероятности индуцированного перехода под влиянием одного фотона $W_1^{\text{инд}}$.

На частном примере мы на самом деле показали справедливость более общего утверждения, которое носит название *принципа детального равновесия* и играет фундаментальную роль в науке. Оно формулируется следующим образом: *если между двумя состояниями возможен переход в одном направлении, то он возможен и в обратном направлении, и вероятности этих переходов (вернее приведенные вероятности, т. е. вероятности переходов, деленные на статистический вес конечного состояния) одинаковы*. Фактически этот принцип является аналогом классической теоремы об обратимости времени — если возможна некоторая траектория частицы, которая проходит телом в одном направлении, то та же самая траектория может быть пройдена телом и в обратном направлении, ибо при изменении знака времени все скорости переменяют знак, а траектории останутся неизменными.

Теперь мы можем рассмотреть более общий случай, когда у нас имеется в системе много таких атомов, из которых N_1 атомов находится в основном состоянии, а N_2 — в возбужденном. В равновесии число атомов, переходящих из основного состояния в возбужденное, должно быть равно числу обратных переходов за тот же временной интервал, и, если среднее число фотонов данной энергии в системе равно $\bar{n}$, то условие равновесия можно записать в виде

$$N_1 \bar{n} W_{12}^{(1)} t = N_2 \bar{n} W_{21}^{\text{инд}} t + N_2 W_{21}^{\text{сп}} t. \quad (6.41)$$

Если температура системы будет столь большая, что $E_2 - E_1 \ll \ll k_B T$, то число атомов в основном и возбужденном состояниях будет почти одинаково ($N_1 \approx N_2$). Из выражения (6.40) и того, что при большой температуре $\bar{n} \gg 1$ и вторым членом в уравнении (6.39) можно пренебречь, следует, что должно выполняться следующее соотношение между вероятностями переходов:

$$W_{12}^{(1)} = W_{21}^{\text{инд}} = W_{21}^{\text{сп}}. \quad (6.42)$$

Поэтому из условия (6.41) имеем, что при любой конечной температуре

$$N_1 \bar{n} = N_2 (\bar{n} + 1), \quad (6.43)$$

то есть

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{\bar{n}}{\bar{n} + 1}. \quad (6.44)$$

Но заселенность уровней при данной температуре определяется бoльцмановским фактором:

$$N_2 N_1 = \frac{e^{-E_2/k_B T}}{e^{-E_1/k_B T}} = e^{-\Delta E/k_B T} = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right),$$

и мы приходим к соотношению

$$\bar{n} \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \right] = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right). \quad (6.45)$$

Окончательно получаем, что при равновесии число фотонов с частотой ω в одном состоянии равно

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}. \quad (6.46)$$

Мы видим, что $\bar{n}$ не что иное, как планковский множитель. Эта формула называется распределением Бозе–Эйнштейна для средних чисел заполнения $\bar{n}$, так как, как уже указывалось, этой формулой определяется среднее число частиц, находящихся в данном состоянии. Хотя это распределение получено для фотонов, оно справедливо также для любых бозе-частиц, т. е. частиц с целым спином.

Перейдем к рассмотрению взаимодействия излучения со средой. Пусть на некую среду, содержащую N атомов при температуре T , падает вдоль оси z монохроматическое излучение интенсивности I и частоты ω такое, что энергия этого излучения равна разности энергетических уровней атомов среды, т. е. это излучение является резонансным для среды. Пусть N_1 — это число атомов среды, находящихся на основном состоянии, а N_2 — число атомов в возбужденном состоянии; естественно, число частиц на обоих уровнях равно всегда полному числу частиц $N_1 + N_2 = N$. В соответствии с полученными выше выводами в среде будут происходить как процессы поглощения, так и спонтанного и индуцированного испусканий, и уравнение энергетического баланса имеет вид

$$dI = -W_a^{(1)} I N_1 dz + W_a^{(1)} I N_2 dz + W_s N_2 dz, \quad (6.47)$$

где $W_a^{(1)}$, W_s — вероятности поглощения и спонтанного излучения одного фотона. Если спонтанное излучение значительно менее вероятно, чем индуцированное (достаточно высока интенсивность падающего излучения), то

$$\frac{dI}{I} = W_a^{(1)} (N_2 - N_1) dz, \quad (6.48)$$

и мы получаем, что интенсивность падающего излучения зависит от расстояния как

$$I = I_0 \exp[W_a^{(1)}(N_2 - N_1)z]. \quad (6.49)$$

Итак, если в среде заселенность уровней соответствует равновесной, то всегда $N_2 < N_1$, при этом происходит затухание только падающей волны. Иначе говоря, в термодинамически равновесной среде поглощение всегда оказывается большим, чем излучение. Чтобы происходило усиление падающего излучения, в среде должна быть неравновесная заселенность уровней, т. е. $N_2 > N_1$. О такой среде говорят как о неравновесной, или как активной среде, т. е. что среда должна находиться при отрицательной температуре, имея в виду, конечно, абсолютную температуру. Иногда говорят также, что это среда с инверсной заселенностью уровней. Все это одно и то же.

Впервые явление вынужденного излучения удалось использовать практически в 1954 г. при создании мазера (Н.Г. Басов и А.М. Прохоров и независимо Дж. Гордон и Ч. Таунс; мазер — это аббревиатура слов «Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation»). Первый оптический лазер был создан только в 1960 г. Слово *лазер* является аббревиатурой слов «Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation», что означает «усиление света вынужденным излучением». Лазеры представляют собой источники очень высокой монохроматичности и направленности.

Существенным моментом всех «обычных» источников света является то, что каждый атом излучает «сам по себе», и индуцированное излучение не играет существенной роли. А вот принципиальным моментом в работе лазеров является то, что возбужденные атомы излучают когерентно. Эта особенность лазеров обусловлена различием физической природы спонтанного и индуцированного излучений.

При спонтанном испускании частота фотона может быть произвольной в пределах контура спектральной линии, ширина которого определяется только шириной энергетических уровней, между которыми происходит лазерный переход. Произвольно также направление распространения фотона и фаза. В отличие от спонтанного излучения, при вынужденном испускании фотоны полностью тождественны фотонам, воздействующим на систему возбужденных атомов. Дело в том, что под действием прошедшей электромагнитной волны электрон, находящийся в возбужденном состоянии, начинает колебаться строго с частотой внешнего поля и в той же фазе. Поэтому, если воздействующая электромагнитная волна монохроматична, то индуцированно испускаемая волна будет тоже монохроматической и иметь ту же частоту и те же направления распространения и поляризации.

Особенности вынужденного испускания позволяют генерировать когерентное излучение. Первой источником является процесс спонтанного излучения, причем наибольшее число фотонов будет испущено, конечно, на резонансной частоте, т. е. частоте, соответствующей разности энергий между атомными уровнями. Далее в игру вступает индуцированный процесс, вероятность которого тоже максимальна на частоте перехода.

Рассмотрим, каким образом можно создать активную среду. В простейшем варианте активная среда представляет собой трехуровневую систему (см. рис. 6.4) — основной 1, возбужденный 3 и метастабильный 2.

Внешнее излучение («накачка») переводит атомы из основного состояния 1 в возбужденное состояние 3. Из этого состояния атомы частично возвращаются в основное состояние, а частично переходят в метастабильное состояние 2. В этом состоянии они накапливаются, пока не возникнет индуцированное излучение. Чтобы свет источника «накачки» использовался эффективно, нужно, чтобы уровень, на который производится накачка (на рис. 6.4 это уровень 3) был достаточно широким, а значит, короткоживущим. Уровень 2, наоборот, должен быть долгоживущим, чтобы спонтанное излучение с этого уровня не могло конкурировать с индуцированным.

Газоразрядная трубка «световой накачки», обвивающая рабочий объем лазера, создает мощный поток фотонов, возбуждающих атомы рабочего вещества. Заметим, что никакое накопление возбужденных атомов во втором возбужденном состоянии невозможно. То самое излучение, которое переводит атомы из основного состояния в возбужденное (состояние 3 на рис. 6.4), вызывает индуцированное излучение этих атомов и их ускоренный переход в основное состояние. В процессе возбуждения часть атомов, однако, высвечивается из второго в первое возбужденное состояние и там накапливается.

Выше мы показали, что в активной среде происходит усиление падающего света. Однако чтобы превратить усилитель в генератор когерентных колебаний, необходимо создать положительную обратную связь. В лазере обратную связь обычно получают, помещая активную среду между двумя параллельными зеркалами, имеющими высокий коэффициент отражения. Два параллельных зеркала образуют оптическую резонансную систему, называемую *открытым резонатором*. Фактически открытый резонатор является разновидностью интерферометра Фабри–Перо.

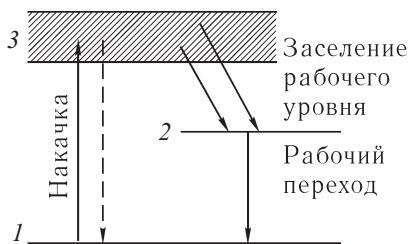


Рис. 6.4

Отличительной особенностью открытого резонатора является то, что для осевых пучков его добротность оказывается очень высокой; потери обусловлены только дифракцией на краях зеркала. Эти потери очень малы и добротность открытого резонатора может достигать огромной величины — порядка 10^9 . Для всех наклонных к оси открытого резонатора световых пучков добротность оказывается малой, так как через несколько отражений наклонные лучи уходят через открытую боковую поверхность. Таким образом, открытый резонатор осуществляет одновременно как частотную фильтрацию излучения (в силу высокой добротности колебаний), так и пространственную фильтрацию (высокую добротность имеют строго осевые пучки). Излучаемая волна отражается от зеркал, опять возвращается в активное вещество, вновь вызывая индуцированные переходы. Атомы в метастабильном состоянии как бы ждут лишь того момента, когда «нужные» фотоны «приказывают» им излучать свет.

В качестве примера лазера, работающего по трехуровневой схеме, рассмотрим лазер на кристалле рубина. Рубином называется кристалл корунда Al_2O_3 , в котором часть ионов алюминия заменена ионами хрома ($\approx 0,05\%$). Именно хром придает корунду красную окраску и его ионы играют основную роль в работе лазера.

Корунд — это диэлектрик с широкой запрещенной зоной между валентной зоной и зоной проводимости (см. § 5.9).

Энергетические уровни хрома в корунде образуют две узкие полосы E_3 и E_4 примесных состояний, лежащие в запрещенной зоне (рис. 6.5). При оптической накачке атомы хрома переходят из основного состояния E_1 в возбужденное — энергетические

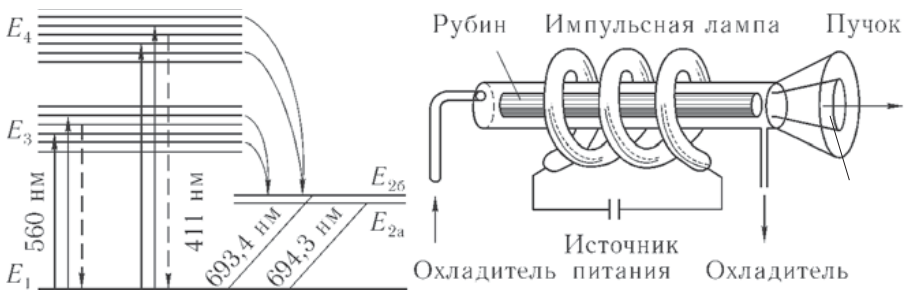


Рис. 6.5

полосы E_3 и E_4 (длины волн этих переходов расположены в зеленой и синей частях спектра видимого света). Благодаря значительной ширине этих полос примерно 10–15% лучистой энергии лампы-вспышки передается возбужденным атомам хрома.

Спонтанный возврат атомов хрома на исходный уровень (он показан штриховой линией на рис. 6.5) менее вероятен, чем переход на расположенные ниже по энергии узкие метастабильные уровни E_{2a} и E_{26} . Время жизни атома в этих состояниях составляет около 10^{-3} с, что очень велико по атомным масштабам. Это способствует быстрому созданию инверсной заселенности уровней рабочего перехода $E_2 \rightarrow E_1$. Более интенсивной является линия с длиной волны $\lambda = 694,3$ нм (с уровня E_{2a}), именно она и усиливается при работе лазера.

Зеркалами оптического резонатора могут служить либо хорошо отполированные и покрытые отражающим слоем торцы самого кристалла либо специально изготовленные зеркала, расположенные вне кристалла. Одно (а иногда и оба) из зеркал делают частично прозрачным. Через него световые кванты выходят из прибора, образуя лазерный луч, как это показано на рис. 6.5.

Резонатор обладает свойством не только накапливать в себе фотоны, излучаемые активной средой, но и осуществлять синхронизацию волн определенных частот. Для синфазности излучения надо, чтобы фаза соответствующей волны частоты ν за один усилительный цикл (один проход от одного зеркала до другого и обратно) менялась на число, кратное 2π . В терминах длин волн это условие соответствует тому, что на длине резонатора должно укладываться целое число полуволн. При двойном проходе через резонатор длины L это соответствует условию

$$2L = n\lambda = n \frac{c}{\nu}. \quad (6.50)$$

Здесь c — скорость света в веществе, если кристалл занимает весь объем резонатора. Из этого условия следует, что резонансными частотами открытого резонатора являются

$$\omega_n = \frac{\pi c}{L} n. \quad (6.51)$$

В силу высокой добротности открытого резонатора, ширина его резонансных частот $\Delta\omega_{\text{рез}}$ оказывается много меньшей естественной ширины лазерного перехода $\Delta\omega_{\text{ест}}$. Поэтому резонатор как бы «выбирает» из всего

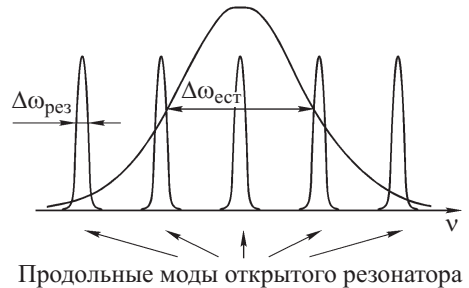


Рис. 6.6

испускаемого диапазона частот лишь дискретные линии, и монохроматичность излучения определяется не естественной шириной, а добротностью резонатора с активной средой (рис. 6.6).

Чем больше число активных атомов, тем, естественно, выше генерируемая лазером мощность. Наибольшая плотность атомов

в твердом теле, однако при этом возникают трудности с отводом тепла, возможен перегрев кристалла. Поэтому, как правило, все твердотельные лазеры работают не в непрерывном, а в импульсном режиме, что обусловлено быстро наступающим перегревом кристалла. Лампы-вспышки создают длинный световой импульс, продолжающийся около миллисекунды. Нарастание и прекращение лазерного импульса происходит намного быстрее. Поэтому за время работы лампы-вспышки успевает родиться множество быстро следующих друг за другом лазерных импульсов. Эти импульсы могут заметно отличаться друг от друга не только по амплитуде, но и по фазе, поэтому монохроматичность излучения не очень высока, но очень велика мощность излучения, ибо в кристалле очень много активных атомов. В рубиновом лазере длиной 20 см и диаметром 1,5 см энергия излучения составляет 1–2 Дж (мощность излучения до 200 МВт). Сфокусированный луч твердотельного лазера легко разрезает металлические листы толщиной 1–2 мм, и поэтому они достаточно широко используются в технологических целях. Под действием мощного лазерного импульса вначале металл плавится, а затем в его парах происходит электрический пробой — явление, также широко используемое в прикладных целях.

Современные твердотельные лазеры обладают столь большой импульсной мощностью, что под действием излучения может даже происходить пробой воздуха, как это видно из приведенной фотографии — рис. 6.7. Видно, что следующие друг за другом короткие импульсы света из мощного неодимового лазера образуют в воздухе светящуюся цепочку.

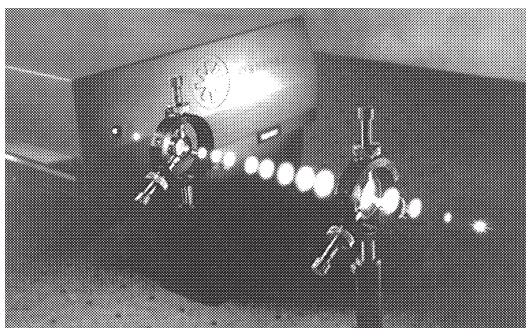


Рис. 6.7

Рассмотрим теперь работу газового гелий-неонового лазера. Эти лазеры работают в непрерывном режиме, их мощность достигает 100 мВт, они обладают высокой монохроматичностью, достаточно просты в изготовлении и нашли очень широкое распространение. Лазер представляет собой наполненную смесь

Не и Ne стеклянную трубку, в которой имеются электроды, служащие для поддержания газового разряда. Возбуждение атомов происходит в результате столкновений их с электронами газоразрядной плазмы.

В гелий-неоновой смеси основным газом является гелий, его в 10 раз больше неона, и поэтому в основном в газовом разряде возбуждаются атомы гелия, а рабочими переходами являются переходы в Ne. Упрощенная схема возбужденных состояний He и Ne показана на рис. 6.8.

В чистом неоне достичь инверсной заселенности почти невозможно, ибо на долгоживущем уровне 5 сразу же собирается много возбужденных атомов, за счет этого происходит и пополнение лазерного нижнего уровня 1 и инверсии между уровнями 1 и 3 не возникает. Наличие гелия резко меняет ситуацию. Для работы лазера существенны два уровня с энергиями $E_2' = 19,82$ и $E_3' = 20,61$ эВ. Спонтанный радиационный переход с этих уровней на основной происходит с малой вероятностью в силу квантовых их характеристик (правил отбора по моменту и четности). Поэтому время жизни атома на уровнях 2' и 3' гелия очень велико.

Однако этих правил запрета нет для электронов, и в результате электронных ударов на этих метастабильных уровнях накапливается очень много атомов гелия. Принципиальным моментом является то, что эти уровни гелия почти совпадают с уровнями 2 и 3 неона. Благодаря этому при столкновениях возбужденных атомов гелия с невозбужденными атомами неона интенсивно происходят безызлучательные переходы атомов гелия в основное состояние с резонансной передачей энергии атомам неона. Этот процесс возбуждения атомов неона на рис. 6.8 изображен штриховыми стрелками. В результате такого резонансного возбуждения концентрации атомов неона на уровнях 2 и 3 сильно возрастают, и возникает их инверсная заселенность уровней по отношению к уровням 1 и 4, что и приводит к лазерному эффекту. Опустошение уровня 1 происходит за счет переходов на уровень 5, снятие возбуждения с которого обусловлено столкновениями атомов неона со стенками трубки. Поэтому эффек-

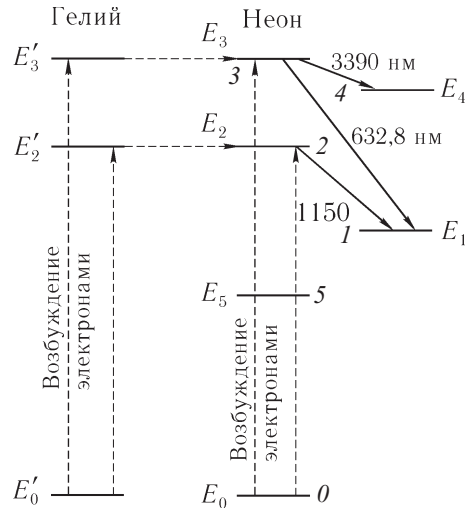


Рис. 6.8

тивность гелий-неоновых лазеров оказывается максимальной при вполне определенном диаметре стеклянной трубки $\sim 2\text{--}5\text{ мм}$.

В зависимости от длины оптического резонатора и устройства его зеркал удастся выделить тот или иной лазерный переход. Как правило, в гелий-неоновом лазере реализуется красное излучение, соответствующее переходу $3\text{--}1$ с длиной волны $632,8\text{ нм}$.

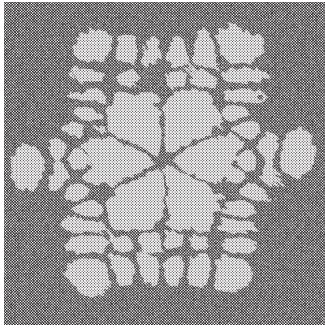


Рис. 6.9

Газовые лазеры обладают очень высокой монохроматичностью, но, как правило, если не делать специальных ограничений пучка, структура выходящего из него пучка в поперечном направлении достаточно сложна, как это видно из приведенной на рис. 6.9 фотографии распределения интенсивности в пучке газового лазера. Выходящий луч имеет в диаметре около $0,5\text{ см}$.

Задачи

1. При измерении интенсивности реликтового излучения американские физики-экспериментаторы А. Пензиас (р. 1933) и Р. Вильсон (р. 1936) использовали обычный радиотелескоп на длине волны $\lambda = 3\text{ см}$, антенный тракт находился при температуре $T = 300\text{ К}$. Этот тракт поглощал 1 % поступающей мощности и естественно создавал тепловой шум, мешающий наблюдениям. Какая эффективная температура тракта в области измерений?

Решение. Оценим вначале температуру, соответствующую излучению с длиной волны 3 см :

$$T = \frac{\pi\omega}{k_B} = \frac{\hbar c}{k_B \lambda} \approx 0,5\text{ К}.$$

Так как эта температура много меньше 300 К , то измеряемая частота лежит в классической области спектра и, согласно закону Рэлея–Джинса,

$$\rho(\omega) = \frac{k_B T}{\pi^2 c^3} \omega^2 \propto T.$$

Если бы антенный тракт был абсолютно черным телом, то он бы поглощал все излучение, на самом деле он «серый» и коэффициент серости в области длин волн около 3 см равен $0,01$. Это значит, что и излучает он $0,01$ часть от интенсивности излучения абсолютно черного тела при температуре 300 К . Итак, так как мощность излучения пропорциональна T , то

$$T_{\text{эф}} = \alpha T,$$

где $\alpha = 0,01$, т. е.

$$T_{\text{эф}} = 0,01 \cdot 300 = 3\text{ К}.$$

Это и есть шумовая температура антенного тракта.

2. Вследствие повышения температуры максимум спектральной энергетической светимости абсолютно черного тела уменьшился с 2 мкм до 1 мкм . Во сколько раз изменилась интегральная энергетическая светимость?

Ответ: в 16 раз.

3. Определить, за какое время медный шар, помещенный в вакуум, охладится с 500 до 300 К. Радиус шара 1 см, поглощательная способность поверхности шара 0,8, удельная теплоемкость меди 390 Дж/(кг · град). Влиянием окружающих тел пренебречь.

Ответ: за 41 мин.

4. При работе 25-ваттной лампы накаливания на переменном токе промышленной частоты (50 Гц) наибольшая и наименьшая температуры нити отличаются на 70 °С. Принимая среднюю температуру нити равной 2450 К, определить относительное изменение лучистого потока $\Delta\Phi/\Phi$ за полупериод («мигание» лампы).

Ответ: 0,11.

5. Определить температуру абсолютно черного тела, спектральная яркость излучения которого равна яркости лазерного излучения светового диапазона с энергией в импульсе $E = 1$ Дж. Считать, что расходимость лазерного пучка определяется дифракцией на выходной апертуре, а монохроматичность излучения — длительностью импульса.

Решение. Эквивалентная температура черного тела будет заведомо столь высокой, что энергия фотонов видимого света $\hbar\omega \ll k_B T$, поэтому мы можем пользоваться для оценки температуры классической формулой Рэлея–Джинса. В таком приближении плотность излучения абсолютно черного тела равна (см. (6.23)):

$$\rho = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} k_B T = \frac{4\pi^2 c^2}{\lambda^2} \frac{k_B T}{\pi^2 c^3} = \frac{4k_B T}{c\lambda^2},$$

а поток (см. (6.33)):

$$I_{\text{чт}} = \frac{c\rho}{4} = \frac{k_B T}{\lambda^2}.$$

Спектральная яркость лазерного излучения, как и любого источника, по определению есть плотность потока излучения q_ν единицы поверхности в единичном интервале частот и в единицу телесного угла

$$I_\lambda = \frac{q_\nu}{\Delta\nu\Delta\Omega},$$

и она связана с энергией излучения соотношением

$$E = q_\nu \pi D^2 \Delta,$$

где D — диаметр выходной апертуры. Согласно условию задачи

$$\Delta\nu \sim \frac{1}{\tau}, \quad \Delta\Omega = \pi \left(\frac{\lambda}{D} \right)^2.$$

Таким образом, яркость лазерного излучения равна

$$I_\lambda = \frac{q_\nu \tau}{\pi(\lambda/D)^2} = \frac{4E}{\pi^2 \lambda^2}.$$

Приравнивая яркости лазерного излучения и излучения абсолютно черного тела, окончательно имеем

$$T = \frac{4E}{\pi^2 k_B} \approx 4 \cdot 10^{22} \text{ К}.$$

Глава 7

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Весь окружающий нас мир построен всего лишь из трех частиц: электронов, протонов и нейтронов, и можно лишь поражаться тому многообразию веществ, которые из них возникают. В зависимости от состава, температуры, давления вещество может быть в газообразном, жидком или твердом состоянии. Рядом со сверхтвердым алмазом и жаропрочным асбестом соседствуют мягкий воск и легко воспламеняющаяся бумага. Наряду с прекрасно проводящими электрический ток медью и алюминием — изоляторы, такие как фарфор и слюда. Задача физики — понять первопричину всего этого многообразия окружающего нас мира, объяснить наблюдаемые феноменологические закономерности и уметь предсказывать свойства новых веществ и соединений.

Предыдущие разделы были посвящены главным образом рассмотрению свойств веществ в газообразном и жидком состояниях. Сейчас мы приступаем к изучению свойств твердых тел.

Мы будем рассматривать в дальнейшем свойства только кристаллических тел, т.е. свойства тел, образующих в твердом состоянии упорядоченную структуру. Реально переход тела из жидкой (или газообразной) фазы в твердое состояние не обязательно сопровождается кристаллизацией тела, он может приводить к аморфизации тела, в том числе и к образованию стеклообразного состояния, которое получается из вязкого расплава при быстром его охлаждении, т.е. твердением без кристаллизации.

7.1. Симметрия кристаллов

При первом знакомстве с кристаллами прежде всего бросается в глаза их правильная многогранная форма. Этот образ кристалла в виде правильного многогранника возник у нас от драгоценных камней, природных минералов и искусственных кристаллов. Прозрачный кварц и красный рубин, мягкий тальк и сверхтвердый алмаз, микроскопические крупинки сахарного песка и гигантские сталактиты — вот лишь некоторые представители удивительно многообразного царства кристаллов. На рис. 7.1 приведена в качестве примера фотография друзы горного хрусталя.

Такие кристаллы часто называют *монокристаллами*, чтобы отличить их от *поликристаллов* — конгломерата микроскопических кристалликов, которыми является большинство минералов и металлов. Как правило, нас будут интересовать физические свойства монокристаллов, так как свойства поликристаллов определяются не только свойствами самих микроскопических кристалликов, а во многом их взаимным расположением и способом соединения.

Многие выращивали в школьные годы из водных растворов квасцов большие октаэдры кристаллов, поражающие своей геометрической правильностью. Монокристалл может иметь и кубическую форму, как кристалл поваренной соли, и форму ромбической призмы, как кристалл сегнетовой соли, октаэдра или плоского треугольника, как кристалл титаната бария. Его форма может быть и более сложной комбинацией простых геометрических фигур, но это — его естественная форма. Таким его сотворила природа.

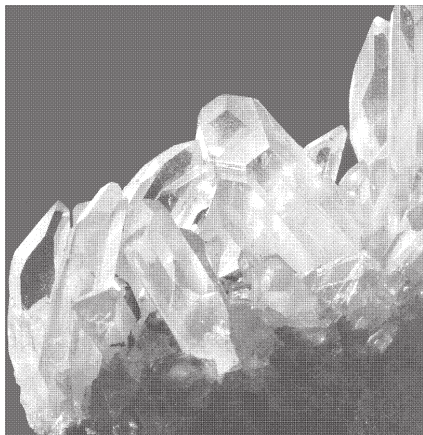


Рис. 7.1

Естественно возникает вопрос, почему форма кристаллов так геометрически совершенна? Ответ был дан уже в конце XVI в. немецким ученым И. Кеплером (1571–1630) и английским физиком Р. Гуком (1635–1703). Правильную форму кристаллов поваренной соли и квасцов они объясняли тем, что эти кристаллы состоят из плотно упакованных частичек сферической формы. Идея решетчатого строения кристаллов буквально «носила в воздухе», однако высказана она была впервые в конце XVII в. французским кристаллографом Р. Аюи.

Вот какая легенда дошла до нас о счастливом случае, натолкнувшем Аюи на мысль о внутреннем решетчатом строении кристаллов.

«Однажды, находясь в гостях у знакомого любителя и собирателя минералов, Аюи взял в руки и рассматривал друзу призматических кристаллов кальцита. По оплошности Аюи друза упала на пол и разбилась, причем кристаллы раскололись на несколько кусков правильной ромбоэдрической формы. Дома Аюи раскол все кристаллы кальцита из собственной коллекции. Несмотря на то, что эти кристаллы обладали самой разнообразной формой и в ряде случаев вовсе не имели в своем облике граней ромбоэдра, у осколков наблюдались

только эти грани. Осколки, в свою очередь, раскалывались на все более и более мелкие ромбоэдры. Увидев это, Аюи будто бы воскликнул: «Все найдено!»

Преимущественное раскалывание кристаллов по некоторым плоскостям, называемым *плоскостями спайности*, было известно давно. Однако только Аюи понял, что такое раскалывание кристалла, будучи продолжено достаточно большое число раз, приведет к получению предельно малых многогранных частичек, которые уже нельзя будет расколоть без нарушения природы их вещества. Из этих частичек, как из кирпичиков, строится кристалл, вырастая в природных или искусственных условиях. Эти кирпичики образуют как бы бесконечную (учитывая их малость по сравнению с макроскопическим кристаллом) пространственную решетку.

Умозрительная, хотя и основанная на наблюдении реально существующего явления — спайности, — теория решетчатого строения кристаллов Аюи только через 130 лет получила свое экспериментальное подтверждение. В 1912 г. немецкие физики М. Лауэ (1879–1960), В. Фридрих (1883–1949) и П. Книппинг (1883–1935) обнаружили дифракцию рентгеновских лучей в кристаллах. Поскольку рентгеновское излучение — это просто электромагнитные волны, их дифракция может происходить только на пространственной решетке кристалла, т. е. на цепочках атомов или ионов, расстояния между которыми сравнимы с длиной волны рентгеновского излучения. Реальность пространственной структуры была доказана. Современные экспериментальные методы дают возможность «непосредственно увидеть» расположение атомов кристалла в пространстве. На рисунках 7.2 и 7.3 показано, как выглядит кристалл вольфрама в ионном микроскопе и решетка висмута в туннельном электронном микроскопе.

Принципиальными особенностями кристаллических тел являются их трансляционная симметрия, т. е. тот факт, что в кристаллах их структура (пространственное расположение ее элементов) полностью повторяется через определенное расстояние, называемое *периодом решетки*.

Принято говорить, что в отличие от дальнего порядка, наблюдаемого в кристаллах (упорядоченное расположение частиц в узлах кристаллической решетки сохраняется по всему объему кристалла), в жидкостях и аморфных телах имеет место ближний порядок в расположении частиц. Это означает, что по отношению к любой частице расположение ближайших соседей является упорядоченным, хотя и не так четко, как в кристалле, но по мере удаления от данной частицы расположение по отношению к ней других частиц становится все менее упорядоченным и довольно быстро (на расстоянии 3–4 эффективных диаметра молекулы) порядок в расположении частиц полностью исчезает.

Ошибочным является представление, что переход вещества из жидкого состояния в твердое означает сближение молекул, которое сопровождается увеличением сил сцепления между ними, а это и создает «твердость» вещества. Дело в том, что некоторые вещества (вода, висмут, сурьма) при кристаллизации

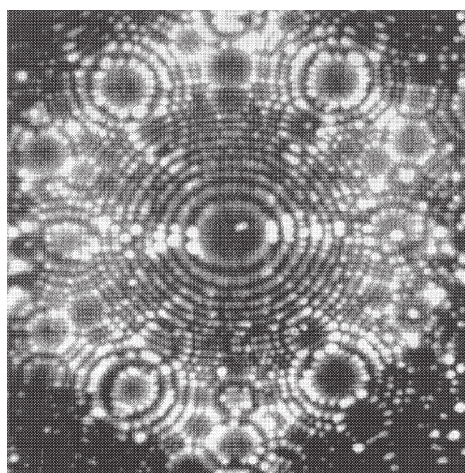


Рис. 7.2

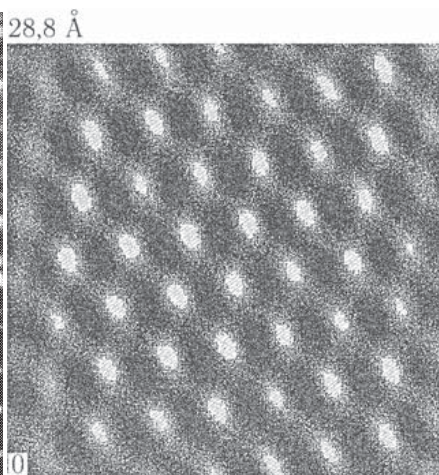


Рис. 7.3

увеличиваются в объеме, следовательно среднее расстояние между соседними молекулами у этих веществ будут в твердой фазе больше, чем в жидкой, хотя, безусловно, в твердой фазе молекулы будут прочнее связаны между собой. Исходя из этого можно утверждать, что решающим фактором в процессе отвердевания кристаллических тел является не уменьшение расстояния между соседними частицами, а ограничение свободы их теплового движения. Само же ограничение обусловлено увеличением сил связи между частицами, которое возникает при упорядоченном расположении их в кристалле.

Итак, причиной геометрически правильной внешней формы кристалла является геометрически правильное внутреннее его строение — *пространственная решетка*. Пространственная решетка — это, конечно, абстракция. Просто в пространстве, которое занимает кристалл, наблюдается правильное, закономерное чередование атомов или ионов. Если их соединить воображаемыми прямыми, то получим пространственную решетку, в узлах которой располагаются атомы или ионы.

Для наглядности рассмотрим простой пример — кристалл хлористого натрия (поваренной соли) — см. рис. 7.4. Структура этого кристалла представляет собой кубическую решетку, где каждый ион Na^+ окружен шестью ионами Cl^- на расстоянии $2,81 \text{ \AA}$ и, в свою очередь, каждый ион Cl^- окружен шестью

ионами Na^+ . Поэтому ясно, что если кристалл хлористого натрия выращивается в равновесных условиях, то при наслаивании одной сетки чередующихся ионов Na^+ и Cl^- на другую образуется монокристалл кубической внешней формы.

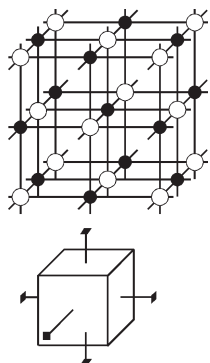


Рис. 7.4

Это очевидный пример. В других случаях, когда пространственные решетки более сложны, внешнюю форму кристаллов угадать не легко. Но есть общее свойство, которое однозначно показывает, как пространственная решетка определяет макроскопическую форму кристалла, и это свойство — *симметрия*.

Симметрия «правит» миром кристаллов. Это общее свойство, определяющее законы расположения структурных элементов в пространственной решетке, взаимное расположение граней макроскопического кристалла, диктующее, какими физическими свойствами может обладать кристалл и по каким пространственным направлениям в нем эти свойства проявляются. Свойство симметрии является проявлением общих фундаментальных законов природы. Вообще под симметрией следует понимать способность фигуры закономерно повторять в себе свои части.

Например, при повороте куба вокруг трех прямых, мысленно проведенных через центры противоположных граней, он будет повторять себя через каждые 90° (см. рис. 7.4). Другой пример — прямоугольный параллелепипед. Если мы разделим его мысленно плоскостями, проходящими через середины ребер, и поменяем местами части фигуры над и под этими плоскостями, то увидим, что фигура совместилась сама с собой.

Симметрия внешней формы кристалла является проявлением геометрически правильного, симметричного расположения атомов и ионов. Рассмотрим, например, кубическую решетку. Считая ее бесконечной (еще раз отметим, что в макроскопических масштабах мы имеем дело с громадным числом элементов кристалла; если ребро куба равно 1 см, то оно состоит примерно из $3 \cdot 10^{27}$ ионов!), проведем прямые через любую цепочку чередующихся ионов Na^+ и Cl^- в том месте, где они расположены особенно близко друг к другу. Тогда при повороте решетки вокруг любой из прямых на 90° получаем решетку совершенно идентичную первоначальной. Однако нетрудно сообразить, что в кристалле конечных размеров в каждом направлении расположена одна такая ось, а в бесконечной пространственной решетке имеется бесконечное число таких параллельных прямых.

Это очень важный вопрос, и связан он с основным признаком пространственной решетки — ее бесконечностью. Как мыслен-

но можно построить бесконечную пространственную решетку? Выберем в любом месте пространства начало координат и поместим в эту точку, для простоты, атом или ион. Теперь из начала координат проведем три взаимно перпендикулярных вектора (в общем случае они могут иметь любое направление), длина каждого из которых равна расстояниям до ближайших атомов или ионов того же сорта, что и помещенный в начало координат. Эти три вектора, называемые *векторами трансляции*, позволяют построить бесконечную пространственную решетку. Для этого надо просто переносить все атомы или ионы решетки из первоначального положения на расстояния равные трансляциям по их направлениям в пространстве.

Обозначим векторы трансляции через **a**, **b**, **c**. Параллелепипед, имеющий в качестве ребер векторы **a**, **b**, **c**, называется *примитивной ячейкой*. Посредством соответствующих операций трансляций с помощью примитивной ячейки можно заполнить все пространство кристаллической структуры. Вообще говоря, можно выбрать бесконечное число элементарных ячеек, путем трансляции которых получается кристаллическая структура, но примитивная ячейка является элементарной ячейкой минимального объема.

Существует много таких физических явлений, в которых атомная структура вещества не проявляется непосредственным образом. При изучении этих явлений вещество можно рассматривать как сплошную среду, отвлекаясь от его внутренней структуры. Таковы, например, тепловое расширение тел, их деформация под влиянием внешних сил, диэлектрическая проницаемость, оптические свойства и т. п. Свойства вещества как сплошной среды называют *макроскопическими свойствами*.

Макроскопические свойства кристалла различны по разным направлениям в нем. Например, особенности прохождения света через кристалл зависят от направления луча; тепловое расширение кристалла происходит, вообще говоря, различно по разным направлениям; деформация кристалла зависит от ориентации внешних сил и т. п. Происхождение этой зависимости свойств от направления связано, конечно, со структурой кристалла. Так, например, растяжение кубического кристалла вдоль направления, параллельного ребрам кубических ячеек его решетки, будет происходить не так, как при растяжении вдоль диагонали этих ячеек, ибо величина связи между атомами зависит от расстояния между ними.

Зависимость физических свойств тела от направления называется *анизотропией*. Анизотропия является характерной особенностью кристаллов, и в этом отношении они принципиально отличаются от *изотропных* сред — жидкостей и газов, — свойства которых одинаковы по всем направлениям.

Естественно, что кристалл выступает как однородная непрерывная и анизотропная среда только по отношению к своим макроскопическим свойствам, но эти макроскопические свойства, в конце концов, определяются силами, действующими между структурными элементами пространственной решетки, а, следовательно, природой самих ионов, атомов или молекул, из которых построен кристалл. Этим же определяются и законы повторяемости структурных элементов пространственной решетки, ее симметрия. Это значит, что все физические свойства макроскопического кристалла связаны с его симметрией.

Каковы же элементы симметрии пространственной фигуры? Это воображаемые геометрические образы: точки, прямые и плоскости, относительно которых однообразно располагаются части фигур. Наличие плоскости симметрии свидетельствует о том, что одна часть фигуры совместится с другой, если перенести все ее точки по другую сторону плоскости по перпендикулярам к ней на равные расстояния. В таком случае говорят также, что это соответствует зеркальной симметрии фигуры.

Зеркальная симметрия, или симметрия левого и правого, широко распространена в природе. Почти одновременно понятие симметрии возникло в архитектуре и скульптуре как синоним гармоничности и красоты. Даже без строгих определений каждый скажет, что тело человека обладает зеркальной симметрией (см. рис. 7.5), где изображен рисунок Леонардо да

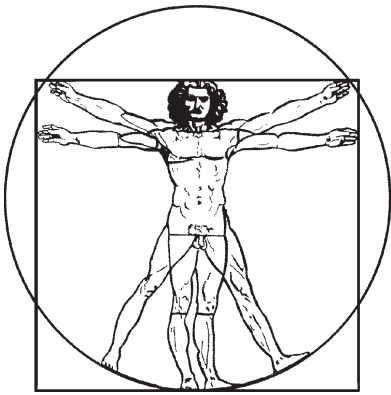


Рис. 7.5

Винчи, иллюстрирующий зеркальную симметрию человеческого тела. Зеркальной симметрией обладают листья деревьев и трав, насекомые, птицы и звери.

Ось симметрии — это прямая, при повороте вокруг которой на определенный угол фигура или части фигуры совмещаются сами с собой. Порядок оси или число совмещений при повороте на 360° определяется выражением

$$n = \frac{360^\circ}{\alpha}, \quad (7.1)$$

где α — угол наименьшего поворота, приводящего фигуру в совмещение. Порядок оси — целое число, и потому возможны следующие оси симметрии: ось первого порядка ($n = 1$), это естественно возможно для любой фигуры, ибо при повороте на $\alpha = 360^\circ$ фигура совмещается сама с собой; второго ($\alpha = 180^\circ$), третьего ($\alpha = 120^\circ$) и т. д. На рис. 7.6 изображены составленные из тетраэдров геометрические фигуры, иллюстрирующие различ-

ные законы их симметрии. На рис. 7.6 *а* показаны четыре одинаковых тетраэдра, в их расположении нет закономерности. Но эти тетраэдры можно расположить так, что получатся фигуры с осями 2-го, 3-го и 4-го порядков, приведенные на рис. 7.6 *в*, *г* и *д*. На рис. 7.6 *б* показана фигура, составленная из таких же тетраэдров, но обладающая плоскостью симметрии C на рисунке эта плоскость проходит через ось CD , при отражении в этой плоскости вершины левого тетраэдра A и B переходят в вершины A' и B' правого тетраэдра.

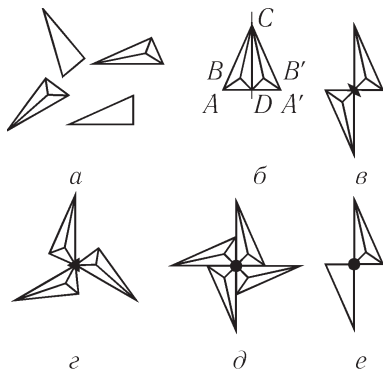


Рис. 7.6

Элементы симметрии не исчерпываются только плоскостью и поворотными осями симметрии. Представим себе, что два тетраэдра связаны как бы осью симметрии 2-го порядка, но при этом их вершины направлены в противоположные стороны (см. рис. 7.6 *е*). Как понять такую операцию? В принципе это очень просто. Имеется особая точка (ее называют *центр инверсии*, или *центр симметрии*) — общая вершина двух тетраэдров, — отражением в которой фигура совмещается сама с собой.

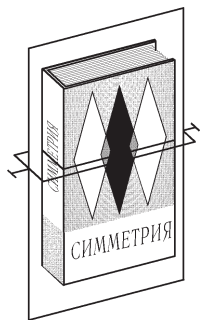


Рис. 7.7

Материальные фигуры и тем более кристаллы обладают, как правило, не одним элементом симметрии. Вот, например, книга (рис. 7.7): у нее кроме оси 2-го порядка есть еще две плоскости симметрии, проходящие через эту ось. Кроме того, как и всякая фигура, книга преобразуется в себя при повороте на 360° , т. е. у нее присутствует ось 1-го порядка.

Полный набор элементов симметрии какой-либо материальной фигуры называется *группой (видом) симметрии* этой фигуры. Почему для физики особое значение имеют группы симметрии? Оказывается, что именно они чаще всего определяют то или иное физическое явление в кристаллах.

7.2. Классификация кристаллов

В основе кристаллической решетки лежит элементарная кристаллографическая ячейка, представляющая собой параллелепипед с характерным для данной решетки расположением атомов.

Важнейшим геометрическим свойством кристаллов, кристаллических решеток и их элементарных ячеек является, как мы

уже обсуждали в предыдущем параграфе, симметрия по отношению к определенным направлениям (осям) и плоскостям. Число возможных видов симметрии ограничено. Французский кристаллограф О. Браве (1811–1863) в 1848 г. положил начало геометрической теории структуры кристаллов и показал, что в зависимости от соотношения величин и взаимной ориентации ребер элементарной кристаллической ячейки может существовать 14 типов кристаллических решеток, которые получили название *решеток Браве*.

Различают примитивные (простые), базоцентрированные, объемноцентрированные и гранецентрированные решетки Браве. Если узлы кристаллической решетки расположены только в вершинах параллелепипеда, представляющего собой элементарную ячейку, то такая решетка называется *примитивной* или *простой*. Если же, кроме того, имеются узлы в центре основания параллелепипеда, то решетка называется *базоцентрированной*, если есть узел в месте пересечения пространственных диагоналей — решетка называется *объемноцентрированной*, а если имеются узлы в центре всех боковых граней — *гранецентрированной*.

Почти половина всех элементов образует кристаллы кубической или гексагональной симметрии, которые мы рассмотрим подробно. В кристаллах кубической системы возможны три решетки: простая, объемноцентрированная и гранецентрированная. В кубической системе все углы элементарной ячейки прямые и все ребра ее равны между собой. Элементарная ячейка гексагональной системы представляет собой прямую призму, в основании которой лежит ромб с углами 60° и 120° . Два угла между осями ячейки прямые, а один равен 120° .

Во многих случаях можно считать, что кристалл представляет собой систему из соприкасающихся твердых шаров. Минимуму энергии будет соответствовать такая структура, в которой шары наиболее плотно упакованы. Плотность упаковки или коэффициент компактности определяется отношением объема частиц к объему элементарной ячейки. В случае частиц одного сорта кратчайший период a и соотношение между ним и радиусом шаров определяет контакт между соседними шарами.

Сравним между собой в такой модели три возможных кубических структуры.

1. Простая кубическая ячейка, когда атомы находятся лишь в узлах куба: в этом случае на одну примитивную ячейку приходится один атом.

2. Гранецентрированная кубическая решетка (г. ц. к.): атомы находятся не только в узлах, но и посередине шести граней; такую структуру имеет, например, хлористый натрий.

3. Объемноцентрированная кубическая решетка (о. ц. к.): атомы находятся в узлах куба, и, кроме того, один в его центре.

Наиболее «рыхлой» оказывается структура простого куба, и химические элементы «предпочитают» не кристаллизоваться в такие структуры, хотя многие вещества в кристаллическом состоянии обладают структурой простого куба — например, CsCl, CuPd, BeCu, LiHg. Наибольшей компактностью обладает г. ц. к. структура, поэтому ее называют также кубической структурой с плотной упаковкой. Однако расположить одинаковые твердые шары в пространстве так, чтобы остающийся между ними объем был минимален, можно и другим способом — образуя гексагональную плотную упаковку (г. п. у.), причем в этой структуре плотность упаковки оказывается равной 0,74, как и в г. ц. к.

Поэтому многие металлы при определенных температурах довольно легко изменяют свою структуру с гранецентрированной кубической на структуру с гексагональной плотной упаковкой и наоборот. Каркас такой ячейки имеет гексагональное основание, соответствующее плотной упаковке твердых шаров (как мячей на столе). Следующая атомная плоскость упакована аналогично, но сдвинута так, что ее атомы располагаются между атомами первой плоскости; третья плоскость упакована так же, и ее атомы лежат в точности над атомами первой плоскости; четвертая плоскость расположена аналогично второй и т. д., как это показано на рис. 7.8, где показаны три простейшие кристаллические решетки — гранецентрированный куб (г. ц. к.), объемноцентрированный куб (о. ц. к.) и гексагональная структура плотной упаковки (г. п. у.) и их схематические представления.

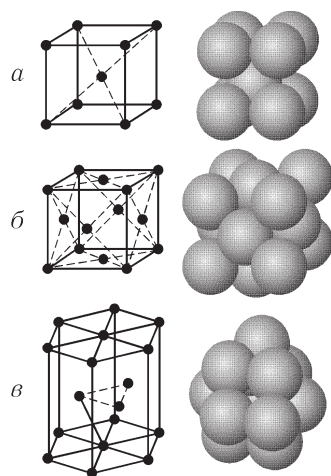


Рис. 7.8

7.3. Типы связей в кристаллах

Классификация кристаллов по кристаллическим системам дает представление о геометрических характеристиках кристалла, но не затрагивает вопроса о природе сил, удерживающих атомы (молекулы или ионы) в определенных местах друг относительно друга — в узлах кристаллической решетки. Классификацию кристаллов можно провести по другому принципу — в зависимости от физической природы сил, действующих между частицами

кристалла. В таком случае мы получаем четыре типа кристаллов (и кристаллических решеток): ионные, атомные, металлические и молекулярные. Фактически, рассматривая кристаллы с этой точки зрения, мы ищем структуру основного состояния.

Атомные кристаллы. В узлах кристаллической решетки атомных кристаллов находятся атомы того или другого вещества. Атомные или гомеополярные кристаллы образуются при наличии так называемой *гомеополярной* или *ковалентной связи*. Такая связь есть результат квантовомеханического обменного взаимодействия, которое подробно разбиралось раньше на примере молекулы водорода. Ковалентная химическая связь возникает между двумя атомами за счет образования общей пары валентных электронов по одному от каждого атома. За счет ковалентных связей образуются кристаллы углерода (алмаз), кремния, германия, серого олова. Гомеополярная связь бывает не только между одинаковыми атомами, но и между атомами различных элементов — например, карбид кремния SiC , нитрид алюминия AlN .

Ковалентная связь образуется в том направлении, в котором расположена наибольшая часть электронного облака обобществленных электронов. Это означает, что такая связь имеет направленный характер и под влиянием гомеополярной связи атомы не только устанавливаются на определенных расстояниях друг от друга, но и образуют определенные пространственные конфигурации. Ковалентная химическая связь очень прочна, поэтому атомные кристаллы отличаются высокой температурой плавления, большой твердостью и малой летучестью.

Ионные кристаллы. В узлах кристаллической решетки ионных кристаллов находятся ионы. Ионы располагаются так, что силы кулоновского притяжения между ионами противоположного знака больше, чем силы отталкивания между ионами одного знака. Таким образом, *ионная связь* (она также называется полярной, гетерополярной) обусловлена преимущественно электростатическим взаимодействием противоположно заряженных ионов. Ионная связь является типичной для неорганических соединений. Силы электростатического притяжения и отталкивания между ионами обладают сферической симметрией, и поэтому ионы разных знаков ведут себя подобно твердым шарам, притягивающимся друг к другу.

Возникает естественный вопрос: почему многие атомы легко присоединяют электрон и становятся электроотрицательными ионами (как, например, хлор)? Казалось бы, у нейтрального атома нет сил кулоновского взаимодействия с электроном. На самом деле, действительно, взаимодействие нейтрального атома с электроном не является следствием статического притяжения. Электрон наводит в атоме электрический дипольный момент, в результате чего возникает потенциал притяжения, пропор-

циональный $1/r^4$ и действующий на больших расстояниях. Во многих случаях этот поляризационный потенциал притяжения достаточно велик для того, чтобы свободный атом смог присоединить добавочный электрон.

Число ионов противоположного знака, которое составляет ближайшее окружение данного иона в кристалле, называется *координационным числом* K . Значение координационного числа определяется величиной отношения радиусов ионов противоположного знака r_A/r_B . Чем ближе это отношение к единице, тем больше K . Так, например, при равенстве ионных радиусов ($r_A = r_B$) $K = 12$, при $r_A/r_B < 0,22$ координационное число $K = 2$.

Достаточно хорошей моделью ионных кристаллов является модель твердых шаров. Это связано с тем, что степень ионизации атомов, составляющих ионный кристалл, часто такова, что электронные оболочки всех ионов соответствуют электронным оболочкам, характерным для атомов инертных газов. Так, например, электронная оболочка иона Na^+ подобна Ne , иона Cl^- — Ar , и поэтому ионный кристалл состоит как бы из сферических заряженных атомов. Поэтому тип решетки ионных кристаллов практически определяется соотношением ионных радиусов. Например, кристаллы хлористого натрия имеют структуру гранецентрированной кубической решетки вследствие того, что размеры иона хлора ($1,81 \text{ \AA}$) почти вдвое превышают размеры иона натрия ($0,98 \text{ \AA}$); при таком соотношении ионных радиусов в центре кубической ячейки хлористого натрия свободное пространство оказывается недостаточным для размещения еще одного иона и образования объемноцентрированной ячейки. Иначе обстоит дело с кристаллом хлористого цезия. Размеры ионов хлора и цезия близки ($1,81$ и $1,65 \text{ \AA}$), пространство в центре элементарного куба оказывается достаточным для размещения еще одного иона, и энергетически выгоднее оказывается более плотно упакованная структура — объемноцентрированный куб.

Металлические кристаллы. Как и в ковалентных кристаллах, в узлах пространственной решетки металлических кристаллов размещаются совершенно одинаковые частицы (для простоты рассуждений мы будем рассматривать чистые металлы, а не сплавы). При конденсации паров металла в жидкое или твердое состояние его атомы сближаются столь близко, что волновые функции валентных электронов существенно перекрываются и становятся «общими» для всего объема металла. Поэтому валентные электроны в металлах принято называть *обобществленными* или *коллективизированными*. Можно говорить в таком случае, что внутри металлического кристалла имеется свободный электронный газ. Электроны связывают положительные ионы металла в прочную систему.

Если исходить из модели плотной упаковки шаров, то можно определить атомный радиус элемента как половину расстояния между соседними атомами. Атомный радиус металла значительно больше его ионного радиуса в каком-либо соединении. Например, радиус иона натрия в кристаллах поваренной соли равен $0,98 \text{ \AA}$, а его атомный радиус в кристалле металлического натрия — $1,89 \text{ \AA}$. Это говорит о том, что одноименно заряженные ионы металла в металлическом кристалле не могут сближаться так же тесно, как разноименные ионы в ионных соединениях.

Если предположить, что ионы металла имеют сферическую форму, то можно полагать, что структура таких кристаллов должна соответствовать плотной упаковке шаров одинакового размера — гранецентрированному или объемноцентрированному кубу, либо гексагональной решетке. Ближе всего к идеальной плотноупакованной гексагональной решетке подходит решетка магния.

Молекулярные кристаллы. В узлах кристаллической решетки таких кристаллов находятся устойчивые молекулы, которые сохраняют индивидуальность не только в газообразной, но и в жидкой и твердой фазах (H_2 , N_2 , Cl_2 , Br_2 , CH_4 , CO_2 , H_2O). Молекулы удерживаются в узлах решетки довольно слабыми силами Ван-дер-Ваальса, природа которых сводится к взаимодействию между молекулярными диполями.

Различают три вида взаимодействия молекул, связанных силами Ван-дер-Ваальса.

1. Если молекулы данного вещества являются электрическими диполями, то силы электростатического взаимодействия между ними будут стремиться расположить молекулы в определенном порядке, которому соответствует минимум потенциальной энергии. Такой тип взаимодействия полярных молекул, зависящий от их ориентации, называется *ориентационным*.

2. Неполярные молекулы некоторых веществ обладают высокой поляризуемостью, поэтому под влиянием внешнего электрического поля (например, при приближении полярной молекулы) у таких молекул возникает наведенный (индуцированный) электрический момент. При сближении такие индуцированные диполи будут взаимодействовать друг с другом аналогично взаимодействию жестких диполей. Такое взаимодействие называют *индукционным* или *поляризационным*.

3. Возможен и так называемый *дисперсионный* вид взаимодействия. Это динамическое по своей природе взаимодействие является результатом того, что атом (молекула) обладает вследствие движения электронов переменным по величине и направлению дипольным моментом, равным произведению заряда электрона на радиус его орбиты. Энергетически оказывается более выгодной такая конфигурация соседних атомов, когда мгновен-

ные значения дипольных моментов соседних атомов совпадают по направлению, что приводит к возникновению притяжения между ними.

Силы Ван-дер-Ваальса являются более короткодействующими, чем кулоновские силы. Кулоновские силы пропорциональны r^{-2} , а силы Ван-дер-Ваальса — r^{-7} . Эта зависимость следует из классической схемы происхождения сил Ван-дер-Ваальса. В какой-то момент времени атом 1 имеет дипольный момент $\mathbf{p}_1$. Этот дипольный момент создает в центре второго атома электрическое поле $\mathbf{E} = \mathbf{p}_1 / (4\pi\epsilon_0 R^3)$, которое в свою очередь наводит индуцированный дипольный момент $\mathbf{p}_2 = \alpha\mathbf{E} = -\alpha\mathbf{p}_1 / (4\pi\epsilon_0 R^3)$ у второго атома (α — онная поляризуемость атома). Дипольные моменты $\mathbf{p}_1$ и $\mathbf{p}_2$ антипараллельны. Потенциальная энергия взаимодействия этих диполей

$$U(r) = -\frac{\mathbf{p}_1\mathbf{p}_2}{R^3} = \frac{\alpha p_1^2}{4\pi\epsilon_0 r^6}. \quad (7.2)$$

Силы Ван-дер-Ваальса всегда слабы, поэтому молекулярные связи четко проявляются лишь в тех случаях, когда они возникают между нейтральными атомами или молекулами. Многие органические соединения (парафиновые цепи и жирные кислоты) образуют молекулярные кристаллы.

Одним из видов межмолекулярного взаимодействия является и водородная связь. Водородная связь между молекулами осуществляется водородным атомом, который, будучи химически связан с одной молекулой (например, через гидроксил), одновременно взаимодействует с атомом кислорода другой молекулы. Соединения с водородной связью обладают тенденцией к полимеризации. Существенную роль водородная связь играет во взаимодействии молекул воды, побуждая их ассоциироваться в группы из двух, четырех или восьми молекул, что обуславливает аномальные физические свойства воды и льда.

Конечно, классификация кристаллов по типам связи достаточно условна, ибо в ряде случаев трудно отнести с определенностью кристаллы лишь к тому или иному классу. Но, тем не менее, приближенная классификация оказывается во многих случаях очень полезна, так как она позволяет выявить физическую природу сил, а значит и свойства образующихся структур.

7.4. Жидкие кристаллы

Большинство веществ может находиться только в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком или газообразном. Однако некоторые органические вещества, обладающие сложными молекулами, могут образовывать четвертое, жидкокристаллическое, состояние. Как следует из самого названия, речь идет о специфич-

ческом агрегатном состоянии вещества, в котором оно проявляет одновременно свойства кристалла и жидкости. Оказывается, что при плавлении кристаллов этих веществ образуется жидкокристаллическая фаза, отличающаяся от обычных жидкостей. Эта фаза существует в интервале от температуры плавления до некоторой более высокой температуры, при нагреве до которой жидкий кристалл переходит в обычную жидкость.

Первым, кто обнаружил жидкие кристаллы, т. е. понял, что это самостоятельное агрегатное состояние вещества, был австрийский ученый, ботаник Рейнитцер. Исследуя новое синтезированное им вещество холестерилбензоат, он в 1888 г. обнаружил, что при нагреве до температуры 145 °С кристаллы этого вещества плавятся, образуя мутную, сильно рассеивающую свет жидкость. Затем по достижении температуры 179 °С жидкость становится прозрачной, т. е. начинает себя вести в оптическом отношении как обычная жидкость, например вода. Неожиданные свойства холестерилбензоат проявлял в мутной фазе. Рассматривая его под поляризационным микроскопом, Рейнитцер обнаружил, что в этой фазе он обладает двулучепреломлением. Это означает, что показатель преломления этой фазы зависит от поляризации света. Но явление дупреломления — это типично кристаллический эффект, и в изотропной жидкости он не должен наблюдаться.

Более детальные исследования, к которым Рейнитцер привлек известного немецкого физика О Лемана (1855–1922), показали, что наблюдаемый эффект не может быть обусловлен двухфазностью этого состояния, т. е. мутная фаза полностью однородна, она не является жидкостью, в которой содержатся кристаллиты. Это фазовое состояние и было названо Леманом *жидкокристаллическим*.

Подобно обычным жидкостям, жидкие кристаллы, с одной стороны, текучи и принимают форму сосуда, в котором помещены. А с другой стороны, образующие их молекулы упорядочены в пространстве. Правда, это упорядочение не такое полное, как в обычных кристаллах. Пространственная ориентация молекул жидких кристаллов состоит в том, например, что все длинные оси молекул одинаково ориентированы. Для характеристики ориентационного порядка вводится вектор единичной длины **L**, называемый *директором*, направление которого совпадает с направлением усредненной ориентации длинных осей молекул. Кроме того, вводится еще одна величина, параметр порядка *S*, который характеризует *степень ориентационного упорядочения* молекул. Параметр порядка определяется следующим образом:

$$S = \frac{3}{2} \left(\overline{\cos^2 \theta} - \frac{1}{3} \right), \quad (7.3)$$

где θ — угол между направлениями директора и мгновенным направлением длинной оси молекул, а $\cos^2 \theta$ означает среднее по времени значение $\cos^2 \theta$. Из этой формулы ясно, что параметр S может принимать значения от 0 до 1. Значение $S = 1$ соответствует полной ориентационной упорядоченности, а $S = 0$ означает полный ориентационный беспорядок и соответствует переходу жидкого кристалла в изотропную жидкость.

В зависимости от характера упорядочения осей молекул жидкие кристаллы разделяются на три разновидности: *нематические*, *смектические* и *холестерические*.

Нематики. Чтобы схематично описать устройство нематиков, удобно молекулы, образующие его, представить в виде палочек. Для такой идеализации есть физические основания. Молекулы жидких кристаллов представляют собой типичные для многих органических веществ образования порядка сотен а. е. м. со сравнительно большой молекулярной массой, сильно вытянутые в одном направлении.

Структура молекулы типичного нематика приведена на рис. 7.9 а. При наблюдении нематика через микроскоп видна причудливая совокупность пересекающихся линий, или, как их называют, нитей, представляющих собой границы раздела между однодоменными областями. Отсюда и произошло название «нематик» — по-гречески «нема» означает «нить».

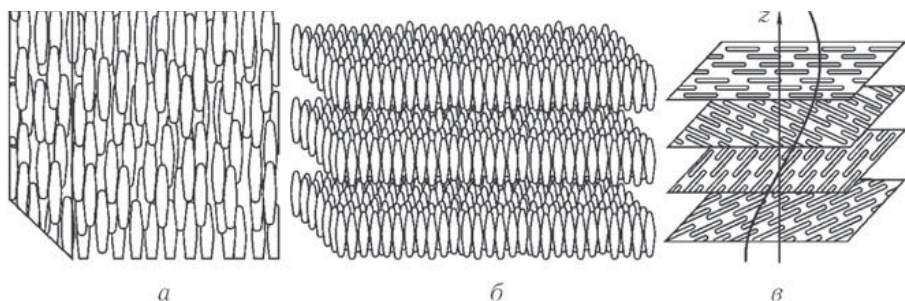


Рис. 7.9

При введенной нами идеализации структуру нематика следует представлять как «жидкость одинаково ориентированных палочек». Это означает, что центры масс расположены и движутся хаотически, как в жидкости, а ориентация всех осей при этом остается одинаковой и неизменной.

На самом деле, конечно, молекулы нематика совершают не только случайные поступательные движения, но также и ориентационные колебания. Поэтому палочки задают преимущественную, усредненную ориентацию. Амплитуда ориентационных колебаний молекул зависит от близости жидкого кристалла к точ-

ке фазового перехода в обычную жидкость, возрастая по мере приближения температуры нематика к температуре фазового перехода. В точке фазового перехода ориентационное упорядочение молекул исчезает, и ориентация молекул становится полностью хаотической.

Смектики. В смектических жидких кристаллах степень упорядочения молекул выше, чем в нематиках. Схематически структура смектика выглядит так, как это показано на рис. 7.9б. В смектиках, помимо ориентационной упорядоченности молекул, аналогичной случаю нематиков, существует частичное упорядочение центров масс молекул — молекулы смектика организованы в слои, расстояния между которыми фиксированы, что и приводит к упорядочению слоев. Ориентация молекул в слое может быть как перпендикулярна плоскости слоя, так и направлена под некоторым углом к нему.

Общим для всех смектиков независимо от описанных выше деталей их структуры является слабое взаимодействие молекул, принадлежащих к различным слоям, по сравнению с взаимодействием молекул внутри одного слоя. По этой причине слои легко скользят друг относительно друга и смектики на ощупь мылоподобны. Отсюда и их название, в основе которого лежит греческое слово «сме́гма», что значит мыло. Аналогично нематикам смектики обладают двулучепреломлением света. Если не созданы специальные условия, образец смектического жидкого кристалла, так же как и нематик, представляет собой совокупность малых областей (доменов) с одинаковым упорядочением молекул только в их пределах.

Холестерики. Холестерики устроены более сложно, чем нематики и смектики. Локально холестерический жидкий кристалл имеет такую же структуру, что и нематик. Это означает, что в малом объеме упорядочение молекул холестерика можно характеризовать директором и параметром порядка. Отличия холестерика от нематика проявляются в больших по сравнению с молекулярными размерами масштабах. Оказывается, что направление директора в холестерике не остается неизменным по его объему даже для однодоменного образца. Существует такое направление, называемое холестерической осью (на рис. 7.9 в это ось z), вдоль которого регулярным образом изменяется ориентация директора. Директор перпендикулярен этой оси и вращается вокруг нее, причем угол поворота директора φ линейно зависит от расстояния z вдоль холестерической оси и может быть представлен в виде

$$\varphi = \frac{2\pi}{p} z. \quad (7.4)$$

Расстояние p вдоль холестерической оси, на котором директор поворачивается на 360° , носит название шага холестерической

спирали. Если провести воображаемые плоскости, перпендикулярные холестерической оси (как это сделано на рис. 7.9 в), то для каждой плоскости направление директора во всех ее точках оказывается фиксированным, однако изменяющимся от плоскости к плоскости.

Следует отметить, что мы рассмотрели лишь жидкие кристаллы, молекулы которых имеют удлиненную форму. Реально для жидких кристаллов существенным моментом является лишь анизотропия молекул, и поэтому жидкокристаллическую фазу могут образовывать и молекулы сплюснутой формы (дискообразные). Существует и другой класс жидких кристаллов — лиотропные, к которым относятся, в частности, клеточные мембраны, играющие большую роль в биологии. Мы ограничимся только подробно разобранными выше термотропными жидкими кристаллами, в которых фазовый переход в жидкокристаллическое состояние происходит при изменении температуры вещества.

Из всего многообразия физических свойств жидких кристаллов мы остановимся лишь на их оптических свойствах, которые определяют необычайно широкое использование жидких кристаллов для отображения информации. Прежде всего рассмотрим вопрос о том, как получить жидкий монокристалл, например, нематик. Стабилизировать структуру жидкого кристалла можно, например, с помощью поверхностных сил, задающих определенную ориентацию молекул на поверхностях, ограничивающих нематик, который, в свою очередь, индуцирует за счет межмолекулярных взаимодействий соответствующую ориентацию молекул в объеме.

Практика показывает, что полной однородности структуры можно добиться, поместив нематик между двумя пластинами, зазор между которыми не более 10–100 мкм. Пластины, ограничивающие нематик, как правило, изготавливают из прозрачных материалов: стекла, полимеров, токопроводящего прозрачного соединения окиси олова (SnO_2) и т. д. Обработка поверхности пластин в простейшем случае состоит в их направленной полировке.

Можно создавать ориентацию молекул и внешними полями, как правило, электрическими, ориентирующими молекулы однородным образом во всем объеме. Решающую роль в электрооптическом поведении жидких кристаллов играет анизотропия их диэлектрических свойств. Во внешнем поле жидкий кристалл стремится ориентироваться так, чтобы направление, в котором его диэлектрическая проницаемость ϵ максимальна, совпало с направлением поля; при этом $\mathbf{L} \parallel \mathbf{E}$ или $\mathbf{L} \perp \mathbf{E}$ в зависимости от знака диэлектрической проницаемости ϵ вещества. С переориентацией директора связано изменение направления оптической оси, т. е. практически всех оптических свойств образца — поглощения света, вращения плоскости поляризации, двойного

лучепреломления и т. д. Если, например, в исходном состоянии вектор $\mathbf{L}$ параллелен прозрачным электродам и $\varepsilon > 0$, то при некотором критическом значении поля $\mathbf{E} \perp \mathbf{L}$ произойдет переориентация $\mathbf{L}$. Этот переход называется *переходом Фредерикса*.

Изменение ориентации $\mathbf{L}$ в нематическом жидком кристалле требует напряжения порядка 1 В и мощностей порядка нескольких микроватт, что можно обеспечить непосредственной подачей сигналов с интегральных схем без дополнительного усиления. Поэтому жидкие кристаллы широко используются в малогабаритных электронных часах, калькуляторах, индикаторах, в плоских экранах портативных телевизоров и компьютеров. Для отображения цифровой информации в жидкокристаллических ячейках либо электроды выполняются в виде нужных цифр, либо нужная цифра воспроизводится путем «включения» определенной комбинации ячеек, выполненных в виде полосок.

Если в нематике внешнее поле приводит к сравнительно простой переориентации молекул, то у холестерика наложение поля, перпендикулярного холестерической оси, приводит к увеличению шага спирали, угол поворота директора перестает быть линейной функцией координаты, а при достижении некоторого критического значения поля холестерическая спираль полностью раскручивается. Зависимость шага спирали холестерических кристаллов от температуры позволяет использовать пленки этих веществ для наблюдения распределения температуры на поверхности различных тел, при медицинской диагностике, визуализации теплового излучения.

Наибольшее практическое значение имеет так называемый *твист-эффект*, представляющий собой все тот же переход Фредерикса, но в предварительно закрученной (твист-) структуре. Жидкокристаллическая нематическая твист-ячейка была изобретена Шнадтом и Гельфричем в 1970 г. Схема такой ячейки приведена на рис. 7.10: LC — жидкий кристалл; P_1, P_2 — поляроиды; E_1, E_2 — прозрачные электроды; I — экран; G — стекло. Без поля (а) молекулы образуют твист-структуру которая вращает поляризацию света так, что свет проходит через анализатор. В электрическом поле (б) молекулы выстраиваются параллельно полю, поляризация не вращается и свет блокируется анализатором. Твист-структура располагается между двумя скрещенными поляроидами. В отсутствие поля свет, предварительно поляризованный с помощью, например, пленочного поляроида, проходит сквозь твист-структуру, которая поворачивает плоскость поляризации на угол $\pi/2$. Поэтому свет проходит через всю ячейку. Но если к прозрачным электродам, нанесенным на стекла, приложить электрическое поле, то в случае $\varepsilon > 0$ директор переориентируется перпендикулярно стеклам и ячейка теряет способность поворачивать плоскость поляризации света.

Тем самым ячейка перестает пропускать свет. Этот эффект изменения оптического пропускания под действием электрического поля применяют в черно-белых индикаторах информации.

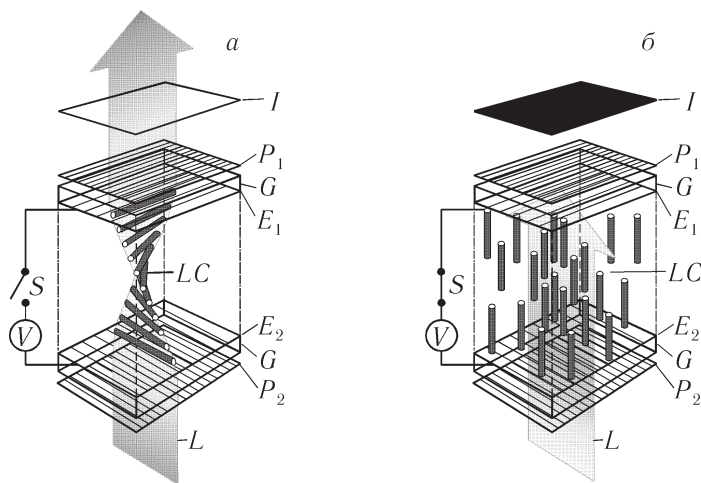


Рис. 7.10

Хорошие оптические свойства твист-ячейки делает ее даже сегодня наилучшей среди дисплеев. Недостаток первых дисплеев — ограниченное число символов, но сейчас уже изготавливаются дисплеи, которые имеют более полумиллиона изображающих точек. Решена и проблема электроники, управляющей таким громадным числом отображающих точек.

Для цветных жидкокристаллических устройств используется эффект «гость-хозяин» — эффект переориентации молекул красителя («гость»), введенных в жидкокристаллическую матрицу («хозяин»), одновременно с переориентацией самой матрицы. Красители, ориентированные жидким кристаллом, обладают сильным дихроизмом, зависящим от внешнего поля (анализатор в этом случае не нужен). Действию поля подвержена жидкокристаллическая матрица («хозяин»), а назначение красителя («гостя») состоит в визуализации эффекта. Молекулы красителя обычно имеют вытянутую форму (они изоморфны молекулам жидкого кристалла). При наложении на ячейку электрического напряжения, превышающего пороговое, жидкий кристалл переориентируется direttoreм вдоль поля, увлекая за собой молекулы красителя. При этом оптические плотности для света любой поляризации становятся одинаковыми, а без поля оптическая плотность ячейки различна для поляризации света $\mathbf{E} \parallel \mathbf{L}$ и $\mathbf{E} \perp \mathbf{L}$.

Жидкие кристаллы с успехом применяются и для отображения информации в реальном масштабе времени, например, в плоских экранах портативных телевизоров. Уже промышлен-

ностью выпускаются телевизионные цветные жидкокристаллические экраны, т. е. скорость их переключения достаточна для отображения динамического ТВ-изображения.

В качестве проводящих покрытий чаще всего используются двуокись олова (SnO_2) или окись индия (In_2O_3). Задание определенной ориентации молекул жидких кристаллов на ограничивающих стенках электрооптической ячейки получают часто просто механическим натиранием поверхности стекла бумагой или тканью. Натирание создает микрорельеф на электродном покрытии или стекле в виде гребней и канавок, способствующих ориентации молекул вдоль этих образований.

7.5. Упругое рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов в кристаллах

Структуру кристаллов исследуют, используя дифракцию фотонов, нейтронов и, реже, электронов. Дифракция волн де Бройля, соответствующих нейтронам и электронам, на атомах кристалла носит точно такой же характер, что и дифракция рентгеновских лучей. Для того чтобы падающее излучение «почувствовало» периодическую структуру кристалла, его длина волны должна быть сравнима с постоянной решетки, т. е. быть порядка $1\text{Å} = 10^{-10}$ м. При этом кристалл представляет собой для излучения трехмерную дифракционную решетку и дифракция падающих частиц проявляется в виде максимумов интенсивности с резкой зависимостью от длины волны и угла рассеяния.

Рассмотрим, каким требованиям должны удовлетворять перечисленные нами частицы.

Фотоны. Длина волны $\lambda = 1\text{Å}$ соответствует фотону с энергией

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \approx 6 \cdot 10^{-34} \frac{3 \cdot 10^8}{10^{-10}} \approx 2 \cdot 10^{-15} \text{ Дж} \approx 10 \text{ кэВ}.$$

Такое излучение легко получить как за счет торможения быстрых электронов в металлических мишенях (тормозное излучение), так и при неупругом их столкновении с внутренними электронами атомов мишени (характеристическое излучение).

Нейтроны. Длина волны де Бройля нейтрона равна

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2M_n E}},$$

откуда следует, что энергия нейтрона, соответствующая 1Å , равна

$$E = \frac{h^2}{2M_n \lambda^2} \approx \frac{44 \cdot 10^{-68}}{2 \cdot 1,7 \cdot 10^{-27} \cdot 10^{-20}} \approx 0,08 \text{ эВ}.$$

Нейтроны такой энергии называются *тепловыми*, так как температуре 300 К соответствует энергия 0,025 эВ. Именно такие

нейтроны имеются внутри большинства ядерных реакторов, и именно поэтому строятся специальные исследовательские ядерные реакторы — поставщики тепловых нейтронов для различных нейтронных исследований.

Электроны. Для изучения кристаллической структуры с помощью рассеяния электронов их энергия должна быть от десятков до сотен электронвольт. С помощью электронов можно увидеть структуру пленок либо приповерхностных слоев толщиной порядка 1 нм. Толщина исследуемого слоя определяется глубиной проникновения электронов такой энергии в кристалл без потери энергии.

Основой для описания дифракционного рассеяния является условие Брэгга–Вульфа

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (7.5)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$ — целое число, называемое *порядок интерференции*, λ — длина волны используемого излучения, d — расстояние между соседними плоскостями, θ — угол скольжения падающей и рассеянной волн относительно этих плоскостей, как это показано на рис. 7.11. Следует подчеркнуть, что условие существования брэгговских максимумов фактически соответствует зеркальному отражению падающих лучей относительно семейства кристаллических плоскостей. Кристаллографические плоскости AA , BB или CC играют роль трехмерных дифракционных решеток. На рисунке показано брэгговское отражение плоскостями AA .

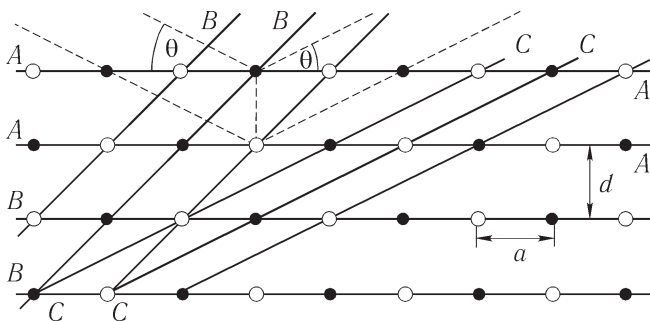


Рис. 7.11

Таких семейств параллельных плоскостей в кристалле можно выбрать очень много, как это видно из рис. 7.11, однако в силу того, что плотность атомов в плоскостях по мере уменьшения расстояния между ними уменьшается, то фактически семейства с $d \ll a$ (расстояния между атомами решетки) не дают заметных дифракционных максимумов.

Условие Брэгга–Вульфа (7.5) может быть записано в другой форме. Падающая волна характеризуется волновым вектором $\mathbf{k}$,

а рассеянная вектором $\mathbf{k}'$, как это показано на диаграмме рассеяния на рис. 7.12, причем, так как рассеяние является упругим, то $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$. Вектор рассеяния $\mathbf{q}$, соединяющий концы векторов $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$, перпендикулярен отражающей плоскости и равен

$$q = |\mathbf{q}| = 2k \sin \theta = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} = n \frac{2\pi}{d}. \quad (7.6)$$

Векторная диаграмма для $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$ приобретает вид закона сохранения импульса

$$\hbar \mathbf{k}' = \hbar \mathbf{k} + \mathbf{P}_{\text{крст}}, \quad (7.7)$$

где импульс, переданный кристаллической решетке,

$$P_{\text{крст}} = n \frac{2}{\pi \hbar} d. \quad (7.8)$$

Импульс $\mathbf{P}_{\text{крст}}$ воспринимается всем кристаллом как единым целым (естественно $\mathbf{P} = -\mathbf{q}$). При этом кристалл получает энергию

$$\Delta E = \frac{P_{\text{крст}}^2}{2M}, \quad (7.9)$$

где M — масса кристалла. Ввиду огромной величины M , величина ΔE оказывается много меньше начальной энергии кванта, и потому энергия кванта практически не изменяется, т. е. рассеяние является упругим, как мы и предполагали. Поэтому брэгговское рассеяние и называется упругим.

В отличие от рентгеновских лучей нейтроны обладают магнитным моментом, что дает в руки исследователей уникальную возможность изучения не только структуры кристалла, но и пространственного расположения магнитных моментов атомов. Для иллюстрации на рис. 7.13 приведена зависимость интенсивности упругого рассеяния нейтронов различной энергии от расстояния между отражающими плоскостями кристалла RbMnF_3 . Резкое увеличение интенсивности отражения (пик) возникает при выполнении условия Брэгга–Вульфа (7.5). Указанное соединение является антиферромагнетиком при температурах ниже 8,9 К. На рис. 7.13 приведены две нейтронограммы упругого рассеяния нейтронов на монокристаллах RbMnBr_3 при температурах 12 и 5 К. Появление новых пиков при температуре 5 К связано с тем, что при температуре 8,7 К происходит антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов ионов Mn. Магнитные пики обозначены буквой М.

Бурное развитие ускорительной техники за последние десятилетия привело к созданию специализированных установок,

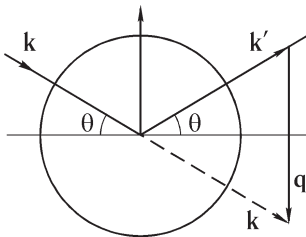


Рис. 7.12

предназначенных для получения синхротронного излучения — мощных пучков монохроматических фотонов, используемых для исследований в различных научных и прикладных областях. Свое название это излучение получило от слова *синхротрон* — кольцевого ускорителя электронов или протонов, где энергия частиц увеличивается синхронно с возрастанием ведущего магнитного поля, заставляющего частицы двигаться по кругу. При движении по круговой орбите электроны испытывают ускорение и поэтому излучают электромагнитные волны.

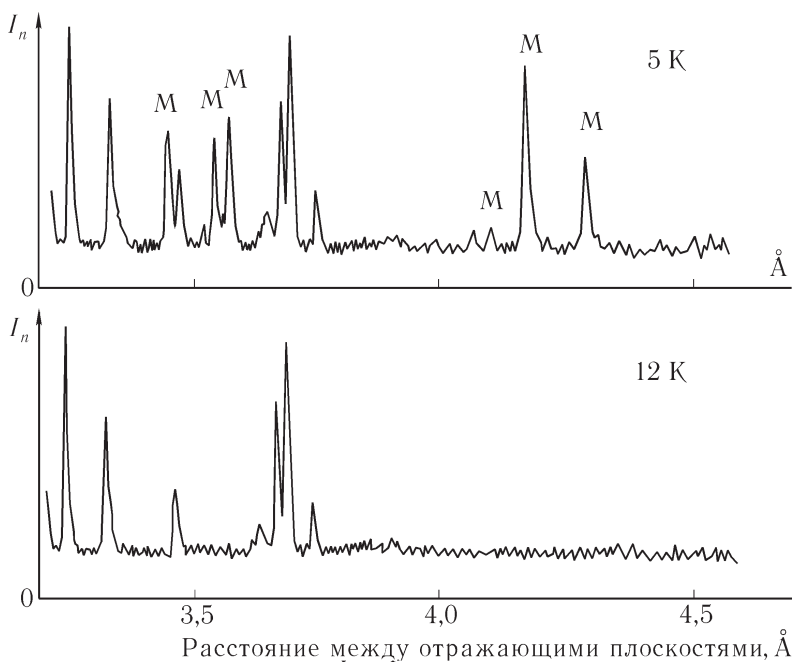


Рис. 7.13

Обладая высокой монохроматичностью, узкой направленностью и большой интенсивностью, источники синхротронного излучения позволяют, в частности, проводить и структурные исследования, подобно тому, как это делается с помощью рентгеновских лучей. Особенно эффективно синхротронное излучение для исследования биологических структур.

7.6. Дефекты кристаллов

В реальных кристаллах частицы располагаются не всегда так, как им «положено» из соображений минимальности энергии. Неправильное расположение атома или группы атомов — т. е. дефекты кристаллической решетки — увеличивает энергию

кристалла. В принципе атомы, составляющие данный дефектный кристалл, могли бы перестроиться и создать энергетически более выгодную конфигурацию. Но для этого атомам пришлось бы преодолеть большие, по сравнению с $k_B T$, потенциальные барьеры. Поэтому дефектные кристаллы существуют, и только специально принятые меры позволяют создать бездефектные или почти бездефектные кристаллы.

Самыми простыми являются *атомные дефекты*. Это могут быть вакантные узлы (вакансии), т. е. пустые места в кристаллической решетке (рис. 7.14 а), либо примесные атомы, расположенные не в узлах решетки, а в междоузлиях — в промежутках

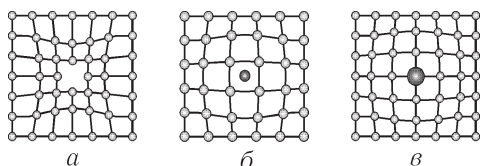


Рис. 7.14

между атомами кристалла (рис. 7.14 б), либо атомы примеси, замещающие исходные — атомы замещения (рис. 7.14 в). Одним из наиболее распространенных атомных дефектов являются примеси. Даже наиболее

чистые химические элементы, примесь в которых не превышает $10^{-7}\%$, содержат в 1 см^3 примерно 10^{15} примесных атомов. Примесные атомы могут располагаться либо в междоузлиях (это примеси внедрения), либо в узлах решетки (в таком случае говорят, что образовался твердый раствор замещения).

Практически все кристаллы имеют к тому же *мозаичную структуру*, они построены из небольших блоков — «правильных» кристаллитов, расположенных лишь приблизительно параллельно друг другу. Так как кристаллическая решетка в соприкасающихся блоках имеет различную ориентацию, то между ними возникает переходный слой — межблочная граница, в которой решетка постепенно переходит от одной ориентации к другой.

Дефекты кристаллической структуры могут быть не только точечными, но и протяженными, и в таких случаях говорят, что в кристалле образовались *дислокации* (слово «дислокация» означает в переводе «смещение»). Простейшими видами дислокаций являются *краевая* и *винтовая* дислокации. Краевая дислокация возникает тогда, когда одна из атомных плоскостей обрывается внутри кристалла, как это показано на рис. 7.15. В месте обрыва одна плоскость содержит на один ряд атомов больше, чем следующая. Вблизи этого нарушения кристаллического порядка происходит максимальное искажение решетки, которое быстро рассасывается при удалении от него.

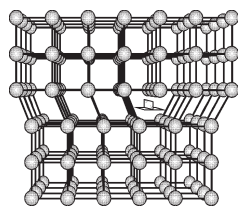


Рис. 7.15

Винтовая (спиральная) дислокация происходит из-за дезориентации блоков, как это показано на рис. 7.16. Участок, примыкающий к оси дислокации, представлен в виде двух блоков, один из которых как бы соскользнул на один период по отношению к соседнему блоку. Если обойти по периметру верхней изогнутой поверхности двух блоков против часовой стрелки, то за один оборот произойдет подъем на высоту, равную межплоскостному расстоянию.

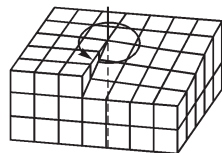


Рис. 7.16

Дислокации, являясь протяженными дефектами, охватывают своим упругим полем искаженной решетки очень большое число узлов. Важнейшим свойством дислокаций является их легкая подвижность и активное взаимодействие между собой и с любыми другими дефектами решетки, что существенно влияет прежде всего на упругие свойства кристалла. Известно, например, что в ряде случаев кристаллы с большим числом дефектов обладают более высокой прочностью, чем кристаллы с меньшим количеством дефектов.

Согласно дислокационной теории пластической деформации, процесс скольжения атомных слоев кристалла происходит не по всей плоскости сечения кристалла, а начинается на нарушениях кристаллической решетки — дислокациях. Уже при небольших напряжениях дислокации начинают перемещаться (скользить) и выходят на поверхность кристалла, если не встречают препятствий на пути. Выход краевой дислокации на поверхность кристалла эквивалентен сдвигу части кристалла на величину, равную периоду решетки. После выхода дислокаций на поверхность кристалл избавился бы от дислокаций и стал бы идеально прочным.

Но в реальных кристаллах такая ситуация не наблюдается, так как плотность дислокаций и других дефектов достаточно велика, мала вероятность беспрепятственного выхода дислокаций на поверхность кристалла, и существенную роль играет фактор размножения дислокаций на препятствиях, который приводит к дальнейшему снижению прочности.

Однако уменьшение прочности кристалла при увеличении концентрации дефектов имеет место до какого-то определенного предела. Все дело в том, что дефекты решетки сами затрудняют движение дислокаций, а это уже является упрочняющим фактором.

Поэтому в практике создания наиболее прочных материалов идут не по пути получения бездефектных кристаллов, а по пути создания однородных материалов с оптимальной плотностью дислокаций и других дефектов. Это достигается комбинацией таких технологических операций, как легирование (введение небольшого числа примесей, которые сильно взаимодействуют с дис-

локациями и затрудняют их движение), закалка, в результате которой создается мелкозернистая структура, границы которой препятствуют движению дислокаций, прокатка и т. п.

Задачи

1. Ионные кристаллы хорошо описываются моделью соприкасающихся шаров. Вычислить на основе этой модели период гранецентрированной кубической решетки поваренной соли NaCl , исходя из ее плотности $\rho = 2,17 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ и молярной массы $\mu = 58,45 \text{ кг/кмоль}$.

Ответ: $a = 5,64 \text{ \AA}$.

2. В некоторых металлах происходит структурный переход от объемноцентрированной к гранецентрированной кубической решетке, практически не сопровождающийся изменением объема тела. Найти отношение d_1/d_2 , где d_1, d_2 — кратчайшие расстояния между атомами в гранецентрированной и объемноцентрированной решетках.

Ответ: $\frac{d_1}{d_2} = 2^{1/3} \sqrt{\frac{2}{3}} = 1,03$.

3. Чему должна быть равна энергия протонов, для которых кристалл с постоянной решетки $1 \text{ \AA}$ мог бы играть роль дифракционной решетки?

Ответ: $\sim 8 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}$.

4. Для «очистки» пучка медленных нейтронов из реактора от всегда имеющихся в реакторе быстрых нейтронов, пучок пропускается через блок прессованного графита. При этом все нейтроны, которым соответствует длина волны меньше $6,7 \text{ \AA}$, испытывают интерференционное отражение. Определить, какой максимальной температуре соответствует скорость выходящих после графита медленных нейтронов и чему равна постоянная решетки графита.

Ответ: $T = 14 \text{ К}$, $a = 3,3 \text{ \AA}$.

ДИНАМИКА АТОМОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ. ФОНОНЫ

8.1. Характер теплового движения атомов кристалла

В предыдущей главе мы обсуждали лишь основное состояние кристаллов, т. е. статическую картину строения кристалла, соответствующую абсолютному нулю температур. При конечной температуре частицы, находящиеся в узлах кристаллической решетки, участвуя в тепловом движении, колеблются около положения равновесия. Амплитуда этих колебаний для большинства кристаллов обычно не превышает $0,1 \text{ \AA}$, что составляет около 5 % равновесного расстояния между соседними частицами.

Характер этого колебания весьма сложен, ибо колеблющаяся частица связана силами со всеми своими соседями. Как любое малое колебание вблизи положения равновесия, в первом приближении колебания частицы в узле можно считать гармоническими, т. е. считать, что сила пропорциональна смещению от положения равновесия. Чтобы не усложнять вычисления, мы рассмотрим вначале колебания одномерной цепочки, составленной из одинаковых атомов массы m , расположенных на одинаковых расстояниях a друг от друга, и пусть жесткость связей равна γ .

Выведем уравнение движения n -го атома. Пусть u_n , u_{n-1} и u_{n+1} соответственно смещения n , $(n-1)$ и $(n+1)$ атомов относительно положения равновесия. На рис. 8.1 показаны продольные колебания в линейной цепочке одинаковых атомов, связанных невесомыми пружинками. Тогда уравнение движения n -го атома будет иметь вид

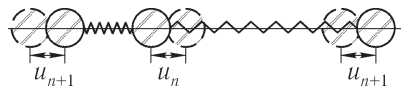


Рис. 8.1

$$m \frac{d^2 u_n}{dt^2} = \gamma(u_{n+1} - u_n) - \gamma(u_n - u_{n-1}) = \gamma(u_{n+1} - 2u_n + u_{n-1}). \quad (8.1)$$

Будем искать гармоническое решение этого уравнения в виде плоской волны

$$u_n = A e^{i(kx_n - \omega t)}, \quad |k| = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad x_n = na. \quad (8.2)$$

Вычислим первую и вторую производную решения по времени

$$\frac{du_n}{dt} = -i\omega A e^{i(kx_n - \omega t)}, \quad \frac{d^2 u_n}{dt^2} = -\omega^2 A e^{i(kx_n - \omega t)} \quad (8.3)$$

и подставим их в исходное уравнение (8.1):

$$\begin{aligned} -m\omega^2 A e^{i(kx_n - \omega t)} &= \gamma A e^{-i\omega t} \left(e^{ik(n+1)a} - 2e^{ikna} + e^{ik(n-1)a} \right) = \\ &= \gamma A e^{-i\omega t} e^{ikna} \left(e^{ika} - 2 + e^{-ika} \right). \end{aligned} \quad (8.4)$$

Откуда следует, что

$$m\omega^2 = \gamma \left(2 - \frac{e^{ika} + e^{-ika}}{2} \right) = 2\gamma(1 - \cos ka) = 4\gamma \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right). \quad (8.5)$$

Так как частота ω — положительная величина, то окончательно имеем

$$\omega(k) = 2\sqrt{\frac{\gamma}{m}} \left| \sin \left(\frac{ka}{2} \right) \right|. \quad (8.6)$$

Мы получили закон дисперсии для гармонических колебаний одномерной решетки, составленной из одинаковых атомов, приведенный на рис. 8.2. Говоря другими словами, мы получили, что в такой решетке могут распространяться только такие плоские волны, для которых частота и волновой вектор связаны соотношением (8.6).

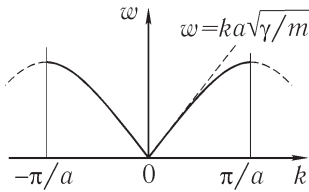


Рис. 8.2

Проанализируем полученный закон дисперсии.

1. Зависимость $\omega(k)$ оказалась периодической функцией с периодом $2\pi/a$. Выбрав значение волнового вектора k в интервале $\{-\pi/a, \pi/a\}$, мы получаем все возможные значения частот. Эта область называется *первой зоной Бриллюэна* (по имени французского физика М. Бриллюэна (1854–1921)), а k в этом интервале *приведенным волновым числом*.

2. Частота колебаний оказывается ограниченной, и максимальное ее значение достигается на краях зоны Бриллюэна

$$k_{\max} = \frac{\pi}{a} = \frac{2\pi}{\lambda_{\min}}, \quad \lambda_{\min} = 2a, \quad \omega_{\max} = 2\sqrt{\frac{\gamma}{m}}. \quad (8.7)$$

Максимальная частота соответствует колебаниям соседних атомов в противофазе.

3. В области малых волновых векторов ($ka \ll 1$) синус можно заменить его аргументом и мы получаем, что закон дисперсии является линейным

$$\omega(k) = 2\sqrt{\frac{\gamma}{m}} \frac{ka}{2} = \sqrt{\frac{\gamma}{m}} ka = sk. \quad (8.8)$$

Таким образом, в области длинных волн обычный закон дисперсии для звуковых волн, распространяющихся со скоростью $s = a\sqrt{\gamma/m}$.

Обратимся вначале к первому следствию. Из соотношения (8.6) следует, что одна и та же частота колебаний может соответствовать разным длинам волн. Нам надо выяснить, являются ли колебания, отличающиеся от данного k на величину $2\pi/a$ (m — целое число), тождественными, либо они имеют одинаковые частоты, но физически это разные колебания. Вычислим для этого отношение амплитуд колебаний атомов в двух узлах n_1 и n_2 :

$$\frac{u_{n_1}(k + 2\pi m/a)}{u_{n_2}(k + 2\pi m/a)} = \frac{\exp[i(k + 2\pi m/a)n_1 a]}{\exp[i(k + 2\pi m/a)n_2 a]} = \frac{\exp[ikn_1 a]/\exp[ikn_2 a]}{\exp[ikn_1 a]/\exp[ikn_2 a]} = \exp[i2\pi m(n_1 - n_2)] \equiv 1. \quad (8.9)$$

Итак, мы показали, что физически эти колебания полностью тождественны, т. е. мы действительно в зоне Бриллюэна получаем все физически различные типы колебаний. Почему колебания с разными k оказались тождественными? Дело в том, что в дискретной цепочке, обладающей трансляционной симметрией, все равно какой длине волны приписывать, например, противофазное движение частиц — $a = \lambda/2$ или $a = (\lambda/2)(2m + 1)$. И в том, и в другом случае мы получаем одинаковые колебания соседних атомов. На рис. 8.3 показана физическая эквивалентность колебаний, отличающихся по величине волнового вектора на величину $2\pi/a$.



Рис. 8.3

Как изменится закон дисперсии, если в цепочке имеются два сорта атомов? Пусть линейная цепочка состоит из расположенных на расстоянии a попеременно частиц массой m и M . Пусть тяжелые частицы занимают четные позиции, а легкие — нечетные. Уравнения движения теперь примут вид

$$\begin{aligned} M \frac{d^2 u_{2n}}{dt^2} &= \gamma(u_{2n-1} - 2u_{2n} + u_{2n+1}), \\ m \frac{d^2 u_{2n+1}}{dt^2} &= \gamma(u_{2n} - 2u_{2n+1} + u_{2n+2}). \end{aligned} \quad (8.10)$$

Будем искать решение, как и раньше, в виде плоских волн и в результате мы получим дисперсионное уравнение в виде

$$\omega^2 = \frac{1}{2} \omega_0^2 \left[1 \pm \sqrt{1 - \alpha^2 \sin^2 \frac{ka}{2}} \right], \quad (8.11)$$

где

$$\omega_0^2 = \frac{4\gamma}{\mu}, \quad \mu = \frac{2mM}{m+M}, \quad \alpha^2 = \frac{4mM}{(m+M)^2}. \quad (8.12)$$

Теперь в спектре колебаний появилось две ветви, соответствующие разным знакам в скобке выражения (8.11) — низкочастотная, соответствующая знаку «—» (ее называют *акустической*, она полностью аналогична колебаниям линейной цепочки из одинаковых частиц), и высокочастотная — *оптическая*. На рис. 8.4 показан сверху — спектр колебаний линейной цепочки, составленной из частиц с разными массами, в двух представлениях; слева — в диапазоне волновых чисел k от $-\pi/(2a)$ до $+\pi/(2a)$; справа — от $-\pi/a$ до $+\pi/a$; внизу — движение атомов,

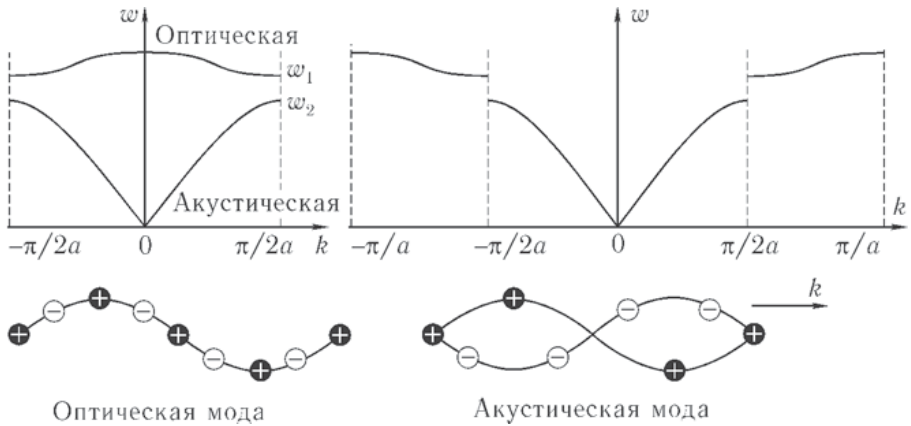


Рис. 8.4

соответствующее акустической и оптической модам. При малых значениях k ($ka \ll 1$) выражения для акустической и оптической частот колебаний приобретают вид

$$\omega_1'^2 = \frac{2\gamma}{m+M} (ka)^2, \quad \omega_2'^2 = \frac{2\gamma}{\mu}. \quad (8.13)$$

Оптическая ветвь соответствует противофазным колебаниям частиц и ее характерной особенностью является то, что при малых значениях волнового вектора частота колебаний оказывается максимальной, а не минимальной, как это имеет место в акустической ветви. Кроме того, в спектре возбуждений появилась щель, так что максимальная частота акустических колебаний (при $k = \pi/(2a)$) равна $2\sqrt{\gamma/M}$, а минимальная частота оптических колебаний (также при $k = \pi/(2a)$) равна $2\sqrt{\gamma/m}$. Зона Бриллюэна теперь простирается от $-\pi/(2a)$ до $\pi/(2a)$, т. е. период решетки ($2a$). При переходе к цепочке из одинаковых частиц ($M \rightarrow m$) щель в $\omega(k)$ исчезает, период решетки становится равным a . Если мы остаемся в половинной зоне Бриллюэна,

то оптическая ветвь становится как бы зеркальным отражением акустической относительно $k = \pi/(2a)$.

Итак, мы показали, что колебания атомов кристаллической решетки могут быть представлены в виде гармонических колебаний, частота и волновой вектор которых связаны определенным соотношением (законом дисперсии). Тем самым мы показали, что энергия взаимодействующих друг с другом атомов (ионов, молекул) оказалась равной сумме энергий не взаимодействующих друг с другом осцилляторов. Осциллятор играет роль структурной единицы движения в кристалле. С точки зрения колебательной энергии кристалла твердое тело представляет собой «газ» осцилляторов, так как именно в газе энергия — сумма энергии отдельных частиц.

Этот вывод имеет столь принципиальное значение для физики твердого тела, что имеет смысл обсудить его более подробно.

Возбуждение кристаллической решетки (тепловой нагрев) приводит к очень сложному движению составляющих ее частиц — атомов, ионов, молекул. При прямолинейном подходе решетка представляет собой набор отдельных атомов, колеблющихся около положения равновесия и передающих избыток энергии при случайных столкновениях. Вообще говоря, этот механизм в принципе правилен, но в рамках такого подхода отыскание законов движения огромного числа атомов является безнадежной задачей. Такую модель индивидуальных частиц удобно заменить коллективной моделью и, действительно, представление возбуждения решетки в виде совокупности бегущих плоских волн позволило нам свести задачу к возбуждению независимых гармонических осцилляторов. Твердое тело — система сильно взаимодействующих частиц, и поэтому возможность сведения этой задачи к задаче о системе слабо взаимодействующих или даже идеальных (невзаимодействующих) частиц является принципиальным моментом. Каждая нормальная мода описывает колебания всей совокупности атомов, но математически это выглядит как колебания простого осциллятора.

Обычно вместо того, чтобы говорить о нормальных модах, пользуются эквивалентным корпускулярным подходом. Конечно, это абсолютно эквивалентные описания. Корпускулярно-волновой дуализм позволяет создать удобный, наглядный и очень плодотворный язык для описания поведения атомов твердого тела, язык, особенно пригодный при низких температурах.

Идеология построения подхода к распространяющимся по кристаллу волнам крайне проста. Каждой волне, следуя идеям де Бройля, можно сопоставить частицу, называют ее *фононом*. Это название квантам звука было дано в 1932 г. советским физиком Я. И. Френкелем (1894–1952). Конечно, фонон это не частица в буквальном понимании этого слова и поэтому элемен-

тарное возбуждение кристалла называют *квазичастицей*, а совокупность элементарных возбуждений — газом квазичастиц. Просто величины, описывающие макроскопические свойства твердых тел, выражаются в терминах, характеризующих отдельные квазичастицы: их скорость, длину свободного пробега и т. п. Правда, если функциональные зависимости энергии от импульса для всех нерелятивистских частиц одинаковы: $E = p^2/2m$, отличаясь только массами, у квазичастиц они сложны и многообразны. Фактически для фононов понятие массы теряет смысл, ибо соотношение между энергией и импульсом зависит от величины импульса, а потому масса не является постоянной величиной, т. е. характерным параметром системы. Причина этого в том, что частицы «живут» в однородном и изотропном пространстве, а квазичастицы «живут» в периодической структуре — в кристалле, находящемся в основном состоянии. Иначе говоря, введенные нами квазичастицы (фононы) — это возбужденные состояния кристалла, а вакуум относительно квазичастиц — это кристалл в основном, невозбужденном состоянии.

Впервые распространил квантовомеханические соотношения де Бройля на описание волн в кристалле в 1929 г. советский физик=теоретик И. Е. Тамм (1895–1971).

8.2. Изучение фононного спектра кристаллов методом неупругого рассеяния нейтронов

В гл. 7 мы рассмотрели вопрос об исследовании кристаллических структур твердых тел методом упругого рассеяния различных частиц — рентгеновских лучей, нейтронов, электронов. При взаимодействии частиц с кристаллической решеткой с определенной вероятностью могут, конечно, происходить и неупругие процессы. При неупругом рассеянии рентгеновских лучей или нейтронов изменяется не только направление вектора $\mathbf{k}$, но и его величина, т. е. длина волны (и частота). Падающая рентгеновская или нейтронная волна возбуждает механические колебания атомов кристалла вблизи их положения равновесия. При этом она может как отдавать энергию возбужденным колебаниям, так и поглощать энергию уже имеющихся тепловых колебаний.

При взаимодействии какой-либо частицы с кристаллической решеткой механическая энергия колебаний может измениться только на величину, кратную энергии фонона $\hbar\omega$. Если падающая частица обладает энергией ε и импульсом $\mathbf{p}$, а импульс фонона равен $\hbar\mathbf{q}$, то законы сохранения энергии и импульса для процесса неупругого рассеяния с рождением (поглощением) фонона имеют вид

$$\varepsilon' = \varepsilon \pm \hbar\omega, \quad \mathbf{p}' = \mathbf{p} + \hbar\mathbf{g} \pm \hbar\mathbf{q}. \quad (8.14)$$

Штрихованные величины ε' и $\mathbf{p}'$ относятся к рассеянной частице. Знак плюс относится к поглощению, а минус к испусканию фонона. Величина $\mathbf{g}$ обозначает часть изменения импульса за счет брэгговского отражения. Импульсная диаграмма, соответствующая акту неупругого рассеяния, показана на рис. 8.5.

Рассмотрим конкретный случай неупругого рассеяния рентгеновских лучей. Для простоты пренебрежем упругим слагаемым в рассеянии $\hbar\mathbf{g}$. Учитывая, что для рентгеновских лучей $\varepsilon = ck$, формулы (8.14) принимают в случае поглощения фонона вид

$$k'c = kc + qs, \quad k'^2 = k^2 + q^2 + 2kq \cos \theta. \quad (8.15)$$

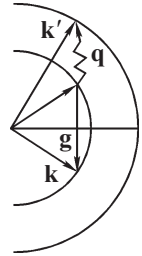


Рис. 8.5

Подставляя значение k' из первого уравнения во второе, получим

$$q = 2k \frac{s/c - \cos \theta}{1 - s^2/c^2}. \quad (8.16)$$

Отношение скорости звука в твердом теле s к скорости света порядка 10^{-5} , максимально возможная величина $q_{\max} = 2k$ (это соответствует условию $\theta = \pi$), что соответствует максимальной энергии фонона $sq_{\max} = 2sk$. Отсюда следует, что максимально возможное относительное изменение энергии рентгеновского кванта равно

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{2sk}{ck} \approx 2 \cdot 10^{-5}. \quad (8.17)$$

Таким образом, экспериментально наблюдать неупругое рассеяние рентгеновских квантов на кристаллической решетке практически невозможно: необходимы как крайне высокая монохроматичность падающих лучей, так и очень высокая разрешающая способность детекторов рассеянного излучения.

Иная ситуация возникает при рассеянии медленных нейтронов, для которых законы сохранения (8.14) можно записать в виде

$$\frac{p'^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} + \hbar qs, \quad p'^2 = p^2 + \hbar^2 q^2 + 2\hbar qp \cos \theta. \quad (8.18)$$

Подставляя p'^2 из первого уравнения во второе, получим

$$\hbar q = 2(ms - p \cos \theta), \quad (8.19)$$

где m — масса нейтрона. Будем для простоты оценок считать, что рассеяние нейтронов изотропно. Тогда среднее значение импульса фонона $\langle \hbar q \rangle = 2ms$, и изменение кинетической энергии нейтрона будет порядка

$$\langle \varepsilon' - \varepsilon \rangle = 2ms^2. \quad (8.20)$$

Таким образом, в случае нейтронов, имеющих скорость порядка скорости звука, изменение энергии оказывается порядка

их начальной энергии. Как раз такую скорость имеют тепловые нейтроны, источником которых являются, в частности, ядерные реакторы.

Чтобы измерить импульс и энергию фонона (или какого-либо другого типа возбуждений кристалла), в частности, магнона — кванта магнитных возбуждений, надо знать импульс и энергию падающей частицы и импульс и энергию рассеянной. Обычно эксперименты проводят с монохроматическими нейтронами, так что достаточно измерить угол рассеяния и энергию рассеянного нейтрона.

8.3. Эффект Мёссбауэра

Дифракция электромагнитных и нейтронных волн в кристаллах позволяет нам как исследовать структуру кристаллической решетки при упругом рассеянии, так и изучать колебания атомов решетки при неупругом рассеянии. Любое движение атомов решетки должно, казалось бы, приводить к возбуждению фононов, т. е. передаваться всему кристаллу. Однако так казалось лишь до 1957 г., когда немецкий физик-экспериментатор Р. Мёссбауэр (р. 1929) обнаружил процесс бесфононного снятия возбуждения атомов. Этот эффект — *эффект Мёссбауэра* — называется также *эффектом резонансного поглощения γ -лучей без отдачи* или *ядерным гамма-резонансом* (ЯГР).

Резонансное поглощение для света впервые экспериментально наблюдалось в 1904 г. американским физиком-экспериментатором Р. Вудом (1868–1955). Сущность резонансного поглощения заключается в том, что если атом облучать светом с частотой, соответствующей энергии возбуждения его электронов, то поглощение света будет носить резонансный характер. Казалось бы, аналогичное явление должно наблюдаться и в ядрах, если их облучать γ -квантами, соответствующими энергии нуклонных возбуждений. Однако в отличие от атомов, на ядрах в обычных условиях резонансного поглощения не происходит.

Все дело в том, что у свободного ядра энергия ядерного перехода E_0 делится между γ -квантом с энергией E_γ и ядром, испытывающим отдачу в силу законов сохранения энергии и импульса:

$$E_0 = E_\gamma + R, \quad P_\gamma = P_\gamma = \frac{E_\gamma}{c}, \quad (8.21)$$

где энергия отдачи $R = P_\gamma^2 / (2M_\gamma)$. Перепишем закон сохранения энергии в виде

$$E_0 = E_\gamma \left(1 + \frac{E_\gamma}{2M_\gamma c^2} \right). \quad (8.22)$$

Как правило, энергия γ -излучения ядер лежит в диапазоне 10–1000 кэВ, что много меньше энергии покоя ядра $M_\gamma c^2 \sim$

$\sim (10-100)$ ГэВ. Поэтому, как следует из формулы (8.22), $E_\gamma \approx E_0$ и соответственно энергия ядра отдачи

$$R \approx \frac{E_0^2}{2M_{\text{я}}c^2} \approx 10^{-6} E_0. \quad (8.23)$$

Так как при комнатной температуре тепловые скорости атомов v_T примерно в 10^6 раз меньше скорости света, то в силу эффекта Доплера энергия испускаемых ядром γ -квантов не только уменьшается на величину энергии отдачи ядра, но и размывается на величину порядка

$$\Delta E \approx E_0 \frac{v_T}{c} \approx 10^{-6} E_0 \approx R. \quad (8.24)$$

Энергетическое распределение γ -квантов, вылетающих из свободных атомов, будет иметь вид, показанный на рис. 8.6б — пик при значении энергии $E_\gamma = E_0 - R$ шириной $\Delta E \sim R$. Точно так же линия поглощения будет сдвинута относительно энергии γ -квантов E_0 (рис. 8.6а) в сторону больших энергий на величину R . Относительное расположение линий испускания и поглощения показано на рис. 8.6г.

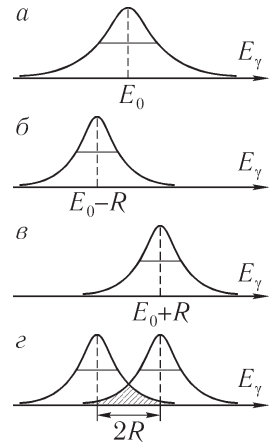


Рис. 8.6

Конечно, изменения энергии испускаемых фотонов имеют место и в случае излучения света атомами, но в оптической области сдвиг энергии в 10^{12} раз меньше, так как энергия испускаемого светового кванта порядка нескольких электронвольт, т. е. в 10^6 раз меньше, чем γ -кванта. По этой причине в оптической области спектра резонансное поглощение света атомами легко наблюдается — сдвиг по энергии намного меньше естественной ширины линий испускания.

Спектры испускания и поглощения γ -квантов ядром атома, входящего в состав кристалла будут точно такими же. При излучении γ -кванта атом получает импульс и энергию отдачи, которые приводят к последующим колебаниям решетки. Иначе говоря, процесс излучения γ -кванта из ядра сопровождается рождением фононов в кристаллической решетке. Ввиду большой величины R при испускании одного γ -кванта может родиться много фононов. Их рождение соответствует тепловому уширению линии γ -спектра и сдвигу относительно E_0 на величину энергии отдачи R .

Заслуга Мёссбауэра состоит в том, что он показал, как можно уничтожить энергию отдачи. Если мы хотим избавить ружье от движения отдачи, чтобы вся энергия заряда передавалась пуле, надо прикрепить ружье к какому-либо массивному телу.

Чтобы то же самое сделать в случае испускания γ -кванта ядром, надо закрепить ядро в решетке кристалла. Мёссбауэр понял, что при достаточно низких температурах, когда в кристалле мало фононов, существует заметная вероятность процесса излучения γ -кванта ядром без последующего рождения фононов. Чем ниже температура кристалла, тем меньше вероятность рождения фононов в результате испускания γ -кванта ядром атома, расположенного в решетке кристалла. Иначе говоря, кристалл ведет себя как единое целое и воспринимает импульс отдачи целиком. При этом в формуле для энергии отдачи R вместо $M_{\text{я}}$ оказывается масса всего кристалла и энергия отдачи становится пренебрежимо малой. Испускание и поглощение γ -квантов без отдачи импульса и составляет сущность эффекта Мёссбауэра.

Бесфононный характер эффекта Мёссбауэра означает, что атомы как-бы не участвуют в тепловом движении, т. е. линия γ -излучения не уширена за счет эффекта Доплера (по имени австрийского физика Х. Доплера (1803–1853)). Ее ширина оказывается равной естественной ширине линии, определяемой временем жизни возбужденного состояния ядра $\Gamma = \hbar/\tau$; обычно она составляет $\sim 10^{-8}$ – 10^{-10} эВ, что на 4–5 порядков меньше тепловой доплеровской ширины ΔE . Несмещенную линию γ -излучения, имеющую естественную ширину, называют *мессбауэровской линией*.

На первый взгляд отсутствие доплеровского уширения кажется парадоксальным, так как скорости теплового движения атомов составляют $v \sim 10^2$ – 10^3 м/с, что в силу эффекта Доплера должно приводить к уширению линии до 10^{-1} – 10^{-2} эВ, т. е. на шесть–семь порядков больше естественной ширины. Все дело в том, что при оценке ширины линии испускания мы должны учитывать большую частоту тепловых колебаний атомов, которая составляет 10^{12} – 10^{13} Гц (как будет показано в § 8.4, оценить частоту колебаний решетки легко из равенства $\hbar\nu = k_{\text{Б}}\Theta$, где Θ — температура Дебая). Время жизни ядерных уровней, используемых в эффекте Мёссбауэра, составляет обычно 10^{-7} – 10^{-8} с. При беспорядочном тепловом движении атомов за это время происходит большое число тепловых колебаний атомов, из-за эффекта Доплера частота излучаемого кванта при этом с равной вероятностью как увеличивается, так и уменьшается, и в результате усреднения этих сдвигов линейный по скорости обычный эффект Доплера практически равен нулю. Относительный сдвиг частоты $\Delta\nu/\nu$ определяется только средним квадратом скорости, вернее он равен величине $\overline{v^2}/2c^2$, которая мала по сравнению с естественной шириной линии испускания.

Чрезвычайно малая относительная ширина мессбауэровской линии $\Gamma/E_0 \sim 10^{-12}$ – 10^{-14} (а в некоторых ядрах она равна да-

же 10^{-16}) обуславливает множество применений эффекта Мёссбауэра. Ширина мессбауэровской линии столь мала, что даже слабое движение источника относительно поглотителя (порядка нескольких сантиметров в минуту!) достаточно, чтобы сдвинуть частоту (из-за эффекта Доплера) и вновь расстроить резонанс. Это дает в руки исследователей метод, не имеющий равных по чувствительности. Чтобы акустический доплер-эффект стал заметным, был необходим быстрый поезд; чтобы измерить оптический (электромагнитный) доплер-эффект, необходимы еще гораздо более быстрые движения в астрономическом или атомном масштабах.

При детальном изучении свойств ядерного резонанса источник движется относительно поглотителя с различными строго контролируемыми скоростями, при этом измеряется интенсивность излучения, переданного поглотителю. Если источник и поглотитель изготовлены только из одного элемента, то мы должны наблюдать один минимум при нулевой относительной скорости. Однако если используются соединения этого элемента, то вид спектра усложнен из-за наличия внутренних полей. На рис. 8.7 приведены в качестве примера мессбауэровские спектры двух минералов железа: слева — ильменит FeNiO_3 , справа — магнетит Fe_3O_4 .

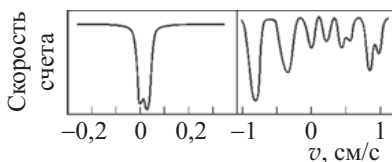


Рис. 8.7

Такой вид кривой показывает, что резонанс в действительности расщепляется на несколько тесно расположенных линий. Свое объяснение это так называемое «сверхтонкое» расщепление нашло в магнитных свойствах ядер. Под действием магнитного поля электронных оболочек линия расщепилась точно так же, как это имеет место в эффекте Зеемана во внешнем поле, на подуровни, соответствующие различным ориентациям магнитного момента ядра. Таким образом, можно без всяких химических процедур и даже вообще на расстоянии — по рассеянию излучаемых источником γ -квантов от исследуемой поверхности — различить эти два минерала. Это лишь один из многочисленных примеров применения эффекта Мёссбауэра, который стал одним из наиболее распространенных методов как в научных, так и прикладных исследованиях.

8.4. Решеточная теплоемкость и теплопроводность

Фонон — элементарная порция звуковой энергии с частотой ω , фотон — это квант электромагнитной энергии. Принципиальным моментом в этой аналогии является то, что обе

эти частицы являются бозонами. Откуда следует, что фонон — это бозе-частица? В твердом теле звуковые волны могут быть продольными и поперечными, причем имеются две независимые поперечные поляризации. Таким образом, у фонона возможны при заданном импульсе, а значит при одной и той же энергии, три различных состояния. Мы говорим в таком случае, что состояние трехкратно вырождено, но степень вырождения равна $2J + 1$, где J — спин частицы. Таким образом, формально спин фонона равен единице, а это означает, что он описывается бозе-статистикой.

Итак, по своим свойствам фонон почти полностью аналогичен фотону, и мы можем использовать для описания свойств фононного газа уже полученные нами соотношения для фотонов. Обратимся вначале к вопросу о теплоемкости решетки. Вычисление теплоемкости мы начнем с расчета внутренней тепловой энергии тела, так как теплоемкость есть не что иное, как изменение тепловой энергии при изменении его температуры на один градус. Так как колебательная энергия кристалла «заключена» в газе осцилляторов, то, естественно, надо вычислить среднюю энергию этого газа, но мы это уже делали для фотонов, и чтобы воспользоваться уже полученными формулами, надо выяснить, в чем различие между фотонами и фононами.

Звуковые фононы практически полностью аналогичны фотонам, ибо и те и другие описываются одним и тем же законом дисперсии: для фотонов $\omega = ck$, а для звуковых фононов $\omega = sk$. П. Дебаем (1884–1966) было сделано следующее предположение: будем считать, что линейный закон дисперсии справедлив во всем диапазоне ω и k . В таком случае отличие фононов от фотонов заключается лишь в следующем.

1. В закон дисперсии фотонов входит скорость света, у фононов — скорость звука;

2. Степень вырождения у фотонов равна 2, а у фононов — 3;

3. Фотоны могут быть любой частоты — от 0 до ∞ , а фононы сверху ограничены максимальным значением.

Это означает, что энергия единицы объема кристалла при заданной температуре T равна

$$\frac{E}{V} = \frac{3}{2} \frac{\hbar}{\pi^2 s^3} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}. \quad (8.25)$$

Мы воспользовались уже полученным ранее для фотонов выражением (6.18) для энергии, но при этом заменили скорость света на скорость звука, учли разную степень вырождения у этих частиц (коэффициент $3/2$) и интегрирование производится не до ∞ , а до $\omega_{\max}$. В принципе мы должны были учесть, что поперечные и продольные звуковые волны имеют разную скорость,

поэтому фактически скорость звука в выражении (8.25) является средней скоростью звуковых волн в кристалле, но принципиального значения это не имеет.

Теперь надо выяснить, до какой максимальной частоты мы должны интегрировать. С одной стороны, в единице объема кристалла имеется конечное число частиц и пусть оно равно N , а это, согласно общим принципам механики, означает, что всего может быть $3N$ степеней свободы, т. е. $3N$ различных колебательных мод или $3N$ фононов. Но, с другой стороны, мы знаем, какова плотность состояний трехмерной системы: как следует из формулы (6.17), для фотонов число уровней в единичном интервале энергий $g(\omega) d\omega = (\omega^2/\pi^2 c^3) d\omega$. Как выше было показано, при переходе к фононам надо вместо скорости света подставить скорость звука и умножить на $3/2$. Чтобы найти полное число состояний в единице объема, надо проинтегрировать это выражение от 0 до $\omega_{\max}$. В дебаевском приближении эта максимальная частота называется дебаевской частотой ω_D и можно записать

$$3N = \int_0^{\omega_D} \frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^2 s^3} = \frac{\omega_D^3}{2\pi^2 s^3}. \quad (8.26)$$

Таким образом, дебаевская частота равна

$$\omega_D = s \sqrt[3]{6\pi^2 N}. \quad (8.27)$$

Для простой кубической решетки $N = 1/a^3$ и поэтому дебаевская частота равна

$$\omega_D = s \sqrt[3]{\frac{6\pi^2}{a^3}} \approx \frac{s\pi}{a} \sqrt[3]{2}. \quad (8.28)$$

Итак, дебаевская частота пропорциональна $N^{1/3}$, фактически она очень близка к величине частоты на границе зоны Бриллюэна и поэтому можно при всех оценках считать ее равной $s\pi/a$. Дебаевской частоте можно поставить в соответствие некую характеристическую температуру — температуру Дебая Θ :

$$\hbar\omega_D = k_B \Theta \quad \rightarrow \quad \Theta = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}. \quad (8.29)$$

Таким образом, дебаевской частоте соответствуют колебания с длиной волны порядка межатомного расстояния. Следует отдавать себе отчет, что температура Дебая является параметром модели, а не физической характеристикой вещества. Температура Дебая, как правило, лежит в области 200–500 К, хотя есть вещества и с очень высокой и очень низкой температурой Дебая. Например, у бериллия она равна 1440 К, а у цезия 30 К, у бария 74 К.

Рассмотрим область низких температур ($T \ll \Theta$). В этой области температур возбуждаются лишь длинноволновые фононы, оптические волны (даже если таковые могут быть) не возбуждаются при низкой температуре: на их возбуждение при $T \ll \Theta$ не хватает тепловой энергии. Поэтому интегрирование в формуле (8.25) можно продлить до бесконечности, а в таком случае имеем

$$E = \frac{3}{2} \frac{k_B^4 T^4}{\hbar^3 \pi^2 s^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^2 k_B^4}{10 \hbar^3 s^3} T^4, \quad (8.30)$$

и соответственно теплоемкость кристалла при низких температурах должна быть пропорциональна кубу температуры:

$$C_V = \frac{dE}{dT} = \frac{2}{5} \frac{\pi^2 k_B^4}{\hbar^3 s^3} T^3 \propto T^3. \quad (8.31)$$

Мы получили так называемый закон Дебая для низкотемпературной теплоемкости твердого тела. Легко качественно показать, почему получается такая зависимость от температуры.

Рассмотрим импульсное пространство в изотропном случае (рис. 8.8).

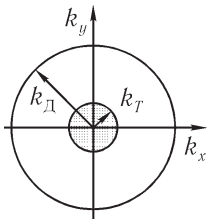


Рис. 8.8

Все возможные моды колебаний ограничены значением волнового вектора $k = \pi/a$, т. е. лежат внутри сферы этого радиуса, а возбуждаются при температуре T преимущественно только колебания, для которых $\hbar\omega \leq k_B T$, т. е. с волновым вектором $k < k_T$ (k_T — волновой вектор, соответствующий частоте $\omega = k_B T / \hbar$).

Предположим, что все фононные моды с волновым вектором, длина которого меньше k_T , имеют энергию, равную классической ее величине $k_B T$, а моды с волновыми векторами в интервале между k_T и k_d не возбуждаются вообще. Из $3N$ возможных мод доля возбуждаемых колебаний составляет $(T/\Theta)^3$, поскольку эта величина равна отношению объема внутренней сферы радиуса k_T к объему сферы радиусом k_d . Для энергии в этом случае имеем $E \approx k_B T \cdot 3N(T/\Theta)^3$, и соответственно теплоемкость будет подчиняться кубическому закону.

Теперь рассмотрим другой предельный случай — высокие температуры ($T \gg \Theta$). Это классическая область, возбуждаются практически только дебаевские фононы, так как это фононы максимально возможной частоты, а тепловая энергия много больше $\hbar\omega_d$ согласно нашему предположению. Тот факт, что возбуждаются преимущественно фононы максимальной частоты, связано с зависимостью плотности состояний от волнового вектора — она пропорциональна k^2 (см. формулу (6.16)). Энергия кристалла

равна средней энергии фонона, умноженной на их число и на число мод в единице объема:

$$E \approx 3N\hbar\omega_d \cdot \langle n \rangle = 3N\hbar\omega_d \frac{k_B T}{\hbar\omega_d} = 3Nk_B T, \quad (8.32)$$

и соответственно теплоемкость равна

$$C = 3Nk_B. \quad (8.33)$$

В расчете на один моль вещества $C = 3R$, где R — газовая постоянная. Мы получили хорошо известный и уже упоминавшийся в § 5.4 закон Дюлонга и Пти, гласящий, что теплоемкость любого твердого тела не зависит от температуры и определяется только числом его атомов в единице объема.

В дебаевской модели легко подсчитать теплоемкость тела при любой температуре, все сводится лишь к вычислению в конечных пределах интеграла, входящего в формулу (8.30). Несмотря на свою очевидную грубость, модель Дебая обладает огромным достоинством, заключающимся в ее простоте, и следует отметить, что формула Дебая очень хорошо соответствует опытным данным, так как теплоемкостью является свойством, мало чувствительным к деталям частотного распределения нормальных колебаний. Это хорошо видно из рис. 8.9, где показано сравнение расчетов с экспериментальными результатами для ряда веществ. Горизонтальная прямая I описывает закон Дюлонга и Пти; кривая II — предсказание теории Дебая.

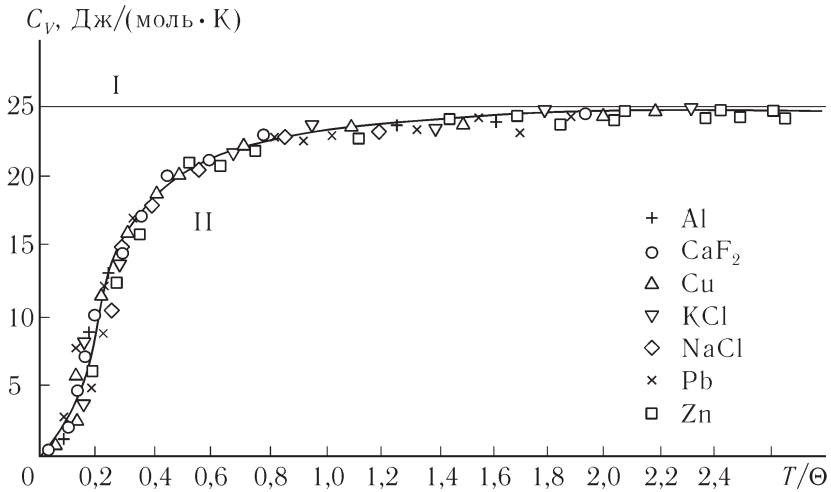


Рис. 8.9

Если мы хотим характеризовать энергию колебаний твердого тела одним параметром, то в качестве такового, бесспорно, лучше всего подходит температура Дебая.

Следующим этапом нашего рассмотрения является теплопроводность твердого тела. Напомним, что мы сейчас рассматриваем только роль решетки в тепловых процессах, и поэтому речь будет идти о решеточной теплопроводности. Механизм переноса тепловой энергии атомными колебаниями в основе своей очень прост. Атомы в твердом теле тесно связаны друг с другом. Если при нагревании некоторого участка твердого тела какой-либо атом начинает колебаться около своего положения равновесия в решетке, то при своем движении он толкает соседние атомы, которые в свою очередь передают это движение своим соседям, и т. д. Кинетическая энергия колебания атомов переносится, таким образом, от нагретого участка к более холодному.

Однако как мы показали, возбуждение кристаллической решетки удобно описывать на языке фононов. Поэтому теплопроводность очень легко понять, если рассматривать кристалл как «ящик с фононами». Пусть на одном конце твердого тела поддерживается температура T_1 , а на другом T_2 , причем $T_2 > T_1$. Это означает, что на левом конце (там, где температура равна T_1) плотность фононов меньше, чем на правом конце. Ясно, что фононы с правого конца будут диффундировать в левый конец, пытаясь выравнять плотность фононов по всему телу. При своем перемещении от теплого конца к холодному фононы переносят тепло, которое отводится от холодного конца, если его поддерживать при постоянной температуре. Пришедшие фононы просто «исчезают», так как их число определяется температурой. На горячем конце фононы «зарождаются», ибо поддерживать постоянную температуру можно, только подводя тепло к телу.

Представление о тепловом движении в твердом теле как о газе фононов дает нам возможность вычислить теплопроводность твердого тела точно так же, как это делается в обычных газах. Согласно молекулярно-кинетической теории газов коэффициент теплопроводности равен

$$\chi = \frac{1}{3} C v \lambda, \quad (8.34)$$

где C — теплоемкость единицы объема газа, λ — средняя длина свободного пробега молекул газа, v — их средняя тепловая скорость. Так как средней скоростью фононов можно считать скорость звука и теплоемкость нам уже известна, все, таким образом, определяется длиной свободного пробега фононов, которая ограничивается столкновениями и равна

$$\lambda = \frac{1}{n\sigma}. \quad (8.35)$$

В этом выражении n — концентрация частиц, σ — сечение рассеяния.

В кинетической теории газов причиной рассеяния частиц газа и искривления их траекторий является факт конечности размеров молекул. В случае твердого тела длина свободного пробега обусловлена нарушениями правильности его кристаллической решетки. Причиной нарушения периодичности решетки могут быть как различные дефекты кристалла, так и сами фононы. Когда атом отклоняется от своего равновесного положения при прохождении фонона, то другой фонон, встречая отклоненный атом, испытывает сильное столкновение и резко меняет свой путь точно так же, как если бы на пути фонона встретился примесный атом. Так сами фононы мешают своему собственному движению как молекулы в газе.

Рассмотрим вначале теплопроводность твердого тела в области высоких температур. Высокие температуры в твердом теле означают, что $T > \Theta$. В этой области температур теплоемкость фононного газа постоянна и равна $3Nk_B$, все фононы движутся согласно дебаевской модели со скоростью звука и надо найти, как длина свободного пробега зависит от температуры. При температурах, больших дебаевской, возбуждаются практически лишь фононы максимальной энергии. Как мы уже выяснили, в этой области справедлив классический подход, т. е. мы можем считать, что на каждую степень свободы приходится энергия $k_B T$, а это значит, что их среднее число может быть оценено как

$$\langle n \rangle \approx \frac{k_B T}{\hbar \omega_d} \propto T. \quad (8.36)$$

Сечение рассеяния определяется размером неоднородности плотности в кристалле, вызванной фононом, но при высоких температурах они все практически одинаковы (одной частоты), а это значит, что сечение рассеяния — практически постоянная величина и поэтому длина свободного пробега

$$\lambda \propto \frac{1}{T}. \quad (8.37)$$

Следовательно, коэффициент теплопроводности зависит от температуры как

$$\chi \propto \frac{1}{T}. \quad (8.38)$$

Теперь посмотрим, что происходит при уменьшении температуры. Теплоемкость начинает уменьшаться в соответствие с дебаевским законом как T^3 , но наиболее существенным фактором оказывается рост длины свободного пробега из-за уменьшения числа фононов с температурой и поэтому теплопроводность начинает возрастать.

Однако по мере уменьшения температуры процесс роста длины свободного пробега λ должен прекратиться либо за счет

рассеяния на примесях либо на дефектах структуры, либо стать равным размерам кристалла. В этом случае

$$\lambda = \text{const}, \quad C \propto T^3, \quad (8.39)$$

а это значит, что при низких температурах теплопроводность уменьшается как T^3 . Резкое уменьшение решеточной теплопроводности кристаллов при низких температурах приводит к появлению максимума коэффициента теплопроводности. Экспериментальные данные, приведенные на рис. 8.10 для некоторых диэлектриков (кварца, синтетического сапфира и алмаза), качественно полностью подтверждают температурную зависимость теплопроводности, рассмотренную нами на основе фононной модели.

В совершенных кристаллах значение χ в максимуме может быть очень большим. Так, например, у сапфира, как это видно из рис. 8.10, при 40 К коэффициент теплопроводности $\chi \approx 60$ Вт/(м·град), что больше теплопроводности меди при этих температурах.

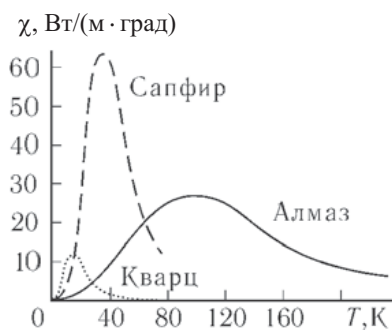


Рис. 8.10

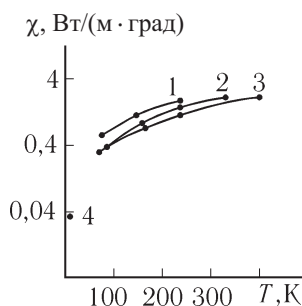


Рис. 8.11

И, наконец, рассмотрим качественно теплопроводность аморфных тел. Для аморфных тел характерно отсутствие дальнего порядка и, грубо говоря, их «кристаллиты» имеют размеры порядка атомных. Поэтому рассеяние на «границах» этих кристаллитов преобладает при всех температурах, а значит длина свободного пробега фононов $\lambda = \text{const}$. Поэтому у аморфных веществ в области низких температур коэффициент теплопроводности ведет себя как T^3 , а затем имеет постоянное значение. Для иллюстрации указанной закономерности на рис. 8.11 приведены результаты температурной зависимости коэффициента теплопроводности для ряда стекол: 1 — плавленный кварц, 2 — боросиликатный кронглас, 3 — пирекс, 4 — тюрингское стекло. Следует обратить внимание, что экспериментальные данные приведены в логарифмическом масштабе.

Задачи

1. В кристалле поваренной соли максимум поглощения света приходится на длину волны $\lambda = 61$ мкм. Показать, что этот максимум соответствует возбуждению фонона в центре зоны Бриллюэна. Для NaCl упругая константа (жесткость цепочки) $\gamma = 15$ Н/м.

Решение. Так как NaCl образует при кристаллизации гранецентрированную кубическую решетку, то можно считать, что ее фононный спектр описывается моделью одномерной двухатомной цепочки. Это означает, что в этом кристалле могут возбуждаться как акустические, так и оптические колебания. В центре зоны Бриллюэна, т. е. при $k = 0$, частота акустических колебаний равно нулю, а оптических, согласно формуле (8.13), равна $\sqrt{2\gamma/\mu}$ и эта частота является максимальной частотой колебаний для двухатомной линейной цепочки. Для NaCl приведенная масса равна

$$\mu = \frac{mM}{m+M} = \frac{24 \cdot 37}{6} = 14,56.$$

Длина волны оптических колебаний при $k = 0$ равна

$$\lambda = \frac{2\pi c}{\omega} = 2\pi c \sqrt{\frac{\mu}{2\gamma}} = 0,06 \text{ мм} = 60 \text{ мкм},$$

что и требовалось показать.

2. В кристалле поваренной соли NaCl при температуре $T = 10$ К теплоемкость единицы объема $C_V = 830 \cdot 10^{-4}$ Дж/(м³·К). Оценить скорость звука в кристалле и его дебаевскую температуру. Постоянная решетки NaCl равна $a = 0,3$ нм.

Ответ: $s = (2\pi^2 k_B / 5a)^{1/3} (k_B T / \hbar) \approx 5,3 \cdot 10^3$ м/с; $\Theta = (6\pi^2)^{1/3} (\hbar s / k_B a) \approx 520$ К.

3. Одинаковые массы свинца ²⁰⁷Pb и кремния ²⁸Si охлаждают с помощью жидкого гелия (температура кипения гелия равна при нормальном давлении 4,2 К) от температуры $T_1 = 20$ К до $T_2 = 4,2$ К. Оценить отношение масс жидкого гелия, необходимых для охлаждения свинца и кремния, если известно, что дебаевские температуры равны: $\Theta(\text{Pb}) = 95$ К и $\Theta(\text{Si}) = 645$ К. Теплоемкостью электронов пренебречь.

Решение. Так как начальная температура много меньше температур Дебая обоих веществ, то справедливо низкотемпературное приближение. Теплота, отбираемая при охлаждении у тел, в соответствии с формулой (8.30) равна

$$\Delta Q = \frac{\pi^2 k_B^4}{10 \hbar^3 s^3} (T_1^4 - T_2^4) \approx \frac{\pi^2 k_B^4}{10 \hbar^3 s^3} T_1^4.$$

Используя формулы (8.27) и (8.29), это выражение можно записать в виде

$$\Delta Q = \frac{3\pi^4 N}{5} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 k_B T.$$

Так как масса кристалла $M = NA$, где A — атомная масса, то

$$\Delta Q \propto \frac{1}{A\Theta^3}.$$

Так как масса испарившегося гелия пропорциональна величине отбираемой у тела теплоты, то окончательно имеем:

$$\frac{m_{\text{Pb}}}{m_{\text{Si}}} = \left(\frac{A_{\text{Si}}}{A_{\text{Pb}}} \right) \left(\frac{\Theta(\text{Si})}{\Theta(\text{Pb})} \right)^3 = \frac{28}{207} \left(\frac{645}{95} \right)^3 \approx 42.$$

4. Свободное покоящееся ядро иридия-131 переходит из возбужденного состояния с энергией $E = 129$ кэВ в основное, испуская γ -квант. Найти энергию излучаемого γ -кванта E_γ и энергию отдачи R ядра.

Решение. Поскольку энергия возбуждения атомных ядер всегда много меньше энергии покоя атомного ядра, задачу можно решать в нерелятивистском приближении. Из законов сохранения энергии и импульса следует:

$$P_\gamma = P_\gamma = \frac{E_\gamma}{c}, \quad E = E_\gamma + R, \quad R = \frac{P_\gamma^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \approx \frac{E^2}{2Mc^2} = 0,047 \text{ эВ}.$$

Энергия излучаемого кванта отличается от энергии перехода на эту же величину.

5. При комнатной температуре примерно $f = 20\%$ γ -распадов ^{119}Sn в соединении BaSnO_3 происходит без отдачи (эффект Мёссбауэра). Оценить, какой должна быть толщина источника, чтобы в нем не происходило заметного поглощения мессбауэровских γ -квантов. Плотность BaSnO_3 $\rho = 3$ г/см³, содержание изотопа ^{119}Sn в естественной смеси $\varepsilon = 8\%$, энергия γ -квантов $E_\gamma = 24$ кэВ.

Решение. При прохождении через вещество интенсивность излучения I уменьшается с расстоянием L по экспоненциальному закону

$$I = I_0 \exp(-n\sigma L).$$

Условие отсутствия заметного поглощения определяется неравенством $n\sigma L \ll 1$, т. е. $L \ll (n\sigma)^{-1}$, где n — число ядер Sn, «принимающих участие» в процессе поглощения. Эта величина равна $n = f\varepsilon\rho N_A/A$, где N_A — число Авогадро, A — молекулярная масса BaSnO_3 , которая равна 304. Самопоглощение мессбауэровских γ -квантов — резонансный процесс, сечение которого описывается формулой Брейта-Вигнера

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \frac{(\Gamma/2)^2}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2/4}.$$

В резонансе, т. е. при $E = E_0$

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} = \frac{4\pi\hbar^2 c^2}{E_\gamma^2}.$$

При этом мы учли, что для γ -квантов соотношение между импульсом и волновым вектором линейно $p = \hbar k$, а энергия γ -кванта $E_\gamma = pc$, т. е. $k = E_\gamma/\hbar c$.

Таким образом, получаем, что толщина источника должна удовлетворять неравенству

$$L \ll \frac{AE_\gamma^2}{4\pi f\varepsilon\rho N_A \hbar^2 c^2} \approx 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ м}.$$

Глава 9

ЭЛЕКТРОНЫ В КРИСТАЛЛАХ

С точки зрения электрических свойств все твердые тела разделяются на металлы (хорошие проводники электричества), полупроводники и изоляторы (плохие проводники электричества). Одним из принципиальных вопросов теории твердого тела является вопрос об основном и возбужденных состояниях электронной подсистемы, т. е. фактически вопрос о том, почему одни химические элементы в кристаллическом состоянии оказываются хорошими проводниками, другие — изоляторами, третьи — полупроводниками, электрические свойства которых резко зависят от температуры.

Интуитивно ясно, что энергетические уровни изолированных атомов искажаются, когда большое число атомов приводится в твердом теле в тесный контакт. Полная энергия электронной подсистемы состоит из кинетической энергии электронов, потенциальной энергии электронов в электростатическом поле, создаваемом ионами, и энергией кулоновского взаимодействия электронов друг с другом. Вопрос заключается в том, в каких случаях можно пренебречь взаимодействием электронов с решеткой, а когда это взаимодействие существенно.

9.1. Электроны в металле

Простейшее приближение состоит в пренебрежении в выражении для полной энергии всеми членами, кроме кинетической энергии. Это так называемая *модель свободных электронов*, которая удачно объясняет электрические и магнитные свойства твердых тел, в первую очередь металлов. Она исходит из представления, что металл содержит свободные электроны, способные перемещаться по всему объему.

Принятая аппроксимация позволяет рассматривать систему как газ свободных электронов. Далее надо учесть, что электроны описываются статистикой Ферми–Дирака, т. е. подчиняются принципу Паули. Из принципа Паули следует, что в случае свободных электронов основным состоянием должно быть такое, в котором низшие одноэлектронные уровни полностью заполнены вплоть до некоторой энергии, называемой *уровнем Ферми*.

В случае газа свободных электронов энергия состояния с волновым вектором k имеет вид

$$E_k = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (9.1)$$

В этом случае в k -пространстве электроны занимают сферу, о поверхности которой говорят как о *поверхности Ферми*. Радиус Ферми k_Φ — максимальное значение волнового вектора электронов — определяется из условия, что состояния внутри этой сферы заполнены N электронами, по паре электронов с противоположными спинами на каждом уровне. Объем сферы радиусом $p_\Phi = \hbar k_\Phi$ равен $(4/3)\pi \hbar^3 k_\Phi^3$, и так как в фазовом пространстве каждому состоянию соответствует объем $(2\pi\hbar)^3$, то всего в конфигурационном объеме V число частиц равно

$$N = 2 \frac{V}{8\pi^3} \cdot \frac{4}{3} \pi k_\Phi^3 \rightarrow k_\Phi = (3\pi^2 n)^{1/3}, \quad (9.2)$$

где $n = N/V$ — плотность электронов. Соответственно фермиевский импульс (максимальный импульс электронов) равен

$$p_\Phi = \hbar k_\Phi = (3\pi^2 \hbar^3 n)^{1/3}, \quad (9.3)$$

а величина $p_\Phi/m = v_\Phi$ называется *фермиевской скоростью*. Тем самым уровень Ферми или энергия Ферми E_Φ — максимальная энергия электронов, отсчитанная от нулевой кинетической энергии — следующим образом определяется через их концентрацию:

$$E_\Phi = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \approx \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} n^{2/3}, \quad (9.4)$$

где мы учли, что $\pi \approx 3$.

Температура T_Φ , соответствующая энергии Ферми, называется *температурой вырождения (температура Ферми)*

$$k_B T_0 = E_\Phi \rightarrow T_\Phi = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m k_B} n^{2/3}. \quad (9.5)$$

При температурах, меньших температуры вырождения, электронная подсистема кристалла должна рассматриваться в рамках квантовой механики, так как тепловая энергия не может существенно исказить характер заполнения энергетических уровней электронами. В другом предельном случае она является чисто классическим объектом. Легко оценить величину температуры вырождения, исходя из соотношения неопределенностей: так как расстояние между частицами $r \approx n^{-1/3}$, то частицы тем самым локализованы в объеме такого размера; минимально возможный

их импульс (фермиевский) порядка

$$p_{\Phi} \approx \frac{\hbar}{r} \approx \hbar n^{1/3}, \quad (9.6)$$

что с точностью до 3 совпадает с полученным выше результатом (9.3).

Оценим количественно температуру вырождения для электронов с характерной для металлов плотностью $n = 10^{30} \text{ м}^{-3}$:

$$T_{\Phi} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mk_B} n^{2/3} \approx \frac{10 \cdot 10^{-68} \cdot 10^{20}}{2 \cdot 10^{-27} \cdot 1,4 \cdot 10^{-23}} \sim 10^5 \text{ К}. \quad (9.7)$$

Из этой оценки сразу следует, что при всех температурах, пока тело остается твердым, его электронный спектр носит квантовый характер. Другими словами, электроны в металле всегда являются вырожденной системой.

В силу принципа Паули при $T = 0 \text{ К}$ заняты все состояния с энергией меньше E_{Φ} , а все состояния с большей энергией свободны. Ясно, что при конечной температуре это распределение (сплошная линия на рис. 9.1) будет как-то размываться на высокоэнергетичном крае (штриховая линия — $T \neq 0$ на рис. 9.1). Это обусловлено тем, что только в этой области у электронов есть возможность увеличить под действием теплового возбуждения свою энергию, перейдя на более высоко расположенные по энергии свободные состояния. «Внутренние» электроны, обладающие энергией $\varepsilon \ll E_{\Phi} - k_B T$, не могут изменить свою энергию на величину $k_B T$, ибо состояния с энергией порядка $\varepsilon + k_B T$ расположены значительно ниже E_{Φ} и поэтому они заняты.

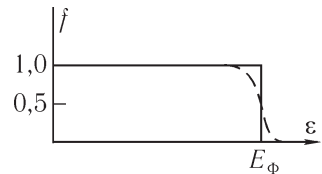


Рис. 9.1

Наша задача — найти конкретный вид функции распределения электронов по энергиям при ненулевых температурах. Воспользуемся уже известным нам приемом для нахождения равновесной функции распределения. Поместим в нашу электронную систему атом, имеющий два возможных состояния — 1 и 2 соответственно с энергиями $E_1 = 0$ и $E_2 = E$ и взаимодействующий с нашей электронной подсистемой, у которой вероятность заполнения состояния с энергией ε равна $f(\varepsilon)$ (функция распределения электронов по энергиям, конкретный вид которой мы ищем). Переход из одного состояния атома в другое происходит за счет обмена энергией с электронами проводимости. Обозначим через w_1 вероятность перехода атома из состояния 2 в состояние 1 при взаимодействии с электроном с энергией ε , при этом энергия электрона становится равной $\varepsilon + E$. Взаимодействие электрона с энергией $\varepsilon + E$ с атомом в состоянии 1 приводит к изменению

энергии электрона до ε и вероятность этого перехода пусть равна w_2 .

Если в электронной подсистеме, находящейся при температуре T , имеется N_1 атомов в первом состоянии и N_2 атомов во втором состоянии, то число возможных обменов энергией между электронами и атомами в единицу времени dZ_2/dt , скажем в случае передачи энергии E от атомов, находящихся в возбужденном состоянии, электронам с энергией ε , будет равно произведению вероятности таких переходов w_2 на число электронов с данной энергией $n(\varepsilon)$, на число свободных состояний $p(\varepsilon + E)$ для электрона с энергией $\varepsilon + E$ и на число атомов N_2 . Аналогичным образом находится и число прямых переходов.

Таким образом,

$$\frac{dZ_2}{dt} = w_2 n(\varepsilon) p(\varepsilon + E) N_2, \quad (9.8)$$

$$\frac{dZ_1}{dt} = w_1 n(\varepsilon + E) p(\varepsilon) N_1. \quad (9.9)$$

В условиях равновесия $dZ_1/dt = dZ_2/dt$, $N_2 = N_1 e^{-E/k_B T}$, а по принципу детального равновесия $w_1 = w_2$ и поэтому

$$n(\varepsilon) p(\varepsilon + E) N_2 = n(\varepsilon + E) p(\varepsilon) N_1. \quad (9.10)$$

Учитывая, что число электронов с энергией ε равно произведению функции распределения $f(\varepsilon)$ на плотность состояний $g(\varepsilon)$, имеем

$$\begin{aligned} f(\varepsilon) g(\varepsilon) [1 - f(\varepsilon + E)] g(\varepsilon + E) e^{-E/k_B T} = \\ = f(\varepsilon + E) g(\varepsilon + E) [1 - f(\varepsilon)] g(\varepsilon), \end{aligned} \quad (9.11)$$

или

$$f(\varepsilon) [1 - f(\varepsilon + E)] e^{-E/k_B T} = f(\varepsilon + E) [1 - f(\varepsilon)]. \quad (9.12)$$

Разделим обе части равенства на $f(\varepsilon) f(\varepsilon + E)$:

$$\frac{1 - f(\varepsilon + E)}{f(\varepsilon + E)} = e^{E/k_B T} \frac{1 - f(\varepsilon)}{f(\varepsilon)}. \quad (9.13)$$

Мы получили для функции

$$\xi = \frac{1 - f(\varepsilon)}{f(\varepsilon)} \quad (9.14)$$

функциональное уравнение

$$\xi(\varepsilon + E) = e^{E/k_B T} \xi(\varepsilon), \quad (9.15)$$

которое справедливо только для экспоненциальной функции вида

$$\xi(\varepsilon) = A e^{\varepsilon/k_B T}. \quad (9.16)$$

Итак, при равновесии

$$\frac{1 - f(\varepsilon)}{f(\varepsilon)} = A e^{\varepsilon/k_B T}, \quad (9.17)$$

откуда получаем выражение для функции распределения

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{A e^{\varepsilon/k_B T} + 1}. \quad (9.18)$$

Обычно константу A выбирают в виде

$$A = e^{-\mu/k_B T}, \quad (9.19)$$

и мы окончательно имеем

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/(k_B T)} + 1}. \quad (9.20)$$

Полученное распределение называется *распределением Ферми*. При нуле температуры функция Ферми равна единице при $\varepsilon < \mu$ и равна нулю при $\varepsilon > \mu$. Это означает, что в металлах μ равно энергии Ферми E_F . Из общих термодинамических соображений следует, что μ — это *химический потенциал* электронного газа, так как он означает, что при добавлении одного электрона в систему в тепловом равновесии энергия системы возрастает на μ . Действительно, при $T = 0$ в имеющуюся электронную систему мы можем добавить электрон только с энергией E_F , так как все остальные состояния заняты. Вообще говоря, химический потенциал зависит от температуры. В изоляторах и полупроводниках, как мы увидим дальше, нет такой простой физической эквивалентности химического потенциала энергии Ферми. Из выражения для фермиевского распределения сразу следует, что при конечной температуре «размытие» верхней границы электронного спектра происходит, как мы и полагали на основе качественных рассуждений, лишь в области порядка $2k_B T \gg E_F$.

Полученный нами результат позволяет легко оценить вклад электронов в теплоемкость твердого тела. В классической области ($T > \Theta$) решеточная теплоемкость, согласно закону Дюлонга и Пти (см. § 5.4), постоянна и равна $3R$. Эксперименты показывают, что примерно такой теплоемкостью обладают не только диэлектрики, но и металлы, что на первый взгляд кажется очень странным. Действительно, пусть каждый атом отдает в зону проводимости по одному электрону. С классических позиций это означает, что так как на каждую степень свободы должна приходиться энергия $k_B T/2$, то молярная теплоемкость электронов, которые мы считаем свободными, должна составлять $3R/2$, что не соответствует действительности.

Однако это легко объяснимо на основе полученного нами распределения Ферми для электронов. При нагреве тела реально

возбуждаются не все электроны, а лишь их малая часть, равная примерно $2k_B T / E_\Phi$. Поэтому электронная часть теплоемкости должна быть порядка

$$C_\varepsilon \approx \frac{3}{2} k_B \frac{2k_B T}{E_\Phi} n = 3 \frac{k_B^2 n}{E_\Phi} T, \quad (9.21)$$

где n — плотность свободных электронов в металле. Если принять, что $n = N_A$, то это выражение принимает вид

$$C_\varepsilon = 3R \cdot \frac{k_B T}{E_\Phi}.$$

Более аккуратный расчет дает вместо коэффициента 3 величину $\pi^2/2$, что не сильно отличается от нашей оценки. Существенным моментом в полученной формуле для электронной теплоемкости является то, что при $T > \Theta$ она составляет порядка процента от решеточной теплоемкости, но в силу ее линейной зависимости от температуры в области низких температур она может стать доминирующей. Обычно решеточная и электронная теплоемкости сравниваются при температуре в несколько кельвинов.

9.2. Зонная структура энергетических состояний электронов в кристаллах

Модель свободных электронов полезна для рассмотрения многих свойств металлов, особенно щелочных, но она не может объяснить, почему одни химические элементы в кристаллическом состоянии оказываются хорошими проводниками, другие — изоляторами или полупроводниками. Все дело в том, что эта модель совсем не учитывает свойств решетки, фактически в этой модели рассматривается электронный газ в непрерывной среде. Ясно, что для более детального понимания поведения электронов в кристалле необходимо рассмотреть взаимодействие электронов с ионами решетки.

Рассмотрим вначале качественно, как изменяются состояния электронов при сближении атомов. Расположим, скажем, N атомов натрия в виде пространственной решетки, свойственной кристаллу натрия (объемно-центрированный куб), но на столь больших расстояниях r друг от друга, что взаимодействием между ними можно пренебречь. Каждый такой атом можно рассматривать тогда как свободный, и энергетическое состояние электронов в нем считать таким же, как и в отдельно взятом изолированном атоме. На рис. 9.2 внизу показаны энергетические схемы двух изолированных атомов натрия. Электроны находятся в потенциальной яме, образованной кулоновским полем ядра. На уровнях $1s$ и $2s$ располагается по два электрона, на уровне

$2p$ — шесть электронов, на уровне $3s$ — один электрон. Уровни, лежащие выше уровня $3s$, являются свободными.

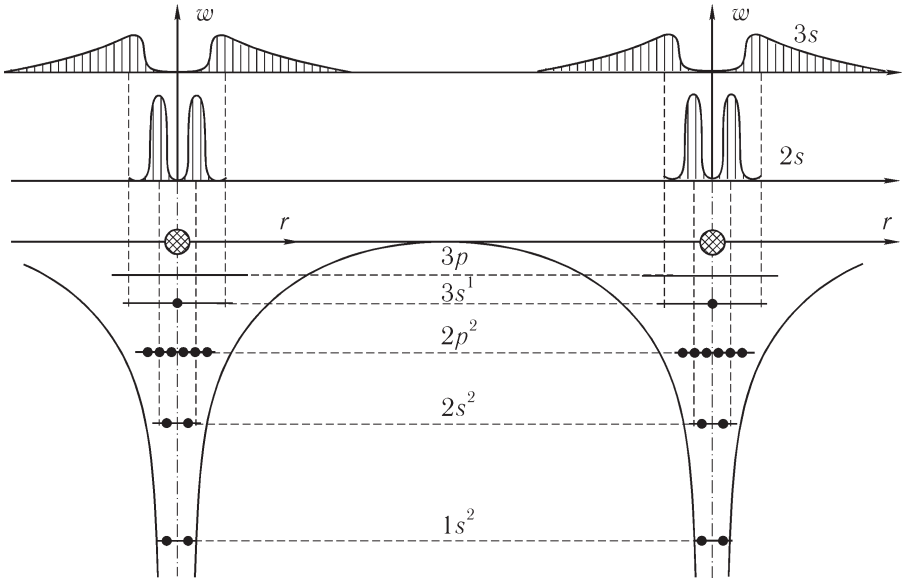


Рис. 9.2

Атомы отделены друг от друга потенциальными барьерами. Высота барьеров для электронов, находящихся на разных уровнях, различна: она равна расстоянию от этих уровней до нулевого уровня. Потенциальный барьер препятствует свободному переходу электронов от одного атома к другому. В верхней части рис. 9.2 показана качественная картина распределения вероятности обнаружения электронов $3s$ и $2s$ на расстоянии r от ядра. Максимумы этих кривых соответствуют примерно положению боровских орбит $3s$ и $2s$ электронов.

Подвергнем теперь нашу решетку медленному однородному сжатию, не нарушающему ее симметрии. По мере сближения атомов взаимодействие между ними растет, как видно из рис. 9.3, теперь потенциалы отдельных атомов частично накладываются друг на друга. Сближение атомов вызывает уменьшение не только ширины потенциального барьера, препятствующего переходу электронов из одного атома в другой, но и его высоты, высота потенциального барьера оказывается даже несколько ниже первоначального положения энергетического уровня валентных электронов (уровня $3s$). Поэтому эти электроны могут практически беспрепятственно переходить от одного атома к другому и свободно перемещаться по кристаллу. В то же время, состояние внутренних электронов в кристалле остается почти таким же, как и в изолированных атомах.

Уменьшение потенциальной энергии электронов при сближении атомов приводит к смещению их энергетических уровней. На рис. 9.3 штриховыми линиями показано положение энергетических уровней в изолированных атомах, сплошными линиями — положение этих уровней в кристалле. Конечно, наибольшее изменение потенциальной энергии происходит у электронов верхних уровней, эти уровни смещаются наиболее сильно; уровни же внутренних электронов, потенциальная энергия которых почти не меняется при образовании кристаллов, остаются практически на своих местах.

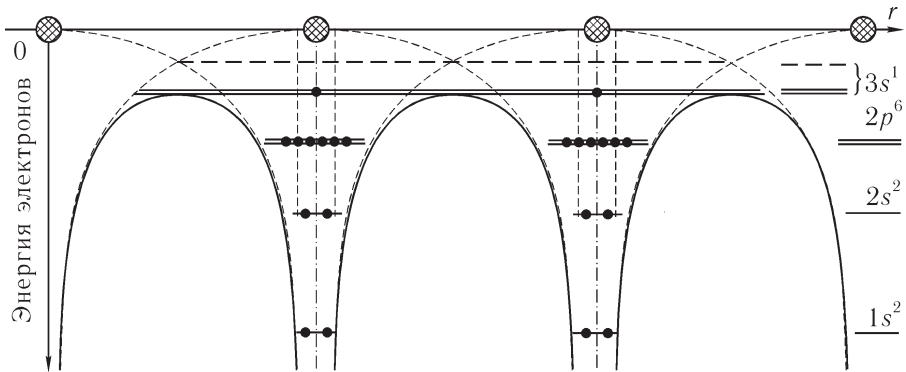


Рис. 9.3

Взаимодействие атомов при образовании кристаллической решетки приводит к еще одному важному результату — к превращению энергетических уровней атомов в кристалле в *энергетические зоны*. Это является следствием волновых свойств электронов и непосредственно связано с уменьшением степени локализации их в кристалле по сравнению с изолированными атомами.

Действительно, в кристалле все электроны приобретают возможность переходить от одного атома к другому за счет туннелирования через разделяющий атомы потенциальный барьер. Наличие таких переходов уменьшает степень локализации электронов

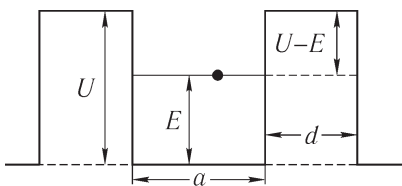


Рис. 9.4

на определенных атомах и приводит к большей или меньшей неопределенности в значении их энергии и превращению их в полосы или зоны. Для оценки порядка ширины этих зон заменим потенциальные барьеры, разделяющие атомы, барьерами прямоугольной формы (рис. 9.4), т. е. в этой модели реальная периодическая «цепочка» потенциальных ям атомов, расположенных в кристалле в определенном

на определенных атомах и приводит к большей или меньшей неопределенности в значении их энергии и превращению их в полосы или зоны. Для оценки порядка ширины этих зон заменим потенциальные барьеры, разделяющие атомы, барьерами прямоугольной формы (рис. 9.4),

направлении, заменяется «цепочкой» прямоугольных потенциальных ям, расположенных друг от друга на таком же расстоянии, как и атомы в кристалле. Прямоугольные потенциальные ямы шириной a разделены потенциальными барьерами высотой U и толщиной d . Пусть электрон с энергией E находится в потенциальной яме.

Прозрачность такого барьера D определяется формулой (см. § 4.3)

$$D = \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(U - E)} d \right], \quad (9.22)$$

где $(U - E)$ — высота барьера, d — его ширина. Если ширина потенциальной ямы, в которой находится электрон, равна a , а скорость его движения равна v , то за 1 с электрон подойдет к барьеру v/a раз, т. е. эта величина определяет число попыток электрона преодолеть барьер. Умножая v/a на D , получим «частоту» перехода ν электрона в соседний атом:

$$\nu \approx \frac{v}{a} \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(U - E)} d \right]. \quad (9.23)$$

Величина $\tau = 1/\nu$ определяет среднее время пребывания электрона у атома.

Примем ширину барьера для валентных электронов равной $d = 1 \text{ \AA}$. Подставив это значение d в формулу (9.23), получим

$$\nu \approx 10^{15} \text{ с}^{-1}, \quad \tau \approx 10^{-15} \text{ с}. \quad (9.24)$$

Таким образом, за счет квантового туннелирования электрон в кристалле в среднем в определенном узле находится лишь время $\tau \approx 10^{-15} \text{ с}$. Это означает, что в кристалле верхние валентные атомные электроны практически полностью делокализованы. Оценку ширины образующейся зоны разрешенных значений энергии электронов можно сделать по соотношению неопределенностей

$$\Delta E \approx \frac{\hbar}{\tau} = \frac{10^{-27}}{10^{-15}} = 10^{-12} \text{ эрг} \approx 1 \text{ эВ}. \quad (9.25)$$

Это означает, что энергетический уровень валентных электронов, имеющий в изолированном атоме ширину $\approx 10^{-7} \text{ эВ}$, превращается в кристалле в энергетическую зону шириной порядка нескольких электронвольт.

В то же время электроны внутренних оболочек остаются столь же сильно локализованными, а энергетические уровни этих электронов в кристалле такие же узкие, как и в отдельно взятом атоме. Лишь по мере перехода к внешним оболочкам атома, высота и ширина потенциального барьера уменьшаются, вероятность туннельного перехода электронов увеличивается, вследствие чего растет ширина энергетических зон. На рис. 9.5

показано изменение энергетических уровней атома натрия по мере их сближения. Справа приведены уровни изолированного атома натрия, слева — образование зон, обусловленное расширением уровней при уменьшении расстояния r между атомами, a — межатомное расстояние в кристалле натрия.

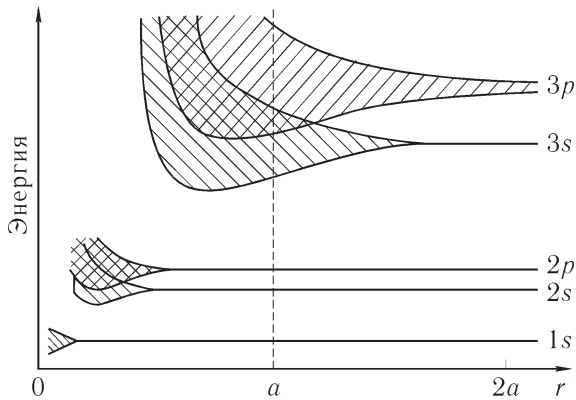


Рис. 9.5

Итак, мы видим, что в твердом теле у электронов имеются не дискретные энергетические уровни, а полосы разрешенных значений, разделенные запрещенными зонами.

Зонная структура твердых тел позволяет легко понять, почему у твердых источников излучения не обнаруживаются линейчатые оптические спектры, характерные для входящих в их состав атомов. При нагревании твердого тела до высоких температур появляется лишь непрерывный спектр «черного тела». Этот факт становится очевидным с точки зрения полученных результатов: излучение обязано электронам, которые могут иметь непрерывный ряд значений в пределах разрешенной зоны.

Отметим еще одно важное свойство — число электронов, которые могут поместиться в зоне, точно известно: оно равно числу атомов в кристалле, умноженному на степень вырождения уровня, из которого образовалась зона. Если зона полностью занята, ее электроны не могут участвовать в электропроводности, ибо при этом энергия электронов под действием поля увеличивается, а все энергетические уровни заняты, можно только «перепрыгнуть» в другую зону. Полностью заполненные зоны называются *валентными зонами*, а частично заполненные — *зонами проводимости*.

Отсюда сразу становится понятным, в чем отличие проводников от непроводников — это вопрос заполнения зон электронами, и, естественно, структуры зон. На рис. 9.6 приведена схематическая диаграмма энергетических зон для изолятора (a),

полупроводника (б) и металла (в). У проводников электроны частично заполняют верхнюю разрешенную зону (зону проводимости), в полупроводниках и изоляторах в зоне проводимости нет электронов.

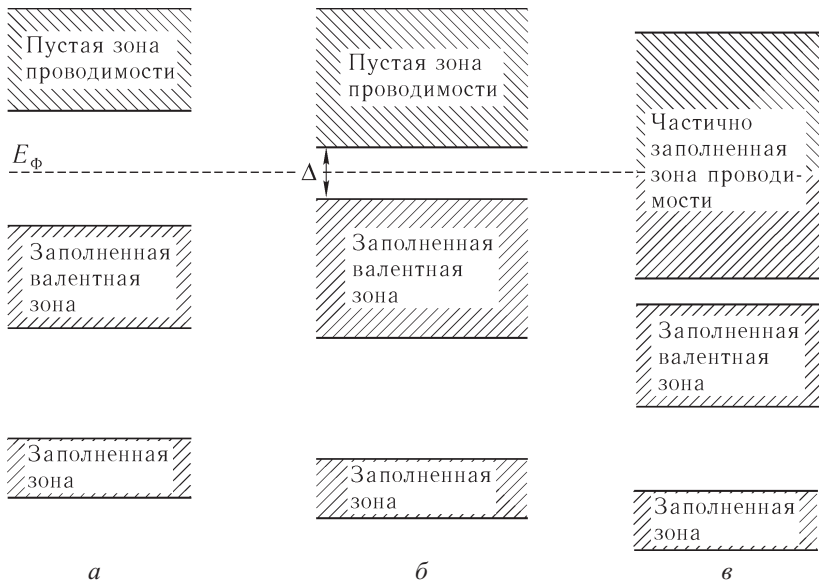


Рис. 9.6

Если ширина *запрещенной зоны* между валентной зоной и зоной проводимости много больше характерной тепловой энергии, то такие вещества являются изоляторами, если же она достаточно мала, мы имеем дело с полупроводниками. Так как вероятность появления электронов в зоне проводимости из валентной зоны за счет тепловой энергии пропорциональна больцмановскому фактору $\exp(-\Delta_g/k_B T)$, где Δ_g — ширина запрещенной зоны, которую электрону надо «перепрыгнуть», то проводимость полупроводников, зависящая от числа носителей в зоне проводимости, будет иметь сильную температурную зависимость. Фактически хорошие проводники — это все атомы с 1, 2 или 3 валентными электронами сверх оболочки инертного газа.

Довольно наглядное сравнение, помогающее понять зонный механизм проводимости, было предложено физиком-теоретиком Г. Ванье (р. 1911). Представим себе сосуд из широких вместилильных цилиндров, расположенных один над другим и соединенных очень узкими осевыми трубками. Каждый такой цилиндр изображает одну зону проводимости (рис. 9.7).

Если жидкость целиком заполняет все нижние цилиндры, а верхний лишь наполовину, то это модель проводника. Если и верхняя зона пустая, а предыдущая заполнена по горлыш-

ко, до трубки, — это модель изолятора. Приложение электрического поля в такой модели — легкий наклон сосуда. У «проводника» ситуация в верхнем сосуде при этом заметно меняется — уровень жидкости перекашивается относительно стенок, и если есть отверстие в стенке где-то выше исходного уровня, жидкость через него потечет. С «изолятором» же, можно сказать, ничего не произойдет, положение жидкости относительно стенок практически не изменится (капиллярной трубкой мы пренебрегаем, считая, что через нее ничего по-настоящему вылиться не может). «Жидкостью» в твердых телах являются электроны. Мы их уподобляли, и не без оснований, газу, но электроны в металлах во многом похожи и на жидкость.

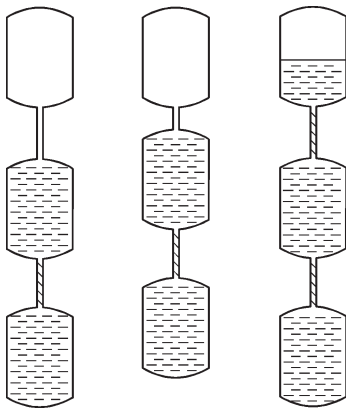


Рис. 9.7

В нашей «многоэтажной бутылке», моделирующей электронные зоны, не следует совсем забывать о соединительной трубке. Она ведь может иметь и разную длину, и разное сечение, а от них зависит, например, следующий процесс. Представим себе, что бутылку слегка трясут. В результате такой тряски какое-то количество жидкости, пусть по каплям, будет попадать в абсолютно пустое отделение, расположенное выше заполненного. Роль тряски в твердых телах играет нагрев. Нагревом можно забрасывать в зону проводимости носители тока (электроны), если трубка сравнительно неплохо их пропускает. А пропускает их она тем легче, чем сама короче, т. е. чем меньше разность энергий между пустой верхней зоной и полностью заполненной электронами нижней зоной. Чем сильнее тряска, тем больше электронов будет в верхней свободной зоне и тем лучше должна быть проводимость.

Этот процесс приводит к следствиям, полностью противоположным тому, что мы знаем для проводников электричества. В металлах, как это хорошо известно, электрическое сопротивление растет при нагревании, а тут мы видим, что в принципе можно представить себе материалы с такой зонной структурой (малый энергетический промежуток между целиком заполненной и пустой или почти пустой зонами), что они, во-первых, при отличной от нуля температуре будут иметь ненулевую проводимость, а во-вторых, эта проводимость будет расти с увеличением температуры. Такие вещества как раз и называются полупроводниками.

Этот процесс приводит к следствиям, полностью противоположным тому, что мы знаем для проводников электричества. В металлах, как это хорошо известно, электрическое сопротивление растет при нагревании, а тут мы видим, что в принципе можно представить себе материалы с такой зонной структурой (малый энергетический промежуток между целиком заполненной и пустой или почти пустой зонами), что они, во-первых, при отличной от нуля температуре будут иметь ненулевую проводимость, а во-вторых, эта проводимость будет расти с увеличением температуры. Такие вещества как раз и называются полупроводниками.

Этот процесс приводит к следствиям, полностью противоположным тому, что мы знаем для проводников электричества. В металлах, как это хорошо известно, электрическое сопротивление растет при нагревании, а тут мы видим, что в принципе можно представить себе материалы с такой зонной структурой (малый энергетический промежуток между целиком заполненной и пустой или почти пустой зонами), что они, во-первых, при отличной от нуля температуре будут иметь ненулевую проводимость, а во-вторых, эта проводимость будет расти с увеличением температуры. Такие вещества как раз и называются полупроводниками.

Забегаая вперед, подчеркнем еще одну немаловажную деталь. Капля жидкости в результате тряски проскочила наверх. Что

осталось вместо нее в нижнем, теперь уже не совсем полном сосуде? Пузырек, пустое место, дырка. На квантовом языке дырка — это состояние, освобожденное перешедшим на более высокий уровень электроном. Поведение такого образования во многом очень похоже на поведение настоящей частицы с собственным электрическим зарядом, противоположным электрону, и даже с собственной массой.

Итак, мы показали, что на спектр энергетических состояний электронов в кристалле существенным образом влияет взаимодействие электронов соседних атомов, образующих периодическую структуру. Влияние решетки рассмотрим для простоты на примере одномерной бесконечной цепочки, составленной из одинаковых атомов с одинаковым расстоянием a между ними, причем реальную периодическую «цепочку» потенциальных ям ионов заменим «цепочкой» прямоугольных потенциальных ям, расположенных друг от друга на таком же расстоянии a , как и ионы в кристалле. Когда атомы далеко друг от друга, волновые функции их валентных электронов точно такие же, как у изолированных атомов. Обозначим эти волновые функции через ψ_n (например, для натрия это электрон в $3s$ -состоянии). По мере сближения атомов мы можем ожидать, что на каком-то расстоянии электрон с одного атома может перескочить на соседний. Если считать, что и в этом случае атомы все еще не очень близко расположены друг к другу, то такое движение электронов можно рассматривать как перескок электрона из состояния ψ_n на такое же состояние соседнего атома ψ_{n-1} либо ψ_{n+1} . Такое описание предполагает, что мы можем с хорошей точностью волновую функцию электрона записать в виде линейной комбинации состояний ψ_n N атомов цепочки, т. е.

$$\Psi = \sum_{n=1}^N a_n(t) \psi_n. \quad (9.26)$$

Если считать, что электрон достаточно сильно локализован, то существен лишь его перескок в соседние потенциальные ямы, и фактически в сумме (9.26) останутся лишь три члена, что значительно облегчает решение поставленной задачи. Обсуждаемая нами модель называется *моделью сильной связи*.

В результате математических выкладок мы получаем, что при этих предположениях электрон может иметь следующие значения энергии:

$$E = E_0 - Ae^{ika} - Ae^{-ika} = E_0 - 2A \cos ka, \quad (9.27)$$

где A — константа, характеризующая вероятность перескока электрона на соседний атом и тем самым ширину зоны, а E_0 — энергия электрона в свободном атоме, «не искаженная» наличием

соседей в кристалле. Мы получили, что при любом выборе k имеется решение с определенной энергией, но, в отличие от дискретных уровней атома, в кристалле возможна целая полоса (зона) разрешенных значений, и ширина этой зоны зависит от степени перекрытия волновых функций валентных электронов соседних атомов (степени делокализации электрона).

Полученный результат легко обобщается на случай трехмерной решетки и, скажем, при учете перескока электронов только к ближайшим соседним ионам закон дисперсии будет иметь вид

$$E = E_0 - 2A \cos k_x a_x - 2A \cos k_y a_y - 2A \cos k_z a_z. \quad (9.28)$$

В области малых значений ka (область длинных волн, электронов малой энергии) закон дисперсии остается квадратичным, как это следует из модели свободных электронов. Такие электроны «не чувствуют» кристаллическую решетку. Действительно, если предположить, что $k_x a_x = k_y a_y = k_z a_z = ka$, то при $ka \ll 1$ мы имеем

$$\cos ka \approx 1 - \frac{k^2 a^2}{2}, \quad E - E_0 \approx -6A + 3k^2 a^2. \quad (9.29)$$

В одномерном случае закон дисперсии для электронов в зоне проводимости приобретает вид

$$E_0 - E = 2A - k^2 a^2. \quad (9.30)$$

Конечно, в рассмотренной модели сильной связи влияние решетки предельно упрощено, но она качественно правильно передает основные черты поведения коллективизированных электронов (электронов проводимости) в кристалле.

9.3. Динамика электронов в кристаллической решетке

Как видно из проведенного нами анализа возможных энергетических состояний электронов, по мере увеличения волнового вектора закон дисперсии изменяется и это приводит к существенному изменению динамики электронов в решетке. Изменение динамики движения электрона проявляется в том, как он реагирует на внешнее воздействие, в частности на электрическое поле. Как следует из гипотезы де Бройля и электрон можно считать волной, причем его скорость равна групповой скорости волны де Бройля

$$v = \frac{d\omega}{dk}. \quad (9.31)$$

Поскольку энергия E , соответствующая описываемому данной волновой функцией состоянию, связана с частотой соотношением $E = \hbar\omega$, то

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}. \quad (9.32)$$

Под действием внешнего электрического поля электрон проводимости приобретает среднее ускорение a , которое, с учетом формулы (9.32), равно

$$a = \frac{dv}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left(\frac{dE}{dk} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dk} \left(\frac{dE}{dt} \right). \quad (9.33)$$

Но производная $dE/dt = Fv$ определяет среднюю мощность, развиваемую внешней силой F , и потому можно написать

$$a = F \frac{1}{\hbar} \frac{dv}{dk}. \quad (9.34)$$

Для нахождения dv/dk продифференцируем формулу (9.32):

$$\frac{dv}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dk^2} \quad (9.35)$$

и поэтому для среднего ускорения электрона в кристалле получим окончательно

$$a = F \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2}. \quad (9.36)$$

Из полученного равенства (9.36) следует, что среднее ускорение электрона в кристалле пропорционально действующей на него силе внешнего электрического поля. Коэффициентом пропорциональности при этом является величина

$$\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2}.$$

Если сравнить полученный результат со вторым законом Ньютона для классической частицы $a = F/m$, то можно отметить, что величина

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1} \quad (9.37)$$

играет роль массы электрона при его движении в кристалле. Величина m^* называется *эффективной массой* электрона. Эффективная масса электрона в кристалле — это масса такого свободного электрона, которую он должен был бы иметь для того, чтобы под действием внешней силы приобрести такое же ускорение, как и электрон в кристалле под действием той же силы.

Введение эффективной массы дает возможность, учитывая сложный характер взаимодействия электрона с кристаллической решеткой при его движении под действием внешнего электрического поля, пользоваться привычными формулами для ускорения, энергии и импульса, определяющими состояние электрона и характеризующими его движение:

$$a = \frac{F}{m^*}, \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \quad p = m^* v = \hbar k. \quad (9.38)$$

Выше, рассматривая возбуждения атомов в кристалле, мы выяснили, что простейшей формой движения атомов является волна смещений с определенными длиной и частотой. Этой волне мы поставили в соответствие квазичастицу — фонон. Теперь мы видим, что электроны в кристалле тоже являются квазичастицами. Поведение электрона удастся описать как поведение обычной частицы, но с другой массой. Наиболее характерной особенностью эффективной массы электрона в кристалле является то, что ее величина зависит от направления движения электрона и от его состояния (положения в энергетической зоне). Зависимость эффективной массы от направления движения электрона объясняется анизотропией кристалла: при движении электрона силы взаимодействия его с кристаллической решеткой различны в различных кристаллографических направлениях.

Формирование концепции квазичастиц связано с именем Л.Д. Ландау, который в конце 40-х годов разработал специальный математический аппарат для описания явлений, обусловленных взаимодействием ферми-частиц друг с другом. Этот раздел теоретической физики получил название теории ферми-жидкости. Вначале он был создан для объяснения свойств легкого изотопа гелия (^3He) в области температур 0,01–0,1 К, что позволило

свести сложную динамику сильновзаимодействующих частиц к более простой динамике совокупности квазичастиц. Затем теория ферми-жидкости была приспособлена для описания электронов проводимости в металлах.

Поскольку изменение эффективной массы, в соответствии с формулой (9.37), определяется изменением второй производной от кинетической энергии электрона E по волновому вектору k , для качественного выяснения характера изменения эффективной массы в зависимости от положения электрона в энергетической зоне мы можем использовать приведенный выше закон дисперсии $E = f(k) = E_0 - 2A \cos ka$. График этой функции для первой энергетической зоны кристалла изображен на рис. 9.8 а.

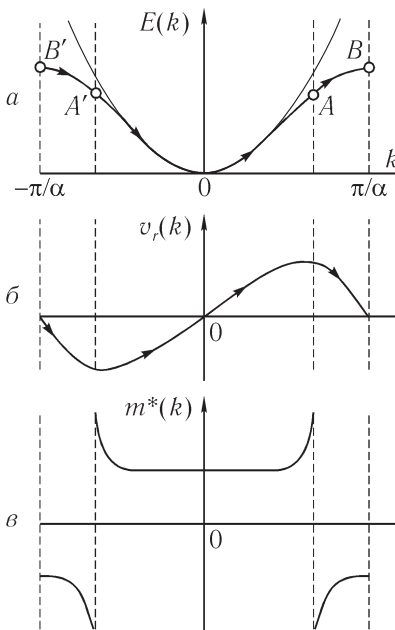


Рис. 9.8

Первая производная (рис. 9.8 б) выражает крутизну функции $E(k)$ и определяет скорость электрона (см. формулу (9.32)),

вторая производная определяет величину эффективной массы электрона (формула (9.37), рис. 9.8 в)

$$m^* = \frac{\hbar^2}{d^2 E / dk^2} = \frac{\hbar^2}{2 A a^2 \cos(ka)}. \quad (9.39)$$

При малых значениях ka движение электрона описывается плоской волной, закон дисперсии квадратичный (на рис. 9.8 а он показан тонкой линией). Электрон с малым значением волнового вектора ведет себя как свободный электрон: скорость его под действием внешней силы растет пропорционально волновому вектору, эффективная масса при этом почти неизменна и равна приблизительно массе свободного электрона. С увеличением волнового вектора скорость электрона сначала отстает от роста волнового вектора, а в точке A скорость достигает максимума. Эффективная масса с ростом k возрастает, а в точке A становится бесконечно большой. При дальнейшем увеличении волнового вектора электрона под действием внешнего электрического поля того же направления скорость электрона уменьшается, т. е. он получает отрицательное ускорение — ускорение направлено в сторону, противоположную направлению действующей на него внешней силы. Такое движение электрона с точки зрения классической механики равносильно движению частицы с отрицательной массой.

Но электрон имеет отрицательный электрический заряд, и поэтому его движение в состояниях, соответствующих верхней части энергетической зоны, можно рассматривать как движение положительно заряженной частицы с положительной массой. Такую квазичастицу — частицу с положительной эффективной массой и положительным зарядом, равным по абсолютной величине заряду электрона — называют дыркой и говорят, что кристалл при этом обладает дырочной проводимостью. Особенно удобно введение такой квазичастицы для описания свойств полупроводников, чему посвящен § 9.5.

Отметим, что возбуждение газа фермионов всегда характеризуется появлением свободных состояний — «дырок» — с импульсом $p < p_f$ и частиц с $p > p_f$. Фермиевские возбуждения всегда рождаются парами — частица и дырка.

Следует более подробно разобраться, почему при движении электрона в кристалле масса электрона оказывается переменной. Обратимся для этого к качественному представлению ионного потенциального рельефа как последовательности прямоугольных барьеров. Когда длина волны де Бройля электрона большая (много больше постоянной решетки), то отраженные от различных барьеров волны имеют разные фазы и гасят друг друга, электрон не чувствует наличия периодической структуры, другими

словами, передаваемый решетке импульс очень мал. По мере увеличения энергии электрона (уменьшения его длины волны де Бройля, а значит увеличения величины волнового вектора k), отраженная компонента становится все большей по величине.

Что означает появление отраженной волны? Отраженная волна — это передача импульса от кристаллической решетки к электрону, а значит результирующее приращение импульса под действием внешнего поля становится меньше, чем это бы было в свободном пространстве. Это может быть сказано иначе — эффективная масса электрона увеличивается, электрон становится «тяжелее», его труднее ускорить. Когда от решетки электрону передается больший импульс, чем его приращение за счет внешней силы, эффективная масса становится отрицательной. Сам кристалл при этом испытывает обычную классическую отдачу.

При дальнейшем увеличении k , как мы выше видели, скорость электрона не только не увеличивается, а наоборот, уменьшается, хотя направление внешней силы остается неизменным. В точке B скорость обращается в нуль: электрон останавливается, несмотря на то, что его импульс $p = \hbar k$ достигает максимального значения, равного $\hbar/(2a)$. С точки зрения величины отраженной волны, ее амплитуда становится равной по величине амплитуде падающей волны и имеет место брэгговское отражение электрона от периодической атомной решетки, его волновой вектор меняется от π/a до $-\pi/a$ и он появляется в точке B' .

9.4. Электронная тепло- и электропроводность

Теперь мы можем перейти к рассмотрению вопроса о кинетике электронов проводимости, что прямо связано с рассеянием в электрон-фононной системе. Зная характеристики квазичастиц, можно получить термодинамическое описание системы многих частиц с сильным взаимодействием при $T \neq 0$ К, исходя из картины идеального газа квазичастиц.

Квазиимпульс электрона не изменяется при движении в поле идеальной решетки, его изменение может произойти только под влиянием неперiodической части потенциального поля. Это означает, что рассеяние электронов происходит на любых нарушениях идеальной структуры решетки, возникающих из-за тепловых колебаний (газа фононов), дефектов решетки (дислокации, вакансии, примесные атомы), отклонения от периодичности самосогласованного потенциала электронов.

Рассматривая электроны как газ свободных квазичастиц, мы легко можем, аналогично тому, как это делалось в случае решеточной (фононной) теплопроводности, найти качественно температурную зависимость электронной теплопроводности. Из газо-

кинетической теории следует, что коэффициент теплопроводности равен

$$\chi = \frac{1}{3} C v l, \quad (9.40)$$

где C — теплоемкость носителей, v — их скорость, $l = 1/n\sigma_{\text{эф}}$ — их длина свободного пробега ($\sigma_{\text{эф}}$, n — эффективное сечение рассеяния и концентрация рассеивающих центров соответственно). У электронов, участвующих в кинетических явлениях, скорость мало отличается от фермиевской (их энергия увеличивается примерно на $k_{\text{Б}}T$), теплоемкость линейно зависит от температуры, и нужно лишь определить температурную зависимость длины свободного пробега электронов.

Рассмотрим вначале область высоких температур ($T \gg \Theta$). Так как в этой области температур фононы преимущественно дебаевские, то число фононов пропорционально температуре ($k_{\text{Б}}T/\hbar\omega_{\text{д}}$). В то же время сечение рассеяния электронов на фононе не зависит от температуры по тем же причинам («размер» фононов одинаков). Поэтому длина свободного пробега

$$l = \frac{1}{n\sigma_{\text{эф}}} \propto \frac{1}{T}. \quad (9.41)$$

Так как электронная теплоемкость линейно зависит от температуры (см. (9.21)), то согласно (9.40) коэффициент электронной теплопроводности является постоянной величиной.

По мере уменьшения температуры число фононов уменьшается как T^3 (энергия фононного газа пропорциональна T^4 , а число фононов на одной моде есть $k_{\text{Б}}T/\hbar\omega$). Для оценки можно считать, что сечение рассеяния слабо зависит от температуры, и мы получаем, что теплопроводность должна расти при понижении температуры как $1/T^2$.

При более низких температурах наступает момент, когда длина свободного пробега ограничивается примесями, т. е. становится постоянной, и коэффициент теплопроводности выходит на линейный закон $\chi \propto T$.

Эти закономерности отчетливо видны, например, на хороших (с малым числом дефектов) кристаллах меди (рис. 9.9).

Возникает естественный вопрос: что является переносчиком большей части теплового потока в металлах — электроны или фононы? Экспериментально известно, что нормальные чистые

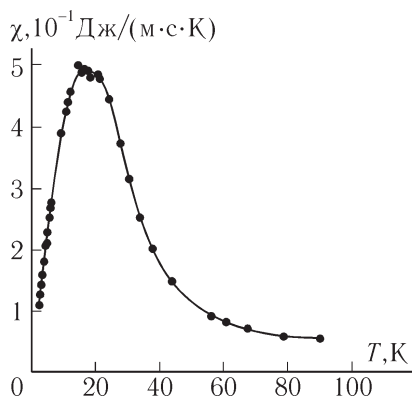


Рис. 9.9

металлы при комнатных температурах имеют теплопроводность на один-два порядка величины большую, чем твердые диэлектрики. Действительно, простая оценка показывает, что теплоперенос в металлах преимущественно осуществляется электронами. Отношение электронной теплопроводности к решеточной равно

$$\frac{\chi_{\text{э}}}{\chi_{\text{ф}}} = \frac{C_{\text{э}}}{C_{\text{ф}}} \frac{v_{\text{ф}}}{s} \frac{l_{\text{э}}}{l_{\text{ф}}}. \quad (9.42)$$

Для чистых металлов по порядку величины $C_{\text{э}}/C_{\text{ф}} \approx 10^{-2}$, $v_{\text{ф}}/s \approx 10^3$, $l_{\text{э}}/l_{\text{ф}} \approx 10$ и поэтому для них $\chi_{\text{э}}/\chi_{\text{ф}} \approx 10-100$. В неупорядоченных сплавах длины свободного пробега как фононов, так и электронов определяются главным образом структурными неоднородностями кристаллической решетки и в них электронная теплопроводность может быть по порядку величины равна решеточной.

Теперь обратимся к вопросу об электропроводности. Вначале опишем ее на феноменологическом языке. Под действием приложенного электрического поля напряженностью $\mathcal{E}$ электрон с эффективной массой m^* на длине свободного пробега (за время между соударениями τ) приобретает средний импульс p и среднюю дрейфовую скорость $v_{\text{д}}$ такие, что

$$p = m^* v_{\text{д}} = e \mathcal{E} \tau. \quad (9.43)$$

Если ввести подвижность электрона u в поле, т. е. ту среднюю скорость направленного движения, которую электрон приобретает в поле единичной напряженности, то

$$v_{\text{д}} = u \mathcal{E}, \quad u = \frac{e \tau}{m^*}. \quad (9.44)$$

Если проводимость металла равна σ , то закон Ома записывается в виде $j = \sigma \mathcal{E}$ и для металла с концентрацией электронов n

$$\sigma = \frac{j}{\mathcal{E}} = \frac{n e v_{\text{д}}}{\mathcal{E}} = \frac{n e^2 \tau}{m^*} = \frac{n e^2 l}{p_{\text{ф}}}. \quad (9.45)$$

Итак, для расчета проводимости металла необходимо знать длину свободного пробега электронов. В феноменологической теории длина свободного пробега задается как параметр; оценим ее на основе развитых выше представлений о поведении электронов в кристаллах.

Из эксперимента известно, что в области не слишком низких температур сопротивление металла с примесями ведет себя в соответствии с так называемым правилом Матиссена, согласно которому сопротивление ρ может быть представлено в виде суммы двух частей: зависящего от температуры сопротивления идеального беспримесного металла $\rho_{\text{ид}}(T)$, которое при $T \ll \Theta$ описывается законом Блоха–Грюнрайзена $\rho_{\text{ид}} \propto T^5$ и стремится к нулю при $T \rightarrow 0$, и не зависящего от температуры остаточного

сопротивления ρ_0 , которое полностью определяется концентрацией примесей:

$$\rho = \rho_0 + \rho_{\text{ид}}(T). \quad (9.46)$$

Начнем, как и в случае теплопроводности, с области высоких температур ($T \gg \Theta$). В этой области число фононов растет линейно с температурой в силу того, что практически все фононы одной частоты (дебаевской), сечение электрон-фононного рассеяния одинаково (не зависит от температуры) и поэтому сопротивление линейно растет с температурой в полном соответствии с хорошо известным законом

$$\rho = \rho_0(1 + \alpha T). \quad (9.47)$$

При обычных температурах (комнатных и более высоких) отношение $\chi/\sigma T$, как следует из экспериментов, оказывается постоянной величиной, не зависящей ни от температуры, ни от сорта металла, и эта закономерность получила название закона *Видемана–Франца* (по имени немецких физиков Г. Видемана (1826–1899) и Р. Франца). Действительно, воспользовавшись полученными ранее выражениями (9.21), (9.40) и (9.45) для теплопроводности и электропроводности металлов, мы получаем:

$$\frac{\chi}{\sigma T} \approx \frac{2k_B^2}{e^2}. \quad (9.48)$$

$$\sigma = \frac{ne^2 l}{p_\phi}; \quad \chi = \frac{1}{3} v_p l C; \quad C = \frac{3k^2}{E_\phi} nT.$$

Аккуратный расчет показывает, что числовой множитель в этой формуле равен $\pi^2/3$. Закон Видемана–Франца — прекрасное доказательство правильности наших воззрений на «устройство» металла.

Однако исследования электропроводности и теплопроводности при низких температурах показали, что закон Видемана–Франца не универсален. Все дело в том, что в области низких температур далеко не каждое электрон-фононное столкновение приводит к «выбиванию» электрона из процесса переноса заряда. Причина столь неэффективного электрон-фононного взаимодействия состоит в следующем. При столкновении с фононом электрон не может изменить свой импульс $p_z \approx p_\phi \approx \hbar/a \approx k_B \Theta/s$ на величину, большую импульса фонона $p_\phi = \hbar q_\phi = \hbar \omega_\phi/s \approx k_B T/s$. В приведенных оценках мы воспользовались тем, что в области низких температур ($T \ll \Theta$) возбуждаются преимущественно длинноволновые фононы с энергией $\sim k_B T$ и законом дисперсии $\omega_\phi = s q_\phi$, а также оценкой (9.6) для фермиевского импульса и (8.29) для температуры Дебая. Хотя при низких температурах импульс фонона мал по сравнению с фермиевским импульсом электрона ($p_\phi/p_z \approx T/\Theta$), этой передачи импульса достаточно, чтобы «горячий» электрон сделать уже при одном

столкновении с фононом «холодным», и поэтому длина свободного пробега определяется лишь числом фононов. В электропроводности под длиной свободного пробега понимается длина, на которой электрон полностью теряет свою скорость направленного движения, обусловленную приложенным электрическим полем, т. е. его импульс (фермиевский) должен измениться на величину порядка самого импульса. Поэтому один акт электрон-фононного рассеяния оказывается малоэффективным и необходимо большое

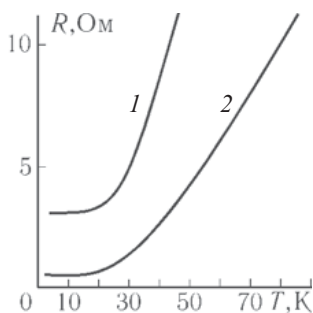


Рис. 9.10

число таких столкновений, чтобы остановить электрон, вернее повернуть его импульс на угол порядка $\pi/2$.

Количественное рассмотрение этого процесса показывает, что сопротивление в области низких температур растет, как указывалось выше, пропорционально пятой степени температуры. Когда длина свободного пробега электрона начинает ограничиваться примесями и дефектами, она становится температурно независимой и сопротивление, которое называется *остаточным*, становится практически постоянным сопротивлением. В неупорядоченных сплавах даже при комнатной температуре сопротивление может обуславливаться главным образом неоднородностями. В качестве иллюстрации рассмотренных выше закономерностей температурного хода сопротивления металлов на рис. 9.10 приведены результаты измерения температурной зависимости сопротивления медной (1) и платиновой (2) проволоки диаметром 0,04 мм и длиной 2000 см.

сопротивление, которое называется *остаточным*, становится практически постоянным сопротивлением. В неупорядоченных сплавах даже при комнатной температуре сопротивление может обуславливаться главным образом неоднородностями. В качестве иллюстрации рассмотренных выше закономерностей температурного хода сопротивления металлов на рис. 9.10 приведены результаты измерения температурной зависимости сопротивления медной (1) и платиновой (2) проволоки диаметром 0,04 мм и длиной 2000 см.

9.5. Электроны в полупроводниках

Полупроводниками принято называть вещества с полностью заполненной валентной зоной, отсутствием электронов в зоне проводимости при $T = 0$ К и величиной щели Δ (запрещенной зоны) меньше или порядка 3 эВ. При абсолютном нуле температур полупроводники являются изоляторами, а при комнатной температуре проводят, хотя и слабо (число электронов в зоне проводимости составляет при этом всего около 10^{-10} от общего числа атомов).

Переход электрона из валентной зоны в зону проводимости сопровождается появлением «свободного места» в электронном спектре. Электрон, оказавшийся на одном из разрешенных уровней зоны проводимости, может свободно перемещаться под действием электрического поля, т. е. создавать ток. В то же время, на вакантный уровень в валентной зоне может переместиться

другой электрон этой зоны. В результате вакансии переместится в направлении, противоположном перемещению этого электрона, и движение такого «пустого места» будет эквивалентно движению положительного заряда.

Так положительно заряженное атомное состояние передвигается по кристаллу — именно состояние, а не сам положительно заряженный ион. Положительно заряженное состояние, как уже упоминалось в § 9.3, называется *дыркой*. Дырка ведет себя подобно положительно заряженному электрону; это новая квазичастица в кристалле, она характеризуется своей эффективной массой. Ясно, что введение дырок и соответственно дырочной проводимости не означает их реального существования. Такое представление — удобный способ описания электронной системы, которая при определенных условиях под влиянием поля кристаллической решетки столь кардинально меняет свое поведение, что оно становится аналогичным по характеру своего движения поведению системы положительно заряженных частиц — дырок.

Уровень Ферми в полупроводниках. Рассмотрим вопрос о положении уровня Ферми в полупроводниках. Как мы увидим дальше, уровень Ферми в полупроводниках не имеет такого простого физического смысла, как в металлах, он зависит от температуры, и поэтому фактически не является параметром вещества. Поэтому более правильно говорить о значении химического потенциала.

Прежде всего мы покажем, что в чистом (беспримесном) полупроводнике уровень Ферми расположен посередине запрещенной зоны. Следует отметить, что ширина запрещенной зоны в полупроводниках Δ значительно больше характерной тепловой энергии $k_B T$ при обычных температурах, что приводит к следующим закономерностям. Формула (9.20), описывающая распределение Ферми, показывает, сколько электронов (в среднем) находится в каждом состоянии и в соответствии с принципом Паули эта величина всегда меньше единицы. В рассматриваемом нами случае величина $\Delta/k_B T \gg 1$ и квантовое распределение Ферми превращается в классическое больцмановское, ибо мы можем пренебречь единицей по сравнению с экспонентой.

Итак, пусть уровень Ферми расположен произвольно в запрещенной зоне на расстоянии ξ от дна зоны проводимости и на расстоянии η от дна запрещенной зоны, так что $\xi + \eta = \Delta$ (рис. 9.11). За нуль энергии примем положение дна зоны проводимости.



Рис. 9.11

Найдем вначале полное число электронов N_n в зоне проводимости. Для этого надо с учетом плотности состояний проинтегрировать функцию распределения электронов по всем возможным энергетическим состояниям электрона в зоне проводимости E_n :

$$N_n = 2 \int \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left(-\frac{\xi + E_n}{k_B T}\right) = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} \int 4\pi p_n^2 dp_n \exp\left(-\frac{\xi + E_n}{k_B T}\right), \quad (9.49)$$

где $d\Gamma$ — элемент фазового пространства. Кроме того, мы учли, что величина ξ , отсчитываемая от дна зоны проводимости, отрицательна. Еще раз подчеркнем, что в этой формуле распределение Ферми заменено больцмановским распределением электронов по энергиям. Экспоненциальный множитель в выражении под интегралом определяет вероятность возбуждения электрона с энергией E_n , отсчитываемой от уровня Ферми. Если эффективная масса электрона равна m_n^* , то $p_n^2 = 2m_n^* E_n$, $p_n dp_n = m_n^* dE_n$ и для концентрации электронов получаем следующее выражение:

$$\begin{aligned} n_n = \frac{N_n}{V} &= \frac{8\pi}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \sqrt{2m_n^* E_n} m_n^* dE_n \exp\left(-\frac{\xi + E_n}{k_B T}\right) = \\ &= \frac{\sqrt{2} (m_n^*)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} e^{-\xi/k_B T} \int_0^\infty \sqrt{E} e^{-E/k_B T} dE. \end{aligned} \quad (9.50)$$

Интегрирование мы распространили до бесконечности в силу быстрого убывания экспоненты. Путем простой замены $y = E/k_B T$ это выражение сводится к

$$\left[\frac{\sqrt{2} (m_n^*)^{3/2} (k_B T)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \sqrt{y} e^{-y} dy \right] e^{-\xi/k_B T}. \quad (9.51)$$

Интеграл здесь равен $\sqrt{\pi}/2$, и окончательно имеем

$$\begin{aligned} n_n &= \frac{\sqrt{2} (m_n^* k_B T)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\pi} e^{-\xi/k_B T} = \frac{2}{\hbar^3} \left(\frac{m_n^* k_B T}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\xi/k_B T} = \\ &= Q_n e^{-\xi/k_B T}. \end{aligned} \quad (9.52)$$

Величина

$$Q_n = \frac{2}{\hbar^3} \left(\frac{m_n^* k_B T}{2\pi} \right)^{3/2} \quad (9.53)$$

определяет эффективное число уровней в зоне проводимости и носит название *статистического фактора зоны*.

Аналогичные вычисления можно провести и для концентрации дырок:

$$n_p = \frac{2}{h^3} \left(\frac{m_n^* k_B T}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\eta/k_B T} = Q_p e^{-\eta/k_B T}. \quad (9.54)$$

В полупроводнике без примесей носители электричества (электроны и дырки) всегда рождаются парами, т. е. $n_n = n_p$, и мы получаем

$$\eta - \xi = k_B T \ln \frac{Q_p}{Q_n} = \frac{3}{2} k_B T \ln \frac{m_p^*}{m_n^*}. \quad (9.55)$$

Как правило, эффективные массы электронов и дырок не сильно различаются, так что значение $\ln(m_p^*/m_n^*)$ не превышает единицы. Поэтому при обычных температурах и величине Δ порядка нескольких электронвольт имеем

$$\eta - \xi \approx k_B T \ll \Delta, \quad (9.56)$$

а значит $\eta \approx \xi$ и уровень Ферми в собственных полупроводниках расположен практически посередине запрещенной зоны.

Из формул (9.52) и (9.55) следует, что произведение концентраций электронов и дырок равно

$$n_n \cdot n_p = Q_n Q_p e^{-\Delta/k_B T}, \quad (9.57)$$

где сумма $(\xi + \eta)$ заменена на Δ — ширину запрещенной зоны.

Проводимость, обусловленную процессом теплового возбуждения исходной (без примесей) кристаллической решетки, называют *собственной*, поскольку она определяется свойствами самого кристалла. Соответственно и концентрацию носителей n_i в зоне проводимости, возникающих за счет переходов из валентной зоны, называют *концентрацией собственных носителей*. В беспримесном полупроводнике, как следует из выражения (9.57), концентрация собственных носителей n_i , равная как концентрации электронов, так и дырок, которые рождаются парами, может быть записана в виде

$$n_i = n_n = n_p = \sqrt{Q_n Q_p} e^{-\Delta/2k_B T}, \quad (9.58)$$

откуда следует соотношение

$$n_n \cdot n_p = n_i^2. \quad (9.59)$$

Полученное выражение примечательно тем, что оно не зависит от числа и вида примесей, о которых пойдет речь ниже, так как при его выводе мы предполагали, что уровень Ферми расположен произвольно в запрещенной зоне.

Роль примесей. Перейдем к рассмотрению вопроса о примесях в полупроводниках. Некоторые примеси (как и некоторые виды дефектов) могут очень сильно влиять на электрические свойства полупроводников. Например, добавление бора в крем-

ний в количестве 10^{-5} атомных частей увеличивает проводимость чистого кремния в 1000 раз (при комнатной температуре). Полупроводники с примесями называются *примесными*. Рассмотрим влияние примесей на физические свойства широко распространенных полупроводниковых материалов Ge и Si, которые образуют решетку типа алмаза. В такой структуре каждый атом обладает 4-мя ковалентными связями, так что у каждого атома 4 ближайших соседа. Если добавить примесный атом с валентностью 5 (P, As, Sb), то один валентный электрон оказывается «лишним», он теряется и атом As становится положительно заряженным. Такие примеси (в данном случае элементов 5-й группы) называются *донорными атомами*, а полупроводники с такими примесями *полупроводниками n-типа*. Схематически это иллюстрируется на рис. 9.12 а, на котором через Δ обозначена ширина запрещенной зоны, E_d —

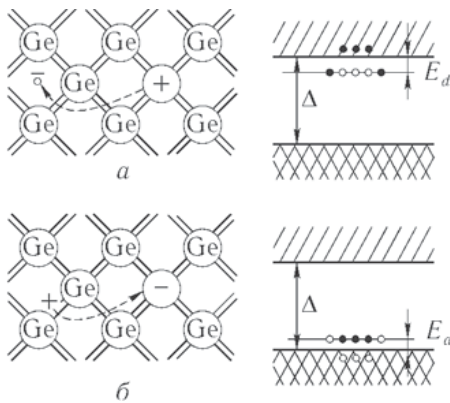


Рис. 9.12

положение донорного уровня. Если же ввести 3-х валентные атомы (B, Al, Ga, In), то, наоборот, одна связь оказывается «пустой», образуется «дырка», которая легко может заполниться электроном (рис. 9.12 б, E_a — положение акцепторного уровня). Такие атомы называются *акцепторными*, соответственно полупроводники с акцепторными примесями называются *полупроводниками p-типа*.

Избыточный электрон донорного атома движется в создаваемом примесным атомом кулоновском поле с потенциалом $e/(\epsilon_0\epsilon r)$, где ϵ — диэлектрическая проницаемость полупроводника. Учитывать влияние среды на потенциал взаимодействия через диэлектрическую проницаемость (макроскопически среднюю величину) можно только в том случае, если орбита электрона столь велика, что она много больше расстояния между атомами. Как следует из приведенных ниже оценок, такая ситуация действительно имеет место.

Нам интересно оценить энергию возникающего уровня, т. е. вычислить энергию связи электрона с примесным атомом-донором. Если те предположения, о которых говорилось выше, справедливы, то можно рассматривать просто примесный атом как изолированный и использовать боровскую теорию водородоподобного атома, заменив m на m^* и учитывая диэлектрическую проницаемость среды. Для энергии связи электрона и радиуса

первой орбиты в боровском атоме заряда Z мы имеем следующие соотношения:

$$E_1 = \frac{mc^2}{2} \left(\frac{Z\alpha}{\varepsilon_0\varepsilon} \right)^2 \propto \frac{Z^2}{\varepsilon^2}, \quad r_1 = \frac{\Lambda\varepsilon_0\varepsilon}{2\pi Z\alpha} \propto \frac{\varepsilon}{Z}. \quad (9.60)$$

Сделаем численные оценки для кристалла Ge, у которого эффективная масса электронов $m^* = 0,12 m_e$, и диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 16$. Избыточный электрон донорного атома движется в кулоновском поле с эффективным зарядом $Z = 1$:

$$r_1 = \frac{\hbar}{m_e^2} \frac{m_e \varepsilon_0 \varepsilon}{m^*} = 0,53 \frac{m_e}{m^*} \varepsilon_0 \varepsilon \approx 80 \text{ \AA}, \quad (9.61)$$

$$E_1 = \frac{m_e^4}{2\hbar^2} \frac{m^*}{m(\varepsilon_0\varepsilon)^2} = 13,6 \frac{0,12}{256} \text{ эВ} \approx 0,006 \text{ эВ}. \quad (9.62)$$

Итак, мы видим, что действительно, радиус первой орбиты много больше межатомного расстояния, а энергия связи много меньше ширины запрещенной зоны (щели), т. е. донорный уровень расположен очень близко к дну зоны проводимости. Совершенно аналогично, акцепторный уровень располагается вблизи дна запрещенной зоны.

Столь большой радиус электронной орбиты в примесных атомах приводит к тому, что электронные орбиты перекрываются даже при относительно низких концентрациях примесей. Если к тому же учесть, что энергия связи примесного электрона намного меньше, чем внешних электронов основных атомов решетки, то оказывается, что вероятность делокализации примесных электронов вполне реальна. Действительно, проницаемость потенциального барьера, разделяющего атомы определяется величиной $\exp[-2\sqrt{2m(U-E)}d/\hbar]$ (см. (9.22)). Величина $U - E$ есть не что иное, как энергия связи электрона. Для электронов основных атомов $U - E \sim 10 \text{ эВ}$, а $d \sim 1 \text{ \AA}$, т. е. произведение $\sqrt{U - E}d \sim 3\sqrt{\text{эВ}} \cdot \text{\AA}$. Для примесных атомов такого же порядка величина получается при их концентрации порядка 10^{17} см^{-3} (мы для простоты оценки считали, что эффективные массы электронов одинаковы). Таким образом, электроны донорных атомов образуют свою очень узкую зону проводимости (их число намного меньше основных), как это схематически показано на рис. 9.12 справа.

Обратимся теперь к вопросу о том, где расположен уровень Ферми в примесных полупроводниках. Рассмотрим полупроводник n -типа. Как было выше показано, донорный уровень располагается вблизи дна зоны проводимости. Поэтому электроны в зону проводимости попадают преимущественно за счет переходов с примесного уровня, и это означает, что фактически такой полупроводник будет при не слишком высоких температурах

вести себя так, как будто ширина его запрещенной зоны равна энергии донорного уровня E_d , отсчитываемой от дна зоны проводимости. Таким образом ясно, что уровень Ферми при $T = 0$ будет равен $E_d/2$. Понятна также и температурная зависимость энергии Ферми — по мере истощения носителей, имеющихся на примесном уровне, все большую роль будет играть собственная проводимость полупроводника, определяемая переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости, и уровень Ферми в результате опустится до значения $\Delta/2$, как это имеет место в беспримесном полупроводнике. Аналогично у полупроводника p -типа уровень Ферми при нулевой температуре равен $E_a/2$ и по мере увеличения температуры он будет увеличиваться до $\Delta/2$.

Обсудим вопрос о том, каков закон распределения по энергиям электронов, попадающих в зону проводимости с донорных уровней. При низких концентрациях ($\sim 10^{14} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$) примесные состояния находятся в запрещенной зоне, их энергия составляет примерно 0,01 эВ, и, как уже указывалось, так как энергия теплового движения при комнатных температурах равна 0,025 эВ, практически все атомы донорных примесей отдают свои электроны в зону проводимости. При этом точно так же, как и для чистого полупроводника, распределение электронов в зоне проводимости по энергии является больцмановским, но по другой причине. Донорные атомы «поставляют» в зону проводимости не более 10^{17} частиц в 1 см^3 , что соответствует для электронов с эффективной массой $m^* \approx (0,03 - 0,05)m_e$ температуре вырождения $T_0 \approx 250 \text{ К}$. Поэтому при обычных температурах фермиевское распределение с резкой границей становится больцмановским распределением.

На основе приведенных выше соображений легко качественно получить температурную зависимость концентрации электронов n_- и дырок n_+ в примесных полупроводниках (для определенности будем рассматривать полупроводник с мелкими донорными уровнями).

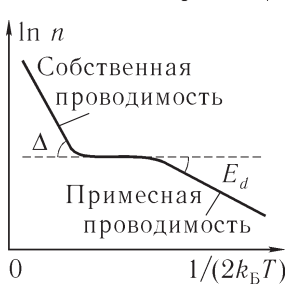


Рис. 9.13

При температурах $k_B T \leq E_d \ll \Delta$ электроны в зоне проводимости целиком донорного происхождения и по аналогии с соответствующими формулами (9.52) и (9.55) для беспримесного полупроводника

$$n \propto \text{const} \cdot \exp \left(-\frac{E_d}{2k_B T} \right). \quad (9.63)$$

Если температура такова, что $k_B T \gg E_d$, но $k_B T \ll \Delta$, то все доноры ионизованы и $n_n = n_d$, где n_d — концентрация донорных атомов. При условии $k_B T \geq \Delta$ концентрация носителей практиче-

ческий уровень. В результате между металлом и полупроводником возникает контактная разность потенциалов V_K , такая что $U_0 = eV_K = A_M - A_P$. Ионизованные атомы донорной примеси, остающиеся в слое полупроводника, из которого ушли электроны, образуют объемный положительный заряд. Будем считать, что поставщиками свободных электронов в полупроводнике являются только донорные атомы и что все эти атомы ионизованы при комнатной температуре, так что концентрация свободных электронов равна концентрации примеси: $n = n_d$.

Контактная разность потенциалов, возникающая между металлом и полупроводником, формируется на протяжении всей толщины заборного слоя d . Как показано на рис. 9.14 б, в слое, в котором сосредоточено контактное поле, энергия электрона становится функцией координаты x .

На электрон в контактном слое действует электрическая сила, стремящаяся «вытолкнуть» его из слоя, и на преодоление этой силы требуется затратить работу, которая переходит в потенциальную энергию электрона.

Аналогичная картина возникает и при контакте двух полупроводников с разным характером проводимости — в так называемом p – n -переходе (рис. 9.15 а, б). При этом, как и в случае металл-полупроводник, уровни Ферми в электронном и дырочном полупроводниках совпадают, что соответствует динамическому равновесию в системе, т. е. когда вероятность перехода электронов из электронного полупроводника на свободные уровни дырочного полупроводника равна вероятности такого же перехода электронов из дырочного полупроводника в электронный.

Для упрощения анализа будем считать, что рассматриваемый переход симметричен, т. е. степени легирования (доли примесных атомов) в обеих обла-

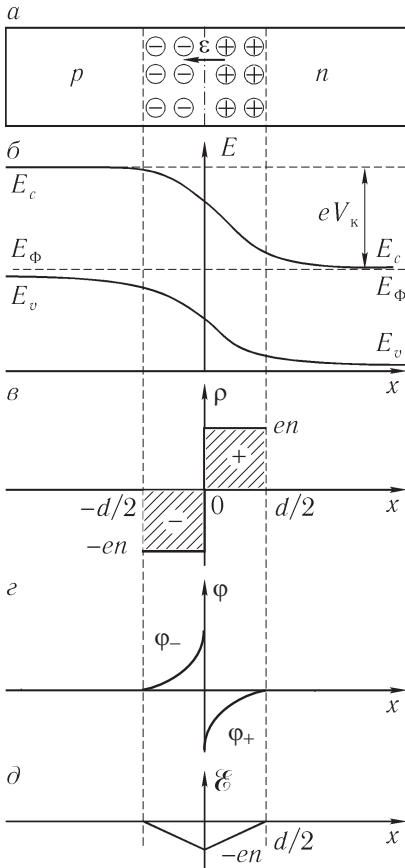


Рис. 9.15

стях одинаковы, т. е. $n_a = n_d = n$. Далее примем, что неподвижные некомпенсированные ионы доноров и акцепторов на обеих

сторонах перехода имеют однородную плотность и распространяются на глубину $d/2$ в p - и n -областях. Распределение зарядов показано на рис. 9.15в. В соответствующих областях плотность заряда ρ равна en и $-en$. Электростатический потенциал φ определяется из решения одномерного уравнения Пуассона

$$\frac{d^2\varphi_-}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon_0\varepsilon} \equiv +\frac{en}{\varepsilon_0\varepsilon} \quad \left(-\frac{d}{2} \leq x \leq 0\right), \quad (9.64)$$

$$\frac{d^2\varphi_+}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon_0\varepsilon} \equiv -\frac{en}{\varepsilon_0\varepsilon} \quad \left(0 \leq x \leq +\frac{d}{2}\right), \quad (9.65)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость материала. Граничные условия состоят в том, что функции φ и $d\varphi/dx$ должны обращаться в нуль при $x = \pm d/2$. Решения этих уравнений, удовлетворяющие граничным условиям, суть

$$\varphi_+ = -\frac{en}{\varepsilon_0\varepsilon} \left(\frac{x^2}{2} - \frac{dx}{2} + \frac{d^2}{8} \right), \quad (9.66a)$$

$$\varphi_- = \frac{en}{\varepsilon_0\varepsilon} \left(\frac{x^2}{2} + \frac{dx}{2} + \frac{d^2}{8} \right). \quad (9.66b)$$

Соответствующая этим решениям кривая, иллюстрирующая распределение потенциала в обедненном слое, изображена на рис. 9.15г. Электрическое поле $\mathcal{E} = -d\varphi/dx$ изображено на рис. 9.15д.

Скачок потенциала на переходе

$$\Delta\varphi = eV_k = \varphi_-(0) - \varphi_+(0) = \frac{end^2}{4\varepsilon_0\varepsilon}, \quad (9.67)$$

где V_k — контактная разность потенциалов. Этот скачок потенциала равен работе, которую нужно совершить, чтобы перенести электрон из зоны проводимости n -области в зону проводимости p -области. Аналогичную работу нужно совершить, чтобы перенести через переход дырку. Отметим, что вольтметр, подключенный к p – n -переходу, показывает не величину контактной разности потенциалов, а разность уровней химического потенциала, т. е. в равновесии (без внешнего источника) его показания равны нулю.

Из выражения (9.67) также следует, каким образом зависит толщина запирающего слоя от высоты потенциального барьера eV_k и от концентрации донорной и акцепторной примесей n :

$$d = \sqrt{\frac{4V_k\varepsilon_0\varepsilon}{en}}. \quad (9.68)$$

Как указывалось выше, тепловое равновесие, устанавливающееся между двумя сторонами p – n -перехода, является дина-

мическим, т. е. оно характеризуется потоком носителей, которые показаны на рис. 9.16. Обозначим электронный ток, текущий направо, через $I_e(\rightarrow)$, а текущий налево — через $I_e(\leftarrow)$.

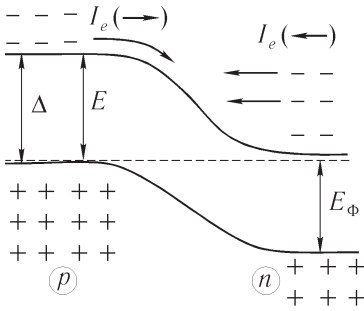


Рис. 9.16

вероятность появления электронов в зоне проводимости пропорциональна $\exp[-(\Delta_g - E_\phi)/k_B T]$, но их диффузия в p -область связана с преодолением потенциального барьера высотой $\mu_n - \mu_p = E_\phi - (\Delta_g - E)$. Ток $I_e(\leftarrow)$ пропорционален произведению этих двух Больцмановских множителей, т. е. величине $\exp(-E/k_B T)$, как и $I_e(\rightarrow)$. Таким образом, движение электронов не вызывает результирующего тока. Аналогичным образом можно показать, что движение дырок также не создает тока.

Рассмотрим теперь неравновесную ситуацию, возникающую, когда на переход подается внешнее напряжение V_e (напряжение смещения). Отсутствие равновесия связано с тем, что подключение внешней батареи приводит к появлению разности уровней химических потенциалов электронов и дырок $\mu_p - \mu_n = eV_e$. В силу того, что переходный слой обеднен носителями, он имеет очень большое сопротивление и практически все внешнее напряжение оказывается приложенным к области перехода, как это показано на рис. 9.17.

Если внешняя батарея подключена положительным полюсом к n -области (так называемое обратное смещение, показанное на рис. 9.17 а), то края зон еще больше раздвигаются на величину $\Delta E_{pn} = e(V_k + V_e)$. При этом ток $I_e(\rightarrow)$, обусловленный неосновными носителями (электронами в p -области и дырками в n -области) не меняется, а ток основных

В p -области электроны попадают в зону проводимости с акцепторного уровня, а для этого им надо приобрести энергию возбуждения E . Попад в зону проводимости, электроны свободно могут продиффундировать в n -область и поэтому ток электронов $I_e(\rightarrow)$ пропорционален только их числу, т. е. пропорционален $\exp(-E/k_B T)$. В n -области

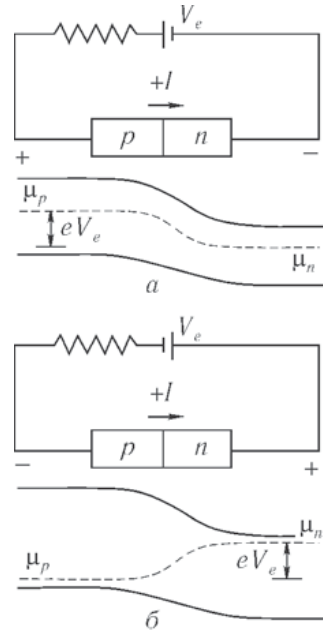


Рис. 9.17

носителей $I_e(\leftarrow)$ падает пропорционально $\exp(-eV_e/k_B T)$, так как для них увеличился барьер на величину eV_e . Таким образом, при обратном смещении ток через переход равен

$$I_e = I_e(\rightarrow) - I_e(\leftarrow) = I_{0e} e^{-E/k_B T} (e^{eV_e/k_B T} - 1), \quad (9.69)$$

где I_{0e} — константа, определяемая концентрацией свободных электронов, т. е. концентрацией донорных примесей.

При прямом смещении, когда положительный полюс внешнего источника подключен к p -области (рис. 9.17 б), разность $\Delta E_{pn} = e(V_K - V_e)$ уменьшается. При этом, как и при обратном смещении, ток $I_e(\rightarrow)$ не меняется, но резко возрастает ток основных носителей $I_e(\leftarrow)$ как $\exp(eV_e/k_B T)$. Поэтому суммарный ток через переход будет определяться выражением

$$I_{0e} e^{-E/k_B T} (e^{eV_e/k_B T} - 1), \quad (9.70)$$

отличающимся от (9.69) лишь знаком перед напряжением смещения V_e . Если считать, что величина V_e включает в себя и знак, а именно $V_e < 0$ при подключении положительного полюса внешнего источника к p -области, то формула (9.69) будет описывать как случай обратного, так и прямого смещения.

Мы подробно разобрали вклад электронов в ток через p – n -переход при приложении внешнего смещения. Аналогичный вклад вносят и дырки. Поэтому результирующий ток через переход равен сумме токов электронов и дырок:

$$\begin{aligned} I = I_e + I_p &= (I_{0e} + I_{0p}) e^{-E/k_B T} (e^{eV_e/k_B T} - 1) = \\ &= I_0 (e^{eV_e/k_B T} - 1), \end{aligned} \quad (9.71)$$

где I_0 определяется концентрациями акцепторных и донорных примесей и температурой.

При комнатной температуре ($k_B T \approx 0,025$ эВ) и при обратном напряжении $V_e = -0,1$ В экспоненциальный член в формуле (9.71) $\exp(eV_e/k_B T) = e^{-4} < 0,02$ и поэтому по сравнению с единицей этим членом можно пренебречь и обратный ток практически равен своему предельному значению (току насыщения, рис. 9.18). При прямом смещении той же величины $V_e = +0,1$ В экспоненциальный член $\exp(eV_e/k_B T) = e^4 > 50$ и поэтому в выражении (9.71) можно пренебречь единицей по

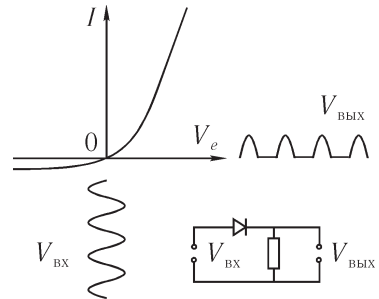


Рис. 9.18

сравнению с экспонентой и прямой ток экспоненциально зависит от напряжения смещения.

Таким образом, вольтамперная характеристика $p-n$ -перехода, т. е. зависимость тока от приложенного напряжения смещения, оказывается резко асимметричной, как это показано на рис. 9.18. На этом же рисунке показано, что при подаче на $p-n$ -переход переменного напряжения он, как легко видеть, пропускает ток лишь одной полярности. Поэтому $p-n$ -переход называют полупроводниковым диодом.

9.7. Полупроводниковые триоды (транзисторы)

Комбинация двух близко расположенных друг к другу $p-n$ -переходов в одном кристалле полупроводника представляет собой плоскостной полупроводниковый триод, который получил название *транзистор*. Транзисторы широко используются в аналоговых устройствах для усиления и генерирования электрических сигналов, в разнообразных цифровых логических схемах.

Изготавливают $p-n$ -переходы несколькими способами. Сплавной переход получают нагреванием в печи полупроводникового монокристалла, например германия n -типа, на поверхность которого помещается кусочек индия. Другой способ получения $p-n$ -перехода основан на диффузии примеси в полупроводник из газовой фазы; такой переход называют *диффузионным*. Для получения тонких легированных слоев используется ионная имплантация, позволяющая вводить любую примесь и управлять ее концентрацией и профилем распределения. Возможно также изготовление перехода за счет осаждения (напыления) на монокристалл тонкого слоя того же материала, но с соответствующими примесями. Такой способ называется *эпитаксиальным*. Метод молекулярной эпитаксии позволяет создать и сверхструктуры, представляющие собой периодическое чередование полупроводников с разными характеристиками.

Существует два типа полупроводниковых транзисторов: $p-n-p$ -типа и $n-p-n$ -типа, которые различаются последовательностью чередования в монокристалле полупроводников областей с n - или p -типом проводимости.

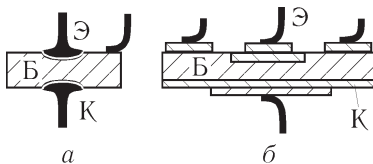


Рис. 9.19

На рис. 9.19 а и б изображены схематически сплавной транзистор типа $p-n-p$, и диффузионный транзистор типа $n-p-n$. По-

лупроводниковая основа транзистора называется *базой*, а примесные области носят названия *эмиттер* и *коллектор*.

Энергетическая схема транзистора в отсутствие внешнего напряжения изображена на рис. 9.20 а. При работе транзистора на $p-n$ -переход эмиттер-база подается небольшое постоянное напряжение в прямом направлении, а на переход коллектор-база — постоянное напряжение в обратном направлении.

Рассмотрим работу транзистора, включенного по схеме, приведенной на рис. 9.20 б. Такая схема включения называется схемой «с общей базой». Под действием ЭДС батареи, включенной в цепь эмиттера, из эмиттера в базу через $p-n$ -переход устремляется поток дырок, создающий ток эмиттера $I_э$. Дырки, попавшие в базу, диффундируют в ней по всем направлениям (электрическое поле в базе очень слабое), при этом часть из них рекомбинирует с основными носителями заряда в базе — электронами, остальные, дойдя до коллекторного $p-n$ -перехода, устремляются через него в коллектор, создавая коллекторный ток.

При изготовлении транзистора в области эмиттера создают большую концентрацию акцепторов, а в базе — значительно меньшую концентрацию доноров. Поэтому концентрация свободных дырок в эмиттере значительно больше, чем концентрация свободных электронов в базе. Благодаря этому ток эмиттера определяется главным образом потоком дырок из эмиттера в базу. В то же время, поток электронов из базы в эмиттер создает очень небольшой ток базы, и потому ток коллектора практически равен току эмиттера.

Если включить в цепь эмиттера источник переменного сигнала, то на постоянный ток, создаваемый батареей, наложится переменный ток источника сигнала, и поток дырок через эмиттерный переход будет тоже переменным. Изменение тока эмиттера вызывает изменение тока коллектора, и в такой схеме включения происходит усиление по напряжению, т. е. транзистор работает как усилитель входного сигнала.

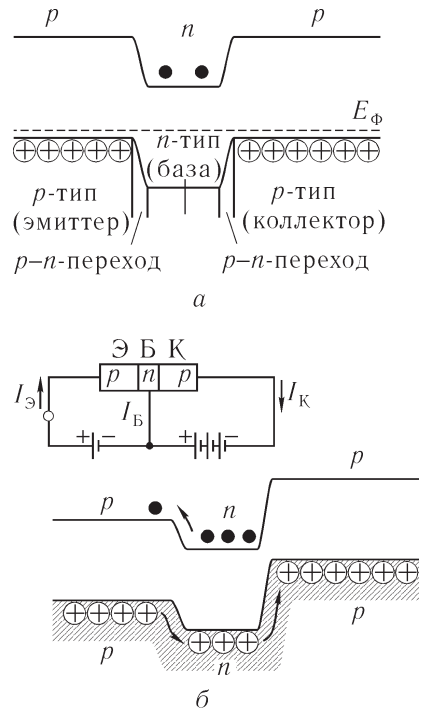


Рис. 9.20

Основной областью применения полупроводников является, конечно, микроэлектроника. Полупроводниковые материалы составляют основу современных больших и сверхбольших интегральных схем — монолитных функциональных узлов, все элементы которых изготавливаются в одном технологическом процессе.

Полупроводниковые материалы используют не только в микроэлектронике, но и для создания «силовых» электронных приборов — вентилях, тиристорах, мощных транзисторах. На основе p – n -перехода делают не только диоды, но и солнечные батареи, светодиоды и другие приборы. Используются полупроводниковые материалы также для создания приборов сверхвысокочастотного диапазона (в области длин волн от десятков сантиметров до долей миллиметра) и детекторов ядерных частиц. На основе полупроводниковых материалов изготавливаются термоохладильники, тензодатчики, высокочувствительные термометры, датчики магнитных полей и многие другие устройства. При этом используются различные явления, связанные с чувствительностью полупроводников к внешним воздействиям (изменению температуры, действию света, электрических и магнитных полей), а также поверхностные свойства — контакт металл–полупроводник, полупроводник–диэлектрик и их сочетания.

В заключении этого раздела рассмотрим принцип действия полевого транзистора, получившего в последнее время широкое распространение. Полевой транзистор — это транзистор, в котором управление протекающим через него током осуществляется электрическим полем, перпендикулярным направлению тока. Принцип работы полевого транзистора поясняется на рис. 9.21.

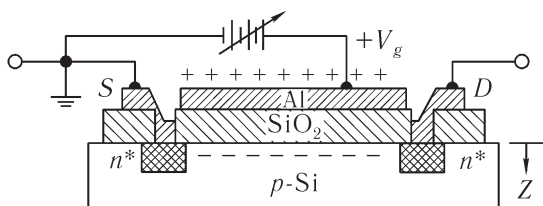


Рис. 9.21

Токовводы осуществляются через n -типа области на концах полупроводника с дырочным типом проводимости.

Тонкая пластинка полупроводника (канал) снабжена двумя омическими электродами

(истоком и стоком). Между истоком и стоком расположен третий электрод — затвор. Напряжение V , приложенное между затвором и любым из двух электродов, приводит к появлению «подзатворной» области канала электрического поля. Влияние этого поля приводит к изменению количества носителей заряда в канале вблизи затвора и, как следствие, изменяет сопротивление канала. Изготавливаются полевые транзисторы главным образом из Si и GaAs. Как правило, в кремниевых полевых

транзисторах монокристалл кремния, являющийся каналом транзистора, окисляется и на его поверхности образуется диэлектрический слой из SiO_2 , на который наносится слой алюминия (затвор). Поэтому такие системы называются МДП-структурами (металл–диэлектрик–полупроводник). Область затвора представляет собой фактически конденсатор, в котором одной обкладкой служит металлический электрод затвора, а другой — канал полевого транзистора. Чем выше напряжение на затворе, тем более канал обогащается носителями тока. Для полевых транзисторов характерны очень высокое входное сопротивление, малые шумы и быстроедействие.

9.8. Квантовый эффект Холла

Эффект Холла подробно рассмотрен в томе I (см. § 5.6) и заключается в следующем. Если пропустить ток вдоль проводника, находящегося в магнитном поле, перпендикулярном движению тока, то в поперечном направлении возникает ЭДС (ЭДС Холла), причем ее направление перпендикулярно магнитному полю.

Еще раз кратко перечислим основные закономерности этого эффекта.

Пусть, как показано на рис. 9.22, электрон движется по оси x , магнитное поле приложено по оси z , а холловское поле направлено по оси y . Если электрические заряды при своем движении не отклоняются, значит сила Лоренца $e v_x B_z$ равна кулоновской $e E_y$ (E_y — напряженность возникающего электрического поля, которую мы для простоты будем считать постоянной по образцу, как это имеет место в плоском конденсаторе) и при концентрации носителей заряда n и их средней скорости v_x мы имеем

$$e E_y = e v_x B_z = \frac{j_x B_z}{n}, \quad (9.72)$$

где плотность тока $j_x = n e v_x$.

Если толщина образца равна z , а его ширина — y , то ток I_x через образец и ЭДС Холла — разность потенциалов между боковыми сторонами образца — будут равны

$$I_x = j_x y z, \quad V_x = E_y y. \quad (9.73)$$

С учетом соотношения (9.72) мы получаем следующее выражение для ЭДС Холла:

$$V_x = \frac{1}{n e} \frac{I_x B_z}{z} = R_x \frac{I_x B_z}{z}. \quad (9.74)$$

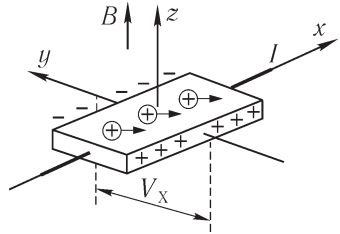


Рис. 9.22

Таким образом, мы видим, что возникающая разность потенциалов пропорциональна величине магнитного поля и току через образец. Коэффициент пропорциональности R_x между V_x и $B_z I_x$ называется *константой Холла*, и, как видно, она определяется только концентрацией носителей тока. Когда вклад в проводимость обусловлен и электронами и дырками, выражение для постоянной Холла имеет более сложный вид.

Следует отметить, что знак ЭДС Холла зависит от знака носителей тока. Для свободных электронов постоянная Холла отрицательна, положительная постоянная Холла означает, что носителями тока являются положительные заряды. В частности, как известно, вакантные состояния в верхней части почти заполненной зоны (дырки) ведут себя так, как если бы они обладали положительным зарядом. Постоянная Холла значительно больше для полупроводников, чем для металлов. Это связано с тем, что величина n у полупроводников значительно меньше, чем у металлов.

Эффект Холла позволяет легко определить, каков знак и концентрация носителей в исследуемом веществе (это может быть как металл, так и полупроводник). С другой стороны, линейная зависимость ЭДС Холла от B широко используется для измерения напряженности магнитного поля. Реально с помощью магнитометра на основе эффекта Холла можно измерять магнитные поля с чувствительностью около 10^{-7} Тл при температурах примерно от 0 до 1000 К. Тесламетры Холла применяются для контроля магнитных систем электроизмерительных и электронных приборов, для измерения магнитной индукции в зазорах электродвигателей, генераторов, электромагнитных реле, для измерения и анализа постоянных, переменных и импульсных магнитных полей.

При изучении эффекта Холла в двумерном электронном газе кремниевого полевого транзистора (в МДП-структуре электроны движутся в очень тонком приповерхностном слое полупроводника), помещенного в магнитное поле, немецкий ученый Клаус фон Клитцинг (р. 1943) в 1980 г. обнаружил, что холловское сопротивление $r_x = V_x / I_x$, которое в условиях обычного эффекта Холла, как следует из формулы (9.74), обратно пропорционально концентрации носителей заряда n , при изменении n то остается постоянным, то резко изменяется, переходя с одного уровня на другой. Вместо монотонного убывания в зависимости $r_x(n)$ наблюдались «ступеньки» — (рис. 9.23).

Холловское сопротивление на i -й ступеньке оказывается равным

$$r_x = \frac{h}{ie^2}, \quad (9.75)$$

т. е. определяется такими фундаментальными константами, как постоянная Планка и заряд электрона, и не зависит от свойств вещества. Еще одним удивительным экспериментальным фактом оказалось практически полное исчезновение продольного сопротивления образца при тех же значениях внешнего магнитного поля, при котором $r_x = \text{const}$. Это новое физическое явление назвали *квантовым эффектом Холла*. Рис. 9.23, где изображен

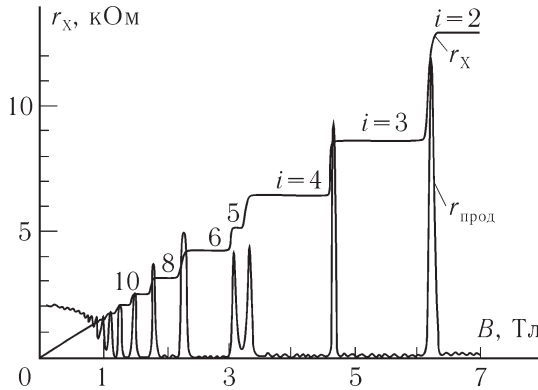


Рис. 9.23

квантовый эффект Холла — плато в холловском сопротивлении (верхняя кривая), появляющиеся в сильных магнитных полях при низких температурах (порядка 10 мК); цифрами указаны номера уровней Ландау (о них речь ниже), на которых проявляется квантование. Нижняя кривая показывает изменение продольного сопротивления с полем.

Рассмотрим качественно физическую картину квантового эффекта Холла. В поперечном к каналу направлении электроны двигаться практически не могут, они находятся в потенциальной яме и их энергия может принимать только дискретные значения. При достаточно низкой температуре все они находятся на нижнем энергетическом уровне, что и приводит к строго двумерному электронному газу.

В плоскости канала энергия электронов не квантуется, однако при приложении перпендикулярно слою достаточно сильного внешнего магнитного поля электроны в плоскости начинают двигаться по круговым орбитам с циклотронной частотой

$$\omega_c = \frac{eB}{m^*}. \quad (9.76)$$

Циклический характер движения электрона в магнитном поле является причиной того, что его энергия, связанная с движением в плоскости, перпендикулярной магнитному полю, становится дискретной величиной, или, как говорят, квантуется. Впервые

это было показано Л.Д. Ландау в 1930 г. и поэтому называется *квантованием Ландау*. Круговое движение электронов подобно гармоническому осциллятору и поэтому энергия электронов может принимать лишь дискретные значения, определяемые, как известно, выражением

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_c. \quad (9.77)$$

Мы не учли собственный магнитный момент электрона, связанный со спином, но для качественного рассмотрения эффекта это не существенно. Если температура образца достаточно низкая, т. е. расстояние между уровнями Ландау $\Delta E_n = \hbar \omega_c \gg k_B T$, то все электроны находятся в основном состоянии, соответствующем $n = 0$, и такое магнитное поле называется *квантующим*.

В квантующем поле все электроны оказываются в одном квантовом состоянии, и поэтому электроны должны по принципу Паули быть разнесены в пространстве, т. е. их орбиты не должны пересекаться. Это означает, что на каждом уровне Ландау может поместиться строго определенное число электронов.

Рассматриваем для простоты электроны на нулевом уровне Ландау. Радиусы орбит электронов можно определить, если учесть, что при круговом движении скорость электрона $v = \omega_c r$ и что его кинетическая энергия, как у любого гармонического осциллятора, равна половине полной энергии, т. е. $mv^2/2 = \hbar \omega_c/4$. Из этих соотношений следует, что средний радиус электрона в магнитном поле B равен

$$r^2 = \frac{\hbar}{2eB}, \quad (9.78)$$

а соответствующая площадь орбиты

$$S = \pi r^2 = \frac{h}{4eB}. \quad (9.79)$$

На самом деле у микроскопических объектов нет «точных» траекторий, волновая функция электрона «размазана» по пространству, и, как показывает точный расчет, эффективная площадь, соответствующая одному электрону оказывается в 4 раза больше, т. е. электрон «заперт» на участке площадью $S_{\text{эф}} = h/(eB)$. Это означает, что на 1 см^2 поверхности можно разместить всего

$$N_0 = \frac{1}{S_{\text{эф}}} = \frac{eB}{h} \quad (9.80)$$

электронов в состоянии с $n = 0$, и, следовательно, при полностью заполненном нулевом уровне Ландау холловское сопротивление, согласно формуле (9.74), равно

$$r_x = \frac{V_x}{I_x} = \frac{B}{N_0 e} = \frac{h}{e^2} \quad (9.81)$$

в полном соответствии с экспериментальными данными.

Из формулы (9.80) следует, что магнитный поток Φ , пронизывающий электронную орбиту, равен кванту магнитного потока Φ_0 :

$$\Phi = BS = \frac{h}{e} = \Phi_0. \quad (9.82)$$

Другими словами, с каждым электроном связан точно один квант магнитного потока.

Существенной количественной характеристикой двумерной системы в магнитном поле является фактор заполнения ν , равный числу электронов в образце, деленному на число квантов магнитного потока, пронизывающих образец. Если ν равно целому числу i , то это означает, что i уровней Ландау полностью заполнены электронами, что и соответствует наличию плато в холловском сопротивлении.

Каждое заполненное состояние вносит вклад в проводимость, равный e^2/h , и поэтому полная проводимость на i -м уровне оказывается равной ie^2/h в полном согласии с экспериментом.

Для того чтобы понять, почему продольное сопротивление исчезает, вспомним, откуда оно вообще возникает. Причиной электрического сопротивления является рассеяние электронов на препятствиях — примесях, дефектах решетки. При рассеянии изменяется направление скорости электрона, т. е. изменяется его вклад в ток. Если на уровне Ландау есть свободные места, то такое рассеяние возможно.

Другое дело, если уровень Ландау заполнен полностью. В этом случае все места на нем заняты и электрон не может изменить своего положения относительно других электронов. Единственная возможность изменить импульс в этом случае — это перейти на незаполненный следующий уровень Ландау, но это связано с существенным изменением энергии. Если ток идет по каналу, то ничто его не может затормозить, электроны перемещаются все вместе как единое целое, ни один электрон не может изменить свое состояние независимо от других, ему мешает это делать принцип Паули.

Остается понять, как формируются холловские плато, т. е. почему эти соотношения справедливы не только в выделенных точках, но и в некоторой области значений B или N .

Пока мы показали лишь то, что при строго определенных соотношениях между концентрацией электронов N и величиной магнитного поля B становится равным нулю продольное сопротивление и имеет строго определенное значение холловское сопротивление. Однако как видно из рис. 9.23, экспериментально наблюдаются ступеньки (плато) в зависимости $r_x(B)$, т. е. эти соотношения выполняются в конечном интервале значений B . Причиной появления плато является, как это ни кажется на первый взгляд парадоксальным, дефекты в МДП-структуре.

Дефекты приводят к изменению потенциального рельефа двумерного слоя, который становится похожим на пересеченную местность с впадинами, холмами и долинами. По долинам, соединяющим исток и сток, подобно реке, протекает ток, но многие эквивалентные охватывают горы или ямы, и в них электроны застревают (они становятся локализованными). При изменении магнитного поля, что эквивалентно изменению числа электронов, число электронов в дорожках увеличивается, но, как и в речке, при этом расширяется поверхность токового канала и концентрация электронов (их число на единицу поверхности) остается неизменной. Этому постоянству плотности электронов способствует и локализация электронов в потенциальных ловушках. Дефекты создают для электронов резервуары, которые поддерживают постоянной плотность делокализованных электронов. Пока остается хотя бы одна дорожка, на которой концентрация точно равна iN_x , весь ток будет течь по ней, так как ее сопротивление равно нулю и, следовательно, холловское напряжение меняться не будет. Но когда концентрация изменится и на ней, начнет заполняться следующий уровень Ландау и формироваться следующее холловское плато.

Квантованное холловское сопротивление h/e^2 сейчас измеряется с очень высокой точностью (до 10^{-9}), и равно 25812,806377 Ома. Эта точность оказалась выше, чем у эталонных сопротивлений. Поэтому с 1990 г. введена новая единица сопротивления — клитцинг, определяемая как холловское сопротивление на четвертой ступеньке $h/4e^2 = 6453,20159$ Ом.

Задачи

1. Для электронов с квадратичным законом дисперсии найти связь между средней энергией и фермиевской энергией при температуре $T = 0$ К.

Решение. При квадратичном законе дисперсии $E = p^2/(2m)$ плотность состояний (число состояний в единичном интервале энергии) в единице объема равно (см. (6.17))

$$g(E) = \frac{8\pi m^{3/2} \sqrt{2}}{(2\pi \hbar)^2} \sqrt{E} = A \sqrt{E}.$$

Средняя энергия $\langle E \rangle$ по определению есть

$$\langle E \rangle = \frac{\int_0^\infty E g(E) dE}{\int_0^\infty g(E) dE} = \frac{\int_0^{E_\Phi} E^{3/2} dE}{\int_0^{E_\Phi} E^{1/2} dE} = \frac{3}{5} E_\Phi.$$

При интегрировании мы учли, что при $T = 0$ К распределение электронов по энергии простирается от 0 до E_Φ .

2. Вычислить среднюю кинетическую энергию свободного электрона в алюминии при $T = 0\text{ К}$, если известно, что его максимальная энергия равна $11,7\text{ эВ}$.

Ответ: $\langle T \rangle = 7\text{ эВ}$.

3. Давление электронного газа является одним из основных факторов, определяющих сжимаемость металлов. Найти сжимаемость и давление электронного газа для меди при температуре $T = 0\text{ К}$, если концентрация электронов проводимости $n = 8,5 \cdot 10^{28}\text{ м}^{-3}$. Эффективную массу считать равной массе свободного электрона.

Решение. Модулем объемного (изотермического) или всестороннего сжатия вещества K называется величина $-V(\partial p/\partial V)_T$, обратная ей величина — сжимаемостью. Так как концентрация электронов n по определению равна N/V (N — полное число частиц), то

$$dn = -\frac{dV}{V^2} N = -n \frac{dV}{V}$$

и соответственно сжимаемость

$$\frac{1}{K} = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} = \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial p}.$$

В случае изотропного распределения частиц газа по скоростям и квадратичного закона дисперсии $E(p) = p^2/(2m)$ давление электронного газа как и обычного идеального газа составляет $2/3$ от плотности энергии и, согласно (9.4) и результату задачи (9.1), мы имеем

$$p = \frac{2}{3} n \langle E \rangle = \frac{2}{5} n E_\Phi = \frac{\hbar^2}{5m} (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3}.$$

Таким образом,

$$\frac{\partial p}{\partial n} = \frac{\hbar^2}{3m} (3\pi^2)^{2/3} n^{2/3} = \frac{2}{3} E_\Phi$$

и

$$\begin{aligned} \frac{1}{K} &= \frac{1}{n} \left[\frac{\hbar^2}{3m} (3\pi^2)^{2/3} n^{2/3} \right]^{-1} = \frac{3m}{\hbar^2} (3\pi^2)^{-2/3} n^{-5/3} = \\ &= 1,9 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1} \quad (1,9 \cdot 10^{-6} \text{ атм}^{-1}). \end{aligned}$$

Как видно из сравнения формул для p и $1/K$ давление электронного газа

$$p = \frac{3}{5} K \approx 3,08 \cdot 10^{10} \text{ Па} \quad (3,14 \cdot 10^5 \text{ атм}).$$

Интересно сравнить полученные значения с экспериментально измеренными величинами. Так, для алюминия сжимаемость равна $12,7 \cdot 10^{-12} \text{ Па}^{-1}$, у золота она равна $6 \cdot 10^{-12}$, у железа $5,8 \cdot 10^{-12}$. Как видно, эти величины близки к полученной оценке электронной сжимаемости металла.

4. Оценить отношение электронной теплоемкости чистого германия к его решеточной теплоемкости при температуре 1000 К . Считать, что концентрация электронов проводимости $n_e = 1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, ширина запрещенной зоны $\Delta = 0,75\text{ эВ}$, дебаевская температура $\Theta = 540\text{ К}$, плотность атомов $N = 5 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$.

Решение. Энергия E образования n_e пар электронов и дырок в 1 см^3 в результате термического возбуждения через запрещенную зону $E \approx n_e \Delta$.

С учетом энергии поступательного движения электронов и дырок полная энергия электронов складывается из E и энергии теплового возбуждения имеющихся в зоне проводимости электронов и дырок в валентной зоне, число которых равно n_e , а энергия каждого электрона и дырки равна $(3/2)k_B T$. Поэтому получаем для электронной теплоемкости

$$C_3 = \frac{dU}{dT} = \frac{d}{dT} [(\Delta + 3k_B T)n_e] = 3k_B n_e + \Delta \frac{dn_e}{dT}.$$

Мы пренебрегли членом $(3k_B T/2)dn_e/dT$, так как $3k_B T/2 = 6,2 \cdot 10^{-21}$ Дж $\ll \Delta = 1,2 \cdot 10^{-19}$ Дж. Концентрация электронов в зоне проводимости $n_e = A \exp(-\Delta/2k_B T)$, и потому выражение для теплоемкости принимает вид

$$C_3 = 3k_B n_e + \left(\frac{\Delta}{k_B T}\right)^2 \frac{k_B n_e}{2}.$$

Так как температура образца больше дебаевской, то для решеточной теплоемкости можно пользоваться классической формулой

$$C_{\text{реш}} = 3Nk_B$$

и тем самым для отношения теплоемкостей имеем

$$\frac{C_3}{C_{\text{реш}}} = \frac{n_e}{N} \left[1 + \frac{1}{6} \left(\frac{\Delta}{k_B T} \right)^2 \right] \approx 16 \frac{n_e}{N} \left(\frac{\Delta}{k_B T} \right)^2 \approx 4 \cdot 10^{-4}.$$

5. p - n -переход изготовлен из материала, характеризующегося при температуре $T = 300$ К концентрацией собственных носителей $n_i = 2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Концентрации доноров и акцепторов по обе стороны перехода одинаковы и равны $n = 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Определить величину потенциального барьера на переходе.

Решение. Будем обозначать концентрацию носителей в p -области индексом 1, а в n -области — индексом 2. Пусть величина зазорного потенциала равна V . Тогда отношение концентраций дырок в p -области и в n -области определяется больцмановским фактором:

$$\frac{n_p^{(2)}}{n_p^{(1)}} = \exp\left(-\frac{eV}{k_B T}\right),$$

и точно так же определяется отношение концентраций электронов:

$$\frac{n_n^{(1)}}{n_n^{(2)}} = \exp\left(-\frac{eV}{k_B T}\right).$$

По условию задачи $n_p^{(1)} = n_n^{(2)} = n$, а концентрация неосновных носителей $n_p^{(2)} = n_n^{(1)} = n_i^2/n$. Последнее соотношение можно переписать в виде $n_i^2/n^2 = n_n^{(1)}/n = n_n^{(1)}/n_n^{(2)}$, что с учетом выше приведенных формул для отношения концентраций неосновных носителей приводит к формуле

$$2 \ln \frac{n_i}{n} = -\frac{eV}{k_B T}.$$

Таким образом, величина потенциального барьера на переходе равна

$$eV = -2k_B T \ln \frac{n_i}{n} = 2 \left(\frac{1}{40} \right) \ln \left(\frac{6 \cdot 10^{17}}{2 \cdot 10^{11}} \right) \text{ эВ} = 0,75 \text{ эВ}.$$

6. При комнатной температуре и при прямом смещении 0,15 В через $p-n$ -переход течет ток $I = 1,66$ мА. Какой ток пойдет через переход при обратном смещении?

Ответ: Ток равен 5 мкА.

7. При приложении к полупроводниковому диоду обратного смещения ток через диод обладает свойством насыщения. Каков механизм возникновения этого тока? Как изменится ток насыщения при понижении температуры от 20 до 0 °С? Диод изготовлен из материала с шириной запрещенной зоны $\Delta_g = 0,7$ эВ.

Решение. Ток насыщения возникает за счет тепловой генерации неосновных носителей в переходе, где из-за запирающего напряжения, приложенного к переходу, концентрация носителей меньше равновесной. Скорость этой генерации, стремящейся восстановить нарушенное равновесие, пропорциональна равновесной концентрации неосновных носителей по обе стороны $p-n$ -перехода, которая зависит от температуры по закону

$$n_{\text{неосн}} \propto \exp\left(-\frac{\Delta_g}{k_B T}\right).$$

Поэтому изменение тока насыщения определяется соотношением

$$\frac{I_{\text{нас}}(T - \Delta T)}{I_{\text{нас}}(T)} \approx \exp\left(-\frac{\Delta_g \Delta T}{k_B T^2}\right) \approx 0,4.$$

8. Холловский датчик для измерения магнитного поля изготовлен в виде кубика, подвижность носителей равна $0,5 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Какое должно быть приложено напряжение, чтобы в поле 10^{-4} Тл холловская разность потенциалов была равна 1 мВ?

Ответ: 20 В.

9. Вычислить удельную проводимость кристалла кремния, если коэффициент Холла для него $R_x = -2,7 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{Кл}$.

Ответ: $390 (\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}$.

10. Холловское сопротивление МДП-структуры в магнитном поле $B = 2,5$ Тл равно $r_x = 4,3$ кОм. Какова плотность электронов?

Ответ: $n = \frac{R_1 B}{q r_x \Phi_0} = 4,3 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$.

Глава 10

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

Сверхпроводимостью называется явление перехода вещества в состояние с нулевым сопротивлением. Открыто оно было в 1911 г. нидерландским физиком Х. Камерлинг-Оннесом (1853–1926). Камерлинг Оннес обнаружил, что сопротивление

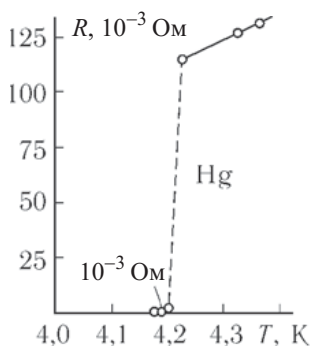


Рис. 10.1

ртути при температуре около 4,2 К резко уменьшается, причем при температурах ниже 3 К он вообще не смог заметить наличия сопротивления у ртути (рис. 10.1). В настоящее время установлено, что в сверхпроводящем состоянии удельное сопротивление сверхпроводников по крайней мере меньше 10^{-21} Ом·м, т. е. в 10^{17} раз меньше сопротивления меди при комнатной температуре.

Как видно из рис. 10.1, переход из нормального в сверхпроводящее состояние происходит очень резко при вполне

определенной температуре, называемой *критической температурой* T_c . С точки зрения термодинамики это фазовый переход II рода, так как он связан с перестройкой электронной подсистемы.

Очень скоро после открытия сверхпроводимости было обнаружено, что сверхпроводимость можно разрушить не только путем нагревания образца, но и помещением его в магнитное поле. Поле, при котором происходит переход из нормального состояния в сверхпроводящее, назвали *критическим*. Зависимость критического поля от температуры хорошо описывается эмпирической формулой

$$H_c(T) = H_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]. \quad (10.1)$$

Критическое поле максимально при $T = 0$ К и уменьшается до нуля по мере приближения к критической температуре. На рис. 10.2 показана зависимость критического магнитного поля от температуры для некоторых сверхпроводящих металлов.

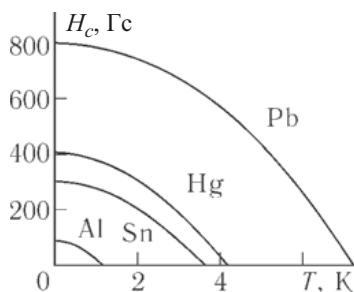


Рис. 10.2

Существенным этапом в исследовании сверхпроводимости был 1933 г., когда немецкие физики В. Мейсснер (1882–1974) и Р. Оксенфельд впервые установили, что при температуре ниже критической магнитное поле полностью выталкивается из сверхпроводника. Это явление теперь называют *эффектом Мейсснера*. На рис. 10.3 показан эффект Мейсснера на примере сверхпроводящего шара: ниже температуры сверхпроводящего перехода силовые линии магнитного поля полностью выталкиваются из шара; на рис. 10.4 демонстрируется это фундаментальное свойство сверхпроводящего состояния. Магнитная таблетка плавает над вогнутой чашей из сверхпроводника. Магнитное поле таблетки вызывает электрические токи в тонком слое на поверхности сверхпроводящей чаши. Эти токи в свою очередь создают магнитное поле, противоположное полю магнита и компенсирующее поле магнита внутри материала чаши. Таким образом магнитное поле полностью выталкивается из сверхпроводника, а сам магнит покоится на «подушке» из своего собственного поля. Поскольку поле B внутри образца

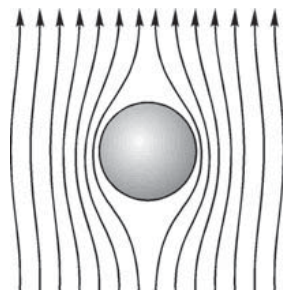


Рис. 10.3

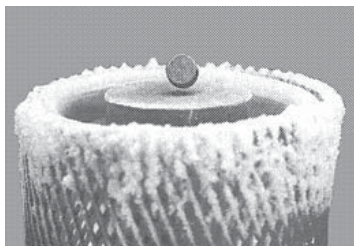


Рис. 10.4

равно сумме внешнего поля H и поля намагничивания I , то сверхпроводники представляют собой идеальные диамагнетики с $B = 0$ и $I = -H$.

Значительный шаг в теории сверхпроводимости сделали в 1950 г. советские физики-теоретики В.Л. Гинзбург (р. 1916) и Л.Д. Ландау (1908–1968). Это была феноменологическая теория, построенная на теории фазовых переходов II рода с учетом квантовой природы явления. В 1957 г. А.А. Абрикосов (р. 1928) на основе теории Гинзбурга–Ландау построил теорию так называемых сверхпроводников II рода. Тем самым было объяснено обнаруженное еще в 1937 г. советским физиком Л.В. Шубниковым (1901–1945) в сверхпроводящих сплавах явление частичного проникновения магнитного потока в образец, сопротивление которого при этом остается равным нулю (это состояние называется *смешанным* или *фазой Шубникова*).

Механизм явления сверхпроводимости стал понятен лишь в 1957 г. после теоретических работ американских ученых Дж. Бардина (р. 1908), Л. Купера (р. 1930) и Дж. Шриффера (р. 1931) (теория БКШ), а также советского ученого

Н. Н. Боголюбова (1909–1992). В теории БКШ появилось новое принципиальное утверждение: электроны в сверхпроводнике образуют за счет обмена фононами связанные пары — происходит так называемое *куперовское спаривание*. Развитие теории дало возможность описать основные экспериментальные данные в физике сверхпроводников, предсказать много новых эффектов.

В 1961 г. произошло еще одно существенное событие в мире сверхпроводимости — было обнаружено новое принципиально важное явление квантования магнитного потока в сверхпроводящих цилиндрах.

В 1962 г. последовало теоретическое предсказание английского физика Б. Джозефсона (р. 1940) необычных эффектов при прохождении куперовских пар через туннельный контакт между двумя сверхпроводниками, открывшее новую главу в изучении явления сверхпроводимости — главу «слабой сверхпроводимости». Если ток i через тонкий (порядка $10 \text{ \AA}$) слой изолятора, разделяющий два сверхпроводника, не превышает критического значения i_k , то падение напряжения на контакте отсутствует (*стационарный эффект Джозефсона*). При $i > i_k$ на контакте возникает падение напряжения и контакт излучает электромагнитные волны (*нестационарный эффект Джозефсона*). Через год после этого был экспериментально открыт первый, а затем в 1965 г. и второй из предсказанных им эффектов.

К 1986 г., т. е. за 75 лет, минувших после открытия сверхпроводимости, было сделано очень много. Было известно около 40 металлов, способных находиться в сверхпроводящем состоянии. Критические температуры этих металлов лежат в пределах от 0,012 К у вольфрама до 11,3 К у технеция. Помимо чистых металлов известно несколько сотен сверхпроводящих соединений и сплавов. У соединений часто ни одна из компонент не является сверхпроводящей, например, CoSi_2 , CuS . Максимальной критической температурой к тому времени обладали соединения Nb_3Ge , Nb_3Sn , V_3Si , которые переходят в сверхпроводящее состояние соответственно при 23,2, 18 и 17 К (у Nb_3Ge указанная температура перехода получена в пленке, в массивном образце критическая температура составляет около 15 К). Сверхпроводящие характеристики некоторых элементов и соединений приведены в таблицах 10.1 и 10.2.

Если проанализировать развитие исследований по сверхпроводимости, то отчетливо видна следующая тенденция: вначале изучалась сверхпроводимость простых металлов (Hg , Pb , Nb), затем двойных (Nb_3Sn , Nb_3Ge) и тройных ($\text{Nb}_3(\text{Al}, \text{Ge})$) интерметаллидов. В рамках такого подхода выбираемые композиции были в какой-то мере логическим продолжением простых металлов. У рекорсмена — соединения Nb_3Ge — величина

T_c составляла 23,2 К. Температурный интервал существования сверхпроводимости лишь приблизился к температурам кипения жидкого водорода (20,3 К) и жидкого неона (27,1 К); фактически для перевода материалов в сверхпроводящее состояние использовался дорогостоящий и технически трудный в эксплуатации хладагент — жидкий гелий. Заветным пределом по T_c всегда являлась температура кипения жидкого азота (77 К) — дешевого и доступного хладагента, производимого промышленностью в больших количествах.

Таблица 10.1

Критическая температура и максимальное критическое магнитное поле наиболее распространенных технических материалов

Вещество	T_c , К	H_{c2} , Тл при $T = 4,2$ К
Nb ₃ Sn	18,0	22
NbZr	10	8,8
NbTi	10	12
Nb ₃ Ge	15	22

Таблица 10.2

Критическая температура и критическое магнитное поле некоторых элементов при 0 К температур

Элемент	T_c , К	H_c , 10^{-4} Тл	Элемент	T_c , К	H_c , 10^{-4} Тл
Al	1,19	105	Pb	7,2	803
Be	0,026		Sn	3,72	308
Cd	0,55	29,6	Ta	4,46	831
Ga	1,09	58,9	Ti	0,42	56
Hg	4,15	390	Tl	2,39	179
In	3,4	289	V	5,46	1167
La	4,88	808	W	0,015	1,07
Mo	0,92	98	Zn	0,85	52,5
Nb	9,3	1980	Zr	0,55	47,7

В 1986 г. азотный предел был превзойден — И.Г. Беднорцем (р. 1950) и К.А. Мюллером (р. 1927) были открыты высокотемпературные сверхпроводники (сокращенно ВТСП), критическая температура у которых лежит, как правило, выше температуры кипения жидкого азота. Основой этих соединений служат окислы меди, и поэтому они также часто называются купратами или металлооксидами. В исследование металлооксидных сверхпроводников и поиск на этом пути новых сверхпроводящих материалов включилась после открытия Беднорца и Мюллера вся научная общественность мира. В 1987 г. на керамике $YBa_2Cu_3O_7$ была достигнута температура сверхпроводящего перехода 92 К,

затем температура сверхпроводящего перехода была поднята до 125 К в соединениях таллия. Наибольшая критическая температура, достигнутая за 10 лет исследований ВТСП, принадлежит соединениям на основе ртути и равна ~ 145 К.

10.1. Эффект Мейсснера и глубина проникновения

Выталкивание магнитного потока из сверхпроводника — эффект Мейсснера — означает, что в нем магнитная индукция B равна нулю. Так как по определению

$$B = \mu_0(H + I), \quad (10.2)$$

где I — магнитный момент единицы объема, то магнитная восприимчивость $\chi = I/H$ отрицательна и равна -1 , сверхпроводник при этом является, как уже указывалось, не только идеальным проводником, но и идеальным диамагнетиком.

Физически эффект Мейсснера означает, что у сверхпроводника, помещенного в не очень сильное магнитное поле (критерий малости магнитного поля мы рассмотрим позднее), в поверхностном слое наводятся незатухающие круговые токи, которые в точности компенсируют внешнее приложенное поле. Кажется, что это эквивалентно привычным токам Фуко, возникающим в металле (в данном случае с идеальной проводимостью) при переменном внешнем поле, иначе говоря, что сверхпроводник это просто металл с нулевым удельным сопротивлением. Однако Мейсснер и Оксенфельд обнаружили не только отсутствие проникновения магнитного поля в сверхпроводник, но и «выталкивание» поля из первоначально нормального образца, когда он охлаждается ниже температуры T_c .

Рассмотрим подробнее, в чем же состоит разница между поведением в магнитном поле идеального проводника и сверхпроводника (рис. 10.5). Предположим, что мы охладили идеальный проводник ниже критической температуры (рис. 10.5 а, б), а затем включили магнитное поле (рис. 10.5 в). Так как при этом изменился магнитный поток Φ через образец, то по закону Фарадея в нем должна возникнуть ЭДС индукции

$$\mathcal{E} = -\frac{d\Phi}{dt}. \quad (10.3)$$

В идеальном проводнике электрическое поле всюду равно нулю, т. е.

$$\frac{d\Phi}{dt} = 0 \quad \text{и} \quad \Phi = \text{const}. \quad (10.4)$$

Так как до включения магнитного поля поток был равен нулю, то и после его включения он остается равным нулю, а значит магнитное поле равно нулю в любой точке образца. Магнитное

поле «выталкивается» из идеального проводника. Если выключить магнитное поле (рис. 10.5 *г*), то и вне и внутри идеального проводника поле будет равно нулю.

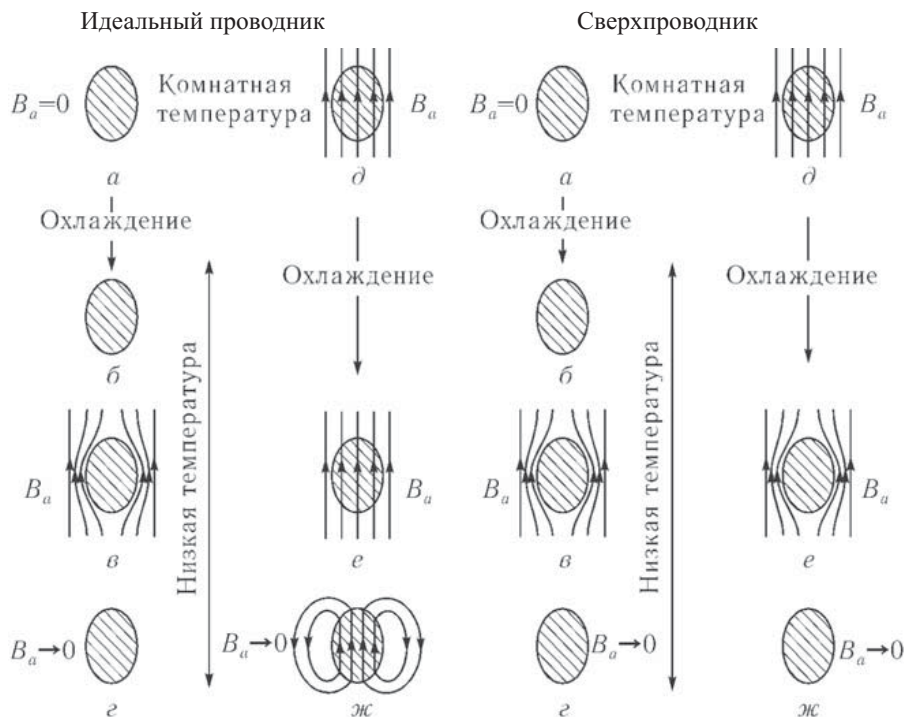


Рис. 10.5

Если же магнитное поле включить при температуре $T > T_c$, а затем охладить образец (рис. 10.5 *д*, *е*), то в этом случае магнитное поле останется в образце. Если в этом случае выключить магнитное поле, то внутри проводника останется такое же однородное поле, а вне оно будет подобно полю вне соленоида (рис. 10.5 *ж*). Мы видим, что намагниченность идеального проводника не определяется однозначно внешними условиями, а зависит от последовательности появления этих условий. Как обнаружили Мейсснер и Оксенфельд, в отличие от идеального проводника в сверхпроводнике всегда $\mathbf{B} = 0$ во внешнем поле, независимо от пути перехода в сверхпроводящее состояние, как это показано на рис. 10.5.

Магнитный поток можно «заморозить» внутри сверхпроводящего кольца. Если охладить кольцо до температуры $T < T_c$ и затем поместить его во внешнее магнитное поле, то магнитная индукция будет отсутствовать как в толще кольца (эффект Мейсснера), так и внутри него, а по наружной поверхности кольца будут течь токи (рис. 10.6 *а*).

Совершенно иначе будет обстоять дело, если вначале включить поле, а затем понизить температуру. Магнитный поток Φ через отверстие в кольце будет сохраняться, но, конечно, внутри кольца $\mathbf{B} = 0$. Поэтому возникают токи, текущие в противоположных направлениях на внешней и на внутренней поверхностях кольца, как это показано стрелками на рис. 10.6 б. Такое распределение токов действительно экранирует внутренность вещества кольца от магнитного поля, но оставляет поле в полости кольца неизменным и равным приложенному полю, как это легко показать, пользуясь теоремой о циркуляции магнитного поля. Если теперь выключить внешнее поле, то почти полностью исчезнет ток на внешней поверхности (ток, естественно, будет равен нулю только для бесконечно высокого кольца, как это имеет место в длинном соленоиде), и останется только ток, текущий по внутренней поверхности, а это означает, что останется и «замороженный» или «захваченный» магнитный поток (рис. 10.6 в).

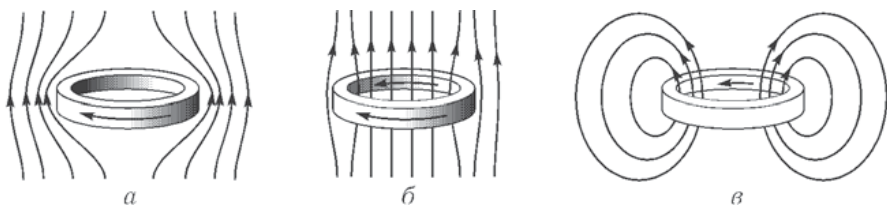


Рис. 10.6

Сверхпроводящее тело обладает свойствами, как бы обратными ферромагнитному: железный магнит концентрирует силовые линии магнитного поля, а сверхпроводник выталкивает их.

Рассмотрим теперь процессы в приповерхностном слое, где текут незатухающие токи. Эта электродинамическая задача была решена в 1935 г. братьями Ф. и Г. Лондонами. Полученное ими уравнение (уравнение Лондонов) дает, в частности, возможность ответить на вопрос о том, как проникает магнитное поле в сверхпроводник.

Выпишем уравнения Максвелла для полей

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad \operatorname{rot} \mathbf{B} = \mu_0 \left(\mathbf{j} + \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \right). \quad (10.5)$$

Как это имеет место и для обычных металлов, вторым членом во втором уравнении можно пренебречь, т. е. пренебречь токами смещения по сравнению с обычными. К этим уравнениям нужно добавить материальные уравнения. В обычных металлах связь между током и полем записывается в виде закона Ома $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$. Чтобы найти аналогичную связь в сверхпроводнике, представим себе, что носители тока с массой m , зарядом e и концентрацией n движутся под действием электрического поля

напряженностью $\mathbf{E}$ без сопротивления. Уравнение движения и выражение для плотности тока имеют вид

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = eE \quad \text{и} \quad \mathbf{j} = nev, \quad (10.6)$$

где v — скорость носителей тока. Из этих уравнений непосредственно следует, что

$$\mathbf{E} = \frac{m}{ne^2} \frac{\partial \mathbf{j}}{\partial t}.$$

Мы при этом заменили и полную производную по времени на частную; это можно сделать, так как $d/dt = \partial/\partial t + \mathbf{v}\nabla$, а реальные токовые скорости v в металле малы по сравнению со скоростью Ферми. Подставим полученное выражение в первое уравнение Максвелла

$$\text{rot } \mathbf{E} = \text{rot} \left(\frac{m}{ne^2} \frac{\partial \mathbf{j}}{\partial t} \right) = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{m}{ne^2} \text{rot } \mathbf{j} \right) = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$$

или

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{m}{ne^2} \text{rot } \mathbf{j} + \mathbf{B} \right) = 0. \quad (10.7)$$

Это означает, что величина в скобках сохраняется. С другой стороны, магнитное поле в толще сверхпроводника всегда равно нулю, и токи отсутствуют. Следовательно, величина в скобках не только сохраняется, а тождественно равна нулю, т. е.

$$\text{rot } \mathbf{j} = -\frac{ne^2}{m} \mathbf{B}. \quad (10.8)$$

Взяв ротор от второго из уравнений (10.5), получим

$$\text{rot} (\text{rot } \mathbf{B}) = \mu_0 \text{rot } \mathbf{j} = -\frac{\mu_0 ne^2}{m} \mathbf{B}$$

или

$$(\text{grad div} - \nabla^2) \mathbf{B} = -\frac{\mu_0 ne^2}{m} \mathbf{B}.$$

Так как $\text{div } \mathbf{B} = 0$, получаем следующее уравнение:

$$\nabla^2 \mathbf{B} \equiv \Delta \mathbf{B} = \frac{1}{\lambda^2} \mathbf{B}, \quad (10.9)$$

где константа

$$\lambda^2 = \frac{m}{\mu_0 ne^2}. \quad (10.10)$$

Решение уравнения (10.9) в полупространстве, занятом сверхпроводником, где $\mathbf{B}$ зависит только от одной координаты z , имеет вид

$$B(z, t) = B(t) e^{-z/\lambda}. \quad (10.11)$$

Заметим, что в силу непрерывности нормальной составляющей магнитной индукции внешнее поле вблизи сверхпроводника всегда параллельно его поверхности. Величина λ , определяемая

соотношением (10.10), называется *длиной проникновения* или *лондоновской длиной*. Магнитное поле имеется лишь в приповерхностном слое толщиной порядка лондоновской длины, а внутри сверхпроводящего материала магнитное поле равно нулю.

Чтобы представить себе, каков порядок величины лондоновской длины, подсчитаем ее значение для свинца, у которого $n = 3 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$:

$$\lambda = \left(\frac{m}{\mu_0 n e^2} \right)^{1/2} \approx \left(\frac{10^{-30}}{1,26 \cdot 10^{-6} \cdot 3 \cdot 10^{28} \cdot (1,6 \cdot 10^{-19})^2} \right)^{1/2} \approx \approx 3 \cdot 10^{-8} \text{ м} = 30 \text{ нм},$$

что неплохо соответствует экспериментальным данным. Как правило, лондоновская длина лежит в диапазоне $(10^{-7} - 10^{-8}) \text{ м}$.

В приведенном выводе мы исходили из того, что все электроны участвуют в сверхпроводящем токе. На самом деле глубина проникновения зависит от температуры, обращаясь в бесконечность в точке фазового перехода, что свидетельствует о том, что состояние электронов меняется с температурой. Можно несколько «подправить» теорию, введя в формулу (10.10) вместо полного числа электронов некоторое число «сверхпроводящих электронов» $n(T)$, которое уменьшается с температурой и обращается в нуль при T_c . Поэтому лондоновской длиной λ_L обычно называют длину проникновения магнитного поля при 0 К, а во

всем температурном интервале говорят о длине проникновения. Довольно хорошим приближением для температурной зависимости λ является эмпирическая формула

$$\lambda^2(T) = \frac{\lambda_L^2}{(1 - (T/T_c)^4)}. \quad (10.12)$$

Из формулы (10.12) следует, что практически во всем температурном интервале глубина проникновения

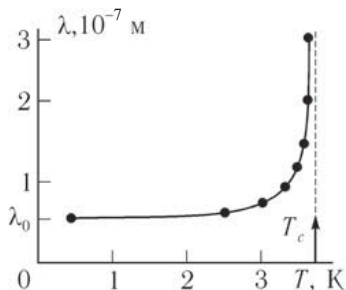


Рис. 10.7

равна лондоновской и лишь вблизи температуры перехода она резко увеличивается, стремясь к бесконечности, как это видно из рис. 10.7 на примере олова.

10.2. Квантование потока

Рассмотрим сверхпроводящее кольцо, по которому циркулирует сверхпроводящий ток I , и пусть электроны движутся по окружности радиуса r со скоростью v , создавая магнитный поток Φ через рассматриваемую окружность. Энергия этого тока

определяется через поток и ток выражением

$$\mathcal{E} = \frac{I\Phi}{2}. \quad (10.13)$$

Если полное число электронов в кольце N , а период их обращения T , то $I = Ne/T = Nev/2\pi r$, и таким образом

$$\mathcal{E} = \frac{Nev}{4\pi r} \Phi, \quad (10.14)$$

а так как, с другой стороны, энергия этих электронов равна $\mathcal{E} = Nmv^2/2$, то

$$\Phi = \frac{2\pi mvr}{e} = \frac{2\pi pr}{e}. \quad (10.15)$$

Но по правилу квантования Бора момент импульса электронов квантуется, т. е. $pr = n\hbar = nh/(2\pi)$, где n — целое число, а это означает, что магнитный поток может принимать только дискретные значения. Кроме того, как мы увидим, сверхпроводящий ток — это движение не отдельных электронов, а куперовских пар с зарядом $2e$, а потому

$$\Phi = n \frac{h}{2e}. \quad (10.16)$$

Эта формула выражает квантование магнитного потока в сверхпроводниках, причем квант магнитного потока равен

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2,07 \cdot 10^{-15} \text{ Вб}. \quad (10.17)$$

Экспериментально квантование магнитного потока было обнаружено в 1962 г. практически одновременно в США (Б. Дивер и В. Фербенк) и в ФРГ (Р. Долл и М. Небауэр). Схема эксперимента приведена на рис. 10.8. Следует отметить, что эксперимен-

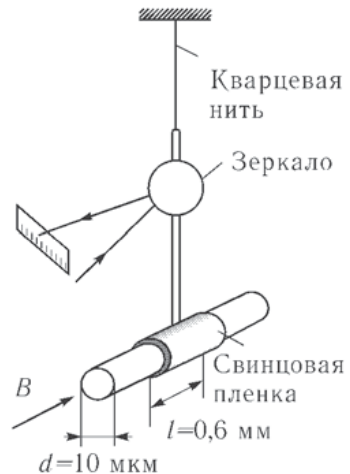
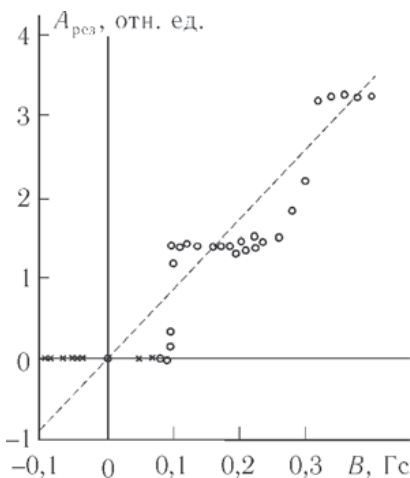


Рис. 10.8

тальное наблюдение квантования магнитного потока является сложной экспериментальной задачей. Для того чтобы одному кванту потока соответствовало легко измеримое магнитное поле (скажем порядка 1 Э (10^{-4} Тл)), диаметр сверхпроводящего контура должен составлять примерно 10 мкм . Реально это осуществлялось путем напыления металла (свинца) на кварцевую тонкую палочку диаметром 10 мкм . Образец переводили из нормального в сверхпроводящее состояние в различных магнитных полях и измеряли захваченный магнитный поток. В опытах Долла и Небауэра, результаты которых показаны на рис. 10.8, измерение величины магнитного момента проводилось по амплитуде резонанса торсионных колебаний кварцевой нити, на которой подвешивался кварцевый цилиндр со свинцовой пленкой. Если бы поток в сверхпроводящем цилиндре мог изменяться непрерывно, то наблюдаемая амплитуда резонанса была бы пропорциональна замораживаемому полю (штриховая прямая).

Опыт подтвердил не только качественно, но и количественно правильность формулы (10.16). Таким образом, результаты экспериментов по изучению квантования магнитного потока явились прямым доказательством того, что сверхпроводящий ток переносится парами электронов. Следует особо подчеркнуть, что в подобных экспериментах квантование проявляется в макроскопических масштабах.

10.3. Микроскопический механизм сверхпроводимости

Как стало ясно после создания микроскопической теории сверхпроводимости Дж. Бардиным, Л. Купером и Дж. Р. Шриффером причина возникновения сверхпроводящего состояния состоит в тенденции электрона к объединению в пары достаточно большого размера. Говорят, что при переходе в сверхпроводящее состояние происходит куперовское спаривание.

Состояние с наинизшей энергией (основное состояние) возникает, когда все электроны с импульсами, лежащими в области $\Delta p = m\hbar\omega_d/p_\phi$ вблизи p_ϕ , образуют куперовские пары с противоположно направленным импульсами и спинами ($\hbar\omega_d$ — максимальная (дебаевская) энергия фононов в кристалле). Это состояние часто называют *сконденсированным* состоянием, поскольку связанные вместе электроны образуют состояние с наинизшей энергией аналогично тому, как атомы газа при конденсации образуют жидкость. Полная энергия взаимодействующих электронных пар постоянна, несмотря на непрерывное изменение их импульсов.

Оказаться на самом низком энергетическом уровне (т. е. образовать бозе-конденсат) могут не все электронные пары, ко-

торые являются бозе-частицами. Часть таких бозевских частиц из-за взаимодействия между собой должны образовать систему надконденсатных частиц. Однако и конденсатные, и надконденсатные частицы все вместе образуют коллектив сверхпроводящих электронов.

Такое рассмотрение приводит к следующей схеме энергетических уровней для электронных пар, приведенной на рис. 10.9. Энергетическая щель Δ отделяет область

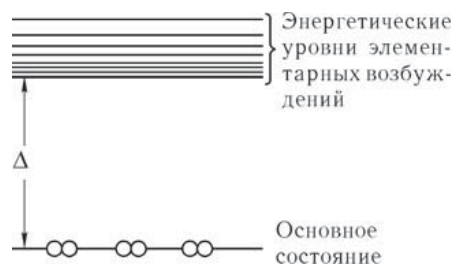


Рис. 10.9

энергетических уровней элементарных возбуждений от уровня основного состояния (уровня конденсации электронных пар).

Образование электронами связанного состояния оказывается возможным только потому, что они взаимодействуют с решеткой кристалла. Оказывается, что это приводит к некоторому эффективному взаимодействию между электронами.

Рассмотрим качественно, каким образом может происходить взаимодействие электронов между собой через колебания решетки. Кванты колебаний кристаллической решетки — фононы — характеризуются энергией $\hbar\omega_q$ и волновым вектором $\mathbf{q}$. Рассмотрим металл при $T = 0$ К. Ясно, что никаких фононов при абсолютном нуле температур нет, а тогда как же происходит взаимодействие между электронами через фононы?

Свободный электрон металла с волновым вектором $\mathbf{k}_1$ распространяется по кристаллу. В какой-то момент времени он возбудил колебания решетки. Иначе это можно сказать так: в какой-то момент времени он испустил фонон (которого до этого времени не существовало) и перешел в какое-то другое состояние $\mathbf{k}'_1$. Волновой вектор рожденного фонона пусть будет $\mathbf{q}$. При этом должен выполняться закон сохранения импульса

$$\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}'_1 + \mathbf{q}. \quad (10.18)$$

Испущенный фонон может поглотиться другим электроном $\mathbf{k}_2$, который в результате такого столкновения перейдет в состояние $\mathbf{k}'_2$. Что же получилось? Сначала были два электрона в состояниях $\mathbf{k}_1$ и $\mathbf{k}_2$, а в результате эти электроны оказались в состояниях $\mathbf{k}'_1$ и $\mathbf{k}'_2$. Значит, произошло рассеяние электронов друг на друге, причем

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}'_1 + \mathbf{k}'_2. \quad (10.19)$$

Но такое рассеяние двух частиц может происходить только в том случае, если они взаимодействуют.

Это же можно сказать другими словами: аналогично тому, как происходит ядерное взаимодействие нуклонов за счет обме-

на виртуальными пионами, происходит и взаимодействие электронов в твердом теле за счет испускания одним электроном виртуального фотона (квантовой механикой разрешается такое изменение его энергии на время, определяемое соотношением неопределенности) и затем его поглощения другим электроном.

Обратимся теперь к вопросу о знаке этого взаимодействия. В момент, когда электрон переходит из состояния $\mathbf{k}_1$ в состояние $\mathbf{k}'_1$, возникает колебание электронной плотности с частотой $\omega = (\varepsilon_{k_1} - \varepsilon_{k'_1})/\hbar$, где ε_{k_1} и $\varepsilon_{k'_1}$ — энергии электрона в состояниях $\mathbf{k}_1$ и $\mathbf{k}'_1$ соответственно. Предположим, что в результате такого колебания электронной плотности в данном месте произошло локальное увеличение плотности электронов. Ионы начнут притягиваться к этому месту и, обладая большой массой, даже после того, как скомпенсируют избыток электронов, будут продолжать свое первоначальное движение и произойдет перекомпенсация. Теперь в этом месте появился уже избыточный положительный заряд. Тогда вторая частица с импульсом $\mathbf{k}_2$ начинает притягиваться к этому месту с перекомпенсированным локальным увеличением электронной плотности. Принято говорить, что под действием отрицательного заряда решетка поляризуется. Так возникает эффективное притяжение между частицами $\mathbf{k}_1$ и $\mathbf{k}_2$.

Появление притягивающего взаимодействия можно проиллюстрировать следующей механической аналогией. Упругую деформирующуюся решетку атомных остовов заменим упругой мембраной, например, натянутой тонкой резиновой пленкой, и на мембрану положим два шарика. Каждый шарик, если он достаточно удален от другого, своим весом деформирует мембрану, как это показано на рис. 10.10а.

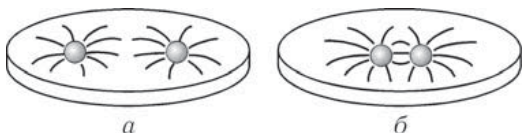


Рис. 10.10

Если поместить шарики поближе, то они скатываются в одну ямку (рис. 10.10б), что соответствует минимуму общей энергии. Таким образом, упругая мембрана за счет своей деформации обеспечивает взаимодействие шариков, которое приводит к связанному состоянию. Эта модель лишь наглядно показывает, что притягивающее взаимодействие может реализоваться благодаря упругим искажениям. Конечно, реальная ситуация с электроном в кристаллической решетке является динамической.

Почему конденсат электронных пар «течет» по кристаллической решетке, не встречая никакого трения, можно легко объяснить с точки зрения волновой модели. Поскольку импульсы электронов в паре равны по модулю и направлены противоположно, скорость движения пары как целого практически равна нулю. Согласно соотношению де Бройля это означает, что паре

соответствует волна сколь угодно большой длины. По сравнению с ней все неоднородности и детали структуры решетки несоизмеримо малы, и ими полностью можно пренебречь. Поэтому решетка металла в сверхпроводящем состоянии становится более прозрачной для электронных волн, чем самое прозрачное стекло — для световых волн.

Можно это выразить и по-другому. Любое неожиданное локальное изменение скорости частиц в силу когерентности движения (волновая функция едина для всего ансамбля) не может изменить макроскопического движения.

Модель электронных пар позволяет качественно понять, почему сверхпроводимость появляется лишь ниже определенной температуры: при $k_B T_c \approx \Delta_0$ тепловое движение разрушает электронные пары. По теории БКШ

$$2\Delta_0 = 3,52k_B T_c. \quad (10.20)$$

Здесь Δ_0 — величина щели при нулевой температуре.

Итак, установление парных корреляций между электронами при температурах ниже T_c приводит к понижению их энергии и образованию в спектре электронных возбуждений энергетической щели. Энергетическая щель в сверхпроводнике непосредственно наблюдается на опыте. При этом не только обнаруживается существование щели в спектре, что само по себе является подтверждением правильности основного положения теории сверхпроводимости, но и измеряется ее величина.

Среди этих экспериментов прежде всего следует отметить измерения, связанные с наблюдением туннельного эффекта. В опытах исследовался переход электронов через тонкий непроводящий слой толщиной $\approx 10 \text{ \AA}$, разделяющий нормальную и сверхпроводящую пленки. При наличии потенциального барьера, а роль барьера в рассматриваемом случае играет диэлектрический слой, имеется конечная вероятность прохождения электронов через барьер. При этом возникает туннельный электрический ток. Вероятность прохождения отлична от нуля, если электрон попадает в разрешенное состояние, обладающее той же или меньшей, по сравнению с начальной, энергией. На рис. 10.11 слева схематически изображен туннельный контакт сверхпроводник–нормальный металл ($s - n$), справа — вольтамперная характеристика $s - n$ -контакта.

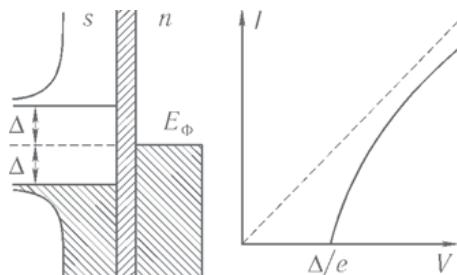


Рис. 10.11

В нормальном металле заполнены все уровни энергии вплоть до максимальной — E_F , в сверхпроводящем — до $E_F - \Delta$. Появление туннельного тока при этом невозможно. Наличие энергетической щели в сверхпроводнике приводит, как видно из рис. 10.11, к отсутствию соответствующих состояний, между которыми как раз и происходил бы туннельный переход.

Для того чтобы переход мог произойти, необходимо поместить систему во внешнее электрическое поле. В поле вся картина уровней смещается. Эффект становится возможным, если приложенное внешнее напряжение становится равным Δ/e . На рис. 10.11 изображена соответствующая вольтамперная характеристика (штриховая линия соответствует контакту двух нормальных металлов). Видно, что туннельный ток появляется только при конечном напряжении, когда величина eV равна энергетической щели. При более высоких значениях напряжения кривая все более приближается к зависимости, характеризующей туннельный переход между двумя нормальными металлами. Впервые описанное явление наблюдалось И. Гиавером в 1960 г.

Отсутствие туннельного тока при сколь угодно малом напряжении является опытным доказательством наличия энергетической щели в энергетическом спектре сверхпроводника. Сама величина щели может быть измерена с помощью вольтметра, она соответствует тому минимальному напряжению, при котором появляется туннельный ток, и хорошо соответствует предсказаниям теории.

Основываясь на описанной картине возникновения куперовских пар в сверхпроводящем состоянии, легко оценить и величину критического поля H_c для сверхпроводников первого рода. Сверхпроводимость разрушается, когда магнитная энергия $\mu_0 H^2/2$ сравнивается с выигрышем энергии, обусловленным образованием пар. До этого критического поля сверхпроводнику выгодно совершить работу по выталкиванию поля из объема, так как он выигрывал большую энергию (энергию спаривания). Поскольку энергия пары равна 2Δ , причем пары образуются из электронов, расположенных в слое порядка Δ возле уровня Ферми E_F , то энергия конденсации W_s на единицу объема примерно равна

$$W_s \approx \Delta \frac{\Delta}{E_F} n, \quad (10.21)$$

где $n \approx 1/a^3$ — концентрация электронов, а a — параметр решетки. Таким образом мы получаем следующую оценку для H_c :

$$\frac{\mu_0 H_c^2}{2} \approx \frac{\Delta^2}{E_F} n. \quad (10.22)$$

Так как при протекании тока по проводнику всегда возникает магнитное поле, то, когда его величина становится равной крити-

ческому значению, сверхпроводимость разрушается. Это, в частности, накладывает принципиальное ограничение на величину магнитного поля, которое можно получить в сверхпроводящем соленоиде. Наличие критической плотности тока в сверхпроводнике можно понять и с точки зрения куперовских пар: сверхпроводящее состояние разрушится, когда увеличение кинетической энергии электронной пары окажется больше, чем ее энергия связи, т. е. 2Δ . Оценки показывают, что критическая плотность тока составляет примерно 10^{11} А/м².

Формула (10.20) описывает величину энергетической щели в спектре возбужденных состояний электронов при $T = 0$ К, а при критической температуре величина щели обращается в нуль, т. е. она является температурно-зависящей величиной. Соответственно с увеличением температуры понижается и критическая плотность сверхпроводящего тока.

Температурная зависимость энергетической щели определяется выражением

$$\Delta \approx 3,2k_{\text{Б}}T_c \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2} \approx \frac{\Delta_0}{2} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2}. \quad (10.23)$$

Уменьшение энергетической щели Δ с повышением температуры легко понять. Для разрыва пары и создания двух элементарных возбуждений требуется затратить энергию 2Δ . Если температура сверхпроводника T такова, что $k_{\text{Б}}T \sim 2\Delta$, то ясно, что уже много электронных пар будет разорвано под влиянием теплового воздействия и соответственно в $\mathbf{k}$ -пространстве будет уже много ячеек заполнено элементарными возбуждениями (можно сказать нормальными электронами, или неспаренными электронами — все это разные названия одного и того же физического объекта). Но это значит, что эти состояния в $\mathbf{k}$ -пространстве уже не будут участвовать во взаимных переходах пар и, соответственно, не будут участвовать в общем понижении энергии сверхпроводника, т. е. энергия сверхпроводника повысится. Эти же состояния, очевидно, не будут теперь участвовать и в формировании щели. Отсюда следует, что чем больше будет разорванных пар, тем больше элементарных возбуждений и тем меньше щель.

10.4. Длина когерентности

Кроме лондоновской глубины проникновения λ_L , которая является мерой затухания магнитного поля внутри сверхпроводника, имеется еще один параметр длины, характеризующий сверхпроводник, — *длина когерентности*, введенная в 1953 г. английским физиком А. Пиппардом (р. 1920). Рассматривая раз-

личные аспекты поведения сверхпроводников, Пиппард пришел к выводу, что плотность сверхпроводящих электронов n_s не может быстро изменяться скачком, а может изменяться заметным образом лишь на расстоянии, которое он и назвал длиной когерентности.

Смысл длины когерентности состоит в том, что любые возмущения, возникшие в какой-либо точке сверхпроводника, обязательно сказываются на свойствах сверхпроводящих электронов, находящихся на расстоянии порядка или меньше ξ от этой точки. Иначе говоря, длина когерентности определяет характерный масштаб, на котором «залечиваются» нарушения сверхпроводящего состояния.

Фактически длина когерентности определяет «характерный» размер куперовской пары, ибо средняя протяженность куперовской пары ξ есть мера расстояния, на котором эффективно притяжение между электронами с образованием куперовской пары — электронов с противоположными импульсами и спинами. Возникновение связанного состояния двух электронов за счет обмена фононами (энергия связи порядка величины щели Δ) приводит к неопределенности в кинетической энергии пары

$$\Delta \approx \left(\frac{p_\Phi^2}{2m} - \frac{p^2}{2m} \right) \approx \frac{2p_\Phi}{2m} (p_\Phi - p) \approx v_\Phi \delta p. \quad (10.24)$$

Но по соотношению неопределенностей

$$\delta x \cdot \delta p \approx \hbar, \quad (10.25)$$

т. е. квантовая неопределенность в расстоянии между электронами в паре равна

$$\xi = \delta x \approx \frac{\hbar v_\Phi}{\Delta}. \quad (10.26)$$

Конечно, нельзя буквально понимать, что ξ — это размер куперовской пары. Длина когерентности означает, что на расстояниях порядка ξ движение электронов происходит коррелированно, что отражает возникновение связанного состояния электронов, т. е. образование куперовских пар. Состояние электронов в металле непрерывно меняется, и поэтому постоянно меняются наборы пар. В то же время, если состояние одного из электронов, входящих в пару, меняется под действием какой-либо силы (например, под влиянием магнитного поля), то это изменение сразу же скажется на поведении другого электрона.

Используя выражение для длины когерентности (10.26), легко показать, что в энергию конденсации вносит преимущественно вклад лишь небольшая часть электронов. Действительно, так как пара электронов ограничена размером $\xi = \hbar v_\Phi / \Delta$, то импульс пары не может быть точно равен нулю, а в соответствии

с принципом неопределенностей он порядка $\Delta p \approx \hbar/\xi$. Следовательно, кинетическая энергия пары порядка

$$\Delta E = \frac{(\Delta p)^2}{2m} \approx \frac{\hbar^2}{2m\xi^2} = \frac{\Delta^2}{E_\Phi} = \Delta \cdot \frac{\Delta}{E_\Phi}. \quad (10.27)$$

Мы видим, что в среднем каждый сверхпроводящий электрон вносит в энергию конденсации лишь Δ/E_Φ часть от энергии щели. Можно сказать, что обычное фермиевское распределение для сверхпроводящих электронов при $T = 0$ искажается лишь в слое с относительной толщиной порядка Δ/E_Φ .

10.5. Энергия границы между фазами

При анализе поведения любой физической системы необходимо помнить, что все системы стремятся перейти в состояние с наименьшей энергией. В случае сверхпроводящих металлов существует взаимодействие электронов и решетки, которое делает энергию сверхпроводящего состояния более низкой, чем энергия нормального состояния, если температура достаточно низка. Поскольку система всегда стремится перейти в состояние с наименьшей энергией, металл становится сверхпроводящим при достижении некоторой температуры перехода. При дальнейшем понижении температуры разница между энергиями нормального и сверхпроводящего состояний увеличивается. Если при некоторой температуре ниже температуры перехода включить внешнее магнитное поле, то сверхпроводник вытолкнет это поле. На это требуется энергия, которую должен дать сам сверхпроводник. Энергия здесь выступает в форме кинетической энергии движения электронов, образующих, согласно эффекту Мейсснера, поверхностные токи. При увеличении силы поля энергия, требуемая сверхпроводнику для его выталкивания, также увеличивается, так что при критическом значении поля H_c энергия сверхпроводящего состояния оказывается уже выше, чем соответствующая энергия нормального состояния. В этом случае сверхпроводник вынужден вернуться в нормальное состояние.

Рассмотрим сверхпроводящую область, прилегающую к нормальной. На границе не может быть резкого перехода от полностью нормального к полностью сверхпроводящему состоянию. Магнитный поток проникает на расстояние λ вглубь сверхпроводящей области, и в соответствии с концепцией когерентности, в сверхпроводящей области число сверхпроводящих электронов n_s на единицу объема медленно повышается на расстоянии, примерно равном длине когерентности ξ .

Теперь рассмотрим свободную энергию на границе. Если граница стабильна, то сверхпроводящие и нормальные электроны

должны находиться в равновесии, т. е. их свободные энергии на единицу объема должны быть одинаковы. Свободная энергия сверхпроводящей области F_s меняется относительно свободной энергии нормальной области F_n в результате двух обстоятельств. Благодаря наличию упорядоченных сверхпроводящих электронов плотность свободной энергии сверхпроводящего состояния понижается на величину $F_n - F_s$, и, кроме того, поскольку сверхпроводящая область обладает намагниченностью, уничтожающей внутренний магнитный поток, существует положительный «магнитный» вклад в плотность ее свободной энергии, равный $\mu_0 H_c^2/2$. При равновесии $\mu_0 H_c^2/2 = F_n - F_s$, так что внутри сверхпроводящей области оба вклада уничтожаются и плотность свободной энергии такая же, как в прилегающей нормальной области. Однако на самой границе степень упорядочения (т. е. число n_s сверхпроводящих электронов) повышается постепенно на расстоянии, определяемом длиной когерентности ξ , поэтому спад свободной энергии, связанный с увеличением упорядоченных электронов, происходит на том же расстоянии. С другой стороны, «магнитный» вклад в свободную энергию возрастает на расстоянии порядка глубины проникновения λ . Вообще говоря, ξ не равно λ , так что оба вклада не обращаются в нуль вблизи границы. Если (как на рис. 10.12 *a*) длина когерентности больше глубины проникновения, полная плотность

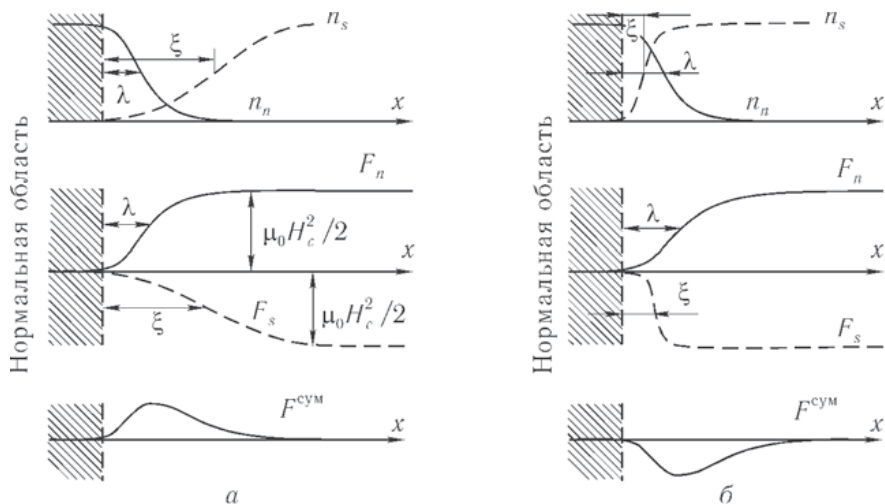


Рис. 10.12

свободной энергии вблизи границы возрастает; это значит, что существует положительная поверхностная энергия (рис. 10.12 *a* внизу). Как легко видеть из рис. 10.12, значение этой поверхностной энергии равно приблизительно $(\mu_0 H_c^2/2)(\xi - \lambda)$ на еди-

ницу площади поверхности. Это становится очевидным, если заменить две кривые на рис. 10.12а прямоугольниками, в которых плотность магнитного потока и n_s резко изменяются на расстояниях соответственно λ и ξ от края нормальной области.

Именно такое соотношение между длиной когерентности и лондоновской длиной ($\xi \gg \lambda_L$) имеет место в сверхпроводниках I рода, которые мы до сих пор рассматривали. Однако если имеет место обратное соотношение между λ и ξ , то поверхностная энергия будет отрицательна, как это показано в нижней части рис. 10.12б, и в этом случае сверхпроводник будет принадлежать к сверхпроводникам II рода. К сверхпроводникам второго рода относятся сплавы обычных сверхпроводников (таких, как свинец, олово, ртуть), очень тонкие сверхпроводящие пленки и сверхпроводники типа ниобия, которые имеют значительно более высокие температуры перехода, чем обычные сверхпроводники. К сверхпроводникам II рода относятся и высокотемпературные сверхпроводники.

В табл. 10.3 приведены значения лондоновской длины и длины когерентности для ряда сверхпроводников. Микроскопические параметры высокотемпературных сверхпроводников приведены в § 10.8 (см. табл. 10.4).

Таблица 10.3

Сверхпроводящие характеристики некоторых элементов и соединений

Вещество	T_c , К	λ_L , нм	ξ_0 , нм	Δ_0 , мэВ	$H_c(0)$ или $H_{c2}(0)$, Тл
Al	1,18	50	1600	0,18	0,0105
Cd	0,55	110	760	—	0,003
Hg	4,15	40	—	—	0,039
In	3,41	51	230	0,54	0,029
Nb	9,25	44	38	1,5	0,198
Pb	7,2	40	87	1,35	0,08
Sn	3,72	51	230	0,59	0,03
Tl	2,39	92	420	—	0,018
Nb ₃ Sn	18	65	3	3,4	23
Nb ₃ Ge	23,2	—	3	3,7	38
NbTi	9,5	300	4	1,5	13
V ₃ Si	16,3	60	3	2,3	20

Следует иметь в виду, что практически любой сверхпроводник I рода можно превратить в сверхпроводник II рода введением примесей, дислокаций или каких-либо иных дефектов решетки. Если эти дефекты распределены однородно, так что в сверхпроводнике не образуется макроскопических участков

с различающимися свойствами, то вся роль дефектов сводится к нарушению пространственной корреляции электронов. Это же замечание относится и к сверхпроводникам II рода, сверхпроводящие характеристики которых сильно зависят от чистоты материала, степени и характера обработки.

Отчетливо видно, что образование фазовой границы между нормальной и сверхпроводящей областями при $\xi < \lambda_L$ сопровождается выигрышем энергии. Сверхпроводник, обладающий таким свойством, должен иметь минимум свободной энергии, когда в нем содержится максимальное количество межфазных границ.

Иными словами, конфигурация нормальных областей, проходящих через сверхпроводящий материал, должна быть такой, чтобы отношение поверхности нормального материала к его объему было максимально. В этом случае получается совершенно новое, так называемое *смешанное состояние*, характерное для сверхпроводников II рода.

10.6. Вихревая структура сверхпроводников II рода

Явление частичного проникновения магнитного потока в сверхпроводник было обнаружено Л. В. Шубниковым в 1937 г. Теперь нам понятно, почему возможно такое поведение сверхпроводника в магнитном поле: сверхпроводнику с отрицательной поверхностной энергией выгодно в определенном интервале полей перейти в смешанное состояние — частично «пропуская» через себя магнитный поток, сверхпроводник проигрывает в энергии конденсации, но больше выигрывает в уменьшении энергии, необходимой для выталкивания поля из объема, и тем самым сверхпроводящее состояние может существовать при более высоких значениях магнитных полей.

Поскольку любое отличное от нуля магнитное поле обуславливает протекание в сверхпроводнике незатухающего сверхпроводящего тока, то в смешанном состоянии токи текут и в толще сверхпроводника. Разумеется, эти токи должны быть замкнутыми, так как только тогда состояние будет стационарным.

В 1952 г. А.А. Абрикосов показал, что в сверхпроводниках II рода наблюдается качественно отличная от сверхпроводников I рода картина разрушения сверхпроводника полем. Им было показано, что в присутствии сильного магнитного поля состоянием с наименьшей энергией является состояние с электронными вихрями. Согласно теории Абрикосова вихрь в самом простом случае представляет собой цилиндрическую трубку нормального металла очень малого радиуса (порядка одной сотысячной сантиметра), через которую магнитный поток может проникать внутрь сверхпроводника. Магнитное поле поддерживается в вихре электрическими токами, которые текут вокруг

сердцевины трубки. Поскольку такой вихрь представляет собой по существу цилиндрическое отверстие в сверхпроводнике, магнитный поток через такое отверстие должен квантоваться совершенно так же, как поток через кольцо или полый цилиндр. Каждому вихрю энергетически выгодно содержать только один квант магнитного потока, ибо при этом обеспечивается максимальное отношение поверхности к объему.

На рис. 10.13 схематично показано распределение плотности куперовских пар, магнитного поля и плотности сверхпроводящего тока по поперечному сечению вихревой нити.

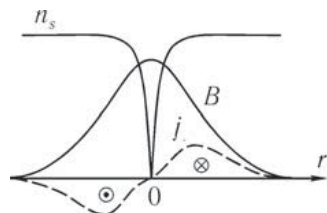


Рис. 10.13

Сердцевина вихря — ее называют часто кором — нормальная, ее размер оценивается как характерный масштаб, на котором восстанавливается сверхпроводимость, т. е. равен длине когерентности ξ ; вокруг этого кора текут сверхпроводящие токи, экранирующие поле в толще сверхпроводника.

Согласно полученному Абрикосовым решению вихри образуют регулярную решетку. Наименьшей энтальпией обладает распределение квантов потока по углам равносторонних треугольников. Эта структура изображена на рис. 10.14, где приведено

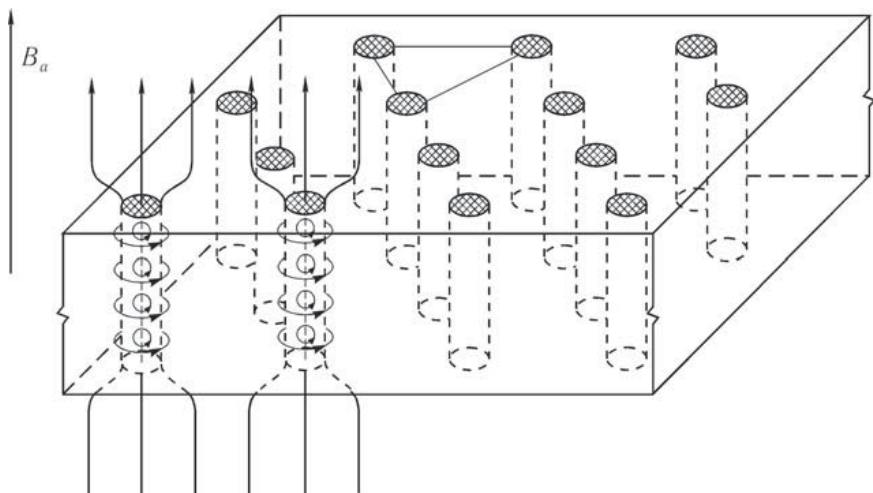


Рис. 10.14

схематическое изображение смешанного состояния (шубниковской фазы). Магнитное поле и сверхпроводящие круговые токи показаны только для двух вихревых нитей. Тонкой линией показан один из элементов треугольной структуры.

Предсказанная А.А. Абрикосовым структура смешанного состояния была впоследствии экспериментально подтверждена как с помощью упругого рассеяния нейтронов, так и непосредственно

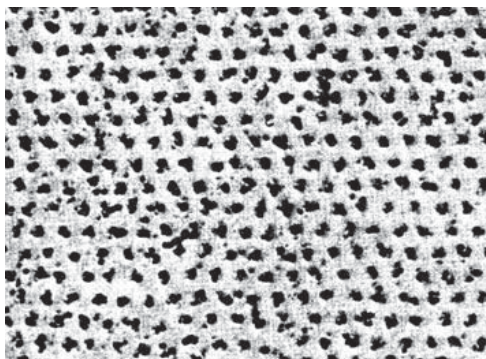


Рис. 10.15

техникой декорирования с помощью мельчайших частиц ферромагнитного порошка, концентрирующихся вблизи вихрей (рис. 10.15). Исследовалась фольга из сверхпроводящего соединения $\text{Pb}_{0,98}\text{In}_{0,2}$, помещенная в поле 80 Гс, направленное перпендикулярно поверхности. Расстояние между соседними вихрями составляет примерно 0,5 мкм.

10.7. Первое и второе критическое поле

Оценим величины первого и второго критического поля, т. е. то внешнее поле H_{c1} , при котором впервые становится энергетически выгодным существование вихря внутри сверхпроводника II рода, и то поле H_{c2} , при котором полностью исчезает сверхпроводимость у этих сверхпроводников.

Первое критическое поле означает, что магнитный поток через вихрь достигает величины кванта потока. Так как характерный размер, занимаемый магнитным полем, определяется лондоновской длиной, то получается следующее условие $H_{c1} \times \pi \lambda^2 \approx \Phi_0$, откуда:

$$H_{c1} \approx \frac{\Phi_0}{\pi \lambda^2}. \quad (10.28)$$

По мере увеличения магнитного поля количество вихрей растет, а расстояние между ними уменьшается, и когда оно становится равным размеру нормального кора вихря, т. е. длине когерентности, все вихри перекрываются своими нормальными сердцевинами, и сверхпроводимость исчезает. Это поле называется *вторым критическим полем* и его нетрудно оценить из приведенных рассуждений, как

$$H_{c2} \cdot \pi \xi^2 \approx \Phi_0, \quad (10.29)$$

или

$$H_{c2} \approx \frac{\Phi_0}{\pi \xi^2}. \quad (10.30)$$

Температурная зависимость H_{c1} и H_{c2} такая же, как и H_c (см. формулу (10.1)). Это означает, что температурные зависимости λ и ξ одинаковы и имеют вблизи T_c следующий вид:

$$\lambda \propto (T_c - T)^{-1/2}, \quad \xi \propto (T_c - T)^{-1/2}. \quad (10.31)$$

Теперь мы можем подробно рассмотреть магнитные свойства сверхпроводников. Обратимся вначале к поведению сверхпроводника I рода в магнитном поле. Пусть образец представляет собой длинный цилиндр, помещенный в продольное внешнее магнитное поле $\mathbf{H}_a$. С увеличением поля $\mathbf{H}_a$ индукция внутри сверхпроводника не будет изменяться, она останется равной $\mathbf{B} = 0$. Поэтому кривая намагничивания $B = B(H_a)$ будет иметь вид, изображенный на рис. 10.16а. Когда внешнее поле H_a станет равным критическому H_c , сверхпроводимость разрушится, поле проникнет в сверхпроводник и $\mathbf{B}$ станет равным $\mu_0 \mathbf{H}_c$. Часто кривую намагничивания строят в виде зависимости $-I$ от H_a .

В приложенном магнитном поле с напряженностью $H_a < H_{c1}$ сверхпроводник II рода (рис. 10.16 б) ведет себя точно так же, как сверхпроводник I рода (рис. 10.16а), обнаруживая идеальный диамагнетизм и намагниченность, равную $(-I)$. Когда напряженность приложенного поля достигает H_{c1} , на поверхности

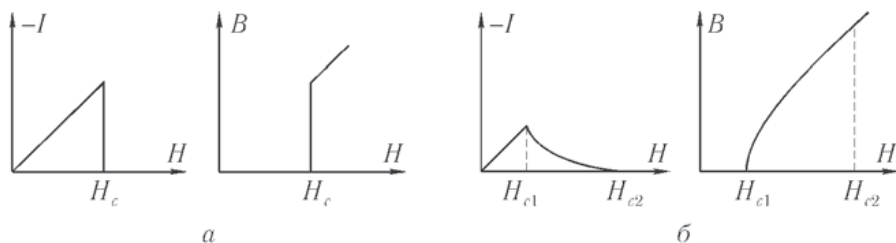


Рис. 10.16

возникают нормальные сердцевины с окружающими их вихрями, которые распространяются по всему материалу. Пронизывающий вихри магнитный поток по направлению совпадает с потоком, создаваемым внешним магнитным полем, так что поток в материале уже не равен нулю, и величины намагниченности возрастают.

В полях между H_{c1} и H_{c2} с увеличением напряженности приложенного поля повышается плотность нормальных сердцевин, поэтому средняя плотность потока в материале возрастает, а намагниченность плавно падает с увеличением H_a . Выше H_{c2} сверхпроводник находится в нормальном состоянии с равной нулю намагниченностью.

10.8. Высокотемпературные сверхпроводники

Как указывалось в начале этой главы, в настоящее время к высокотемпературным сверхпроводникам (ВТСП) относятся соединения, основанные на оксидах меди и имеющие температуру сверхпроводящего перехода в области азотных температур. Сейчас известно более двух десятков ВТСП соединений, которые являются купратами различных металлов, и они по названию основного металла соответственно называются иттриевыми ВТСП (например, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, $T_c \approx 90 \text{ K}$), висмутовыми ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, $T_c \approx 95 \text{ K}$), таллиевыми ($\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, $T_c \approx 110 \text{ K}$), ртутными ($\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$, $T_c \approx 125 \text{ K}$).

Высокотемпературные сверхпроводники являются типичными представителями сверхпроводников II рода с очень большим отношением лондоновской длины к длине когерентности — порядка нескольких сотен. Поэтому второе критическое магнитное поле H_{c2} имеет очень высокое значение, в частности у $\text{Bi } 2212$ (так для краткости указывают ВТСП-материалы; цифры обозначают стехиометрические индексы составляющих их компонентов) оно составляет примерно 400 Тл, а H_{c1} равно нескольким сотням эрстед ($1 \text{ э} = 10^{-4} \text{ Тл}$). В табл. 10.4 приведены параметры некоторых типичных представителей купратных семейств.

Таблица 10.4

Параметры ВТСП-материалов

Соединение	T_c , К	Число CuO -слоев	$\lambda_{a,b}$, нм	λ_c , нм	$\xi_{a,b}$, нм	ξ_c , нм
$\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$	40	1	80	430	3,7	0,7
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	95	2	27	180	3,1	0,4
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	95	2	25	500	3,8-1,8	0,2
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	115	3	< 25	> 500	3	< 0,2

В монокристаллах высокотемпературных сверхпроводников в магнитных полях больших H_{c1} наблюдается регулярная вихревая структура, подобная ранее обнаруженной в традиционных сверхпроводниках II рода.

В состав оксидных сверхпроводников входит обычно 4–5 различных сортов атомов, а в элементарную кристаллографическую ячейку до 20 атомов. Практически все ВТСП обладают слоистой структурой типа перовскита с плоскостями из атомов Cu и O . На рис. 10.17 показана кристаллографическая структура типичного широко распространенного высокотемпературного сверхпроводника — иттриевого соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$; стрелкой показано положение проводящих плоскостей $\text{Cu}-\text{O}$.

Существенную роль в сверхпроводимости играет наличие кислорода. Атомы кислорода могут занимать две различные позиции: в плоскостях CuO_2 (эти позиции сейчас обозначаются как O3) и в цепочках CuO (O1) (рис. 10.17). Химическая связь атомов кислорода в цепочках невелика и при термической обработке они могут выходить из кристалла, а в цепочках образуются вакансии (дырки), что сопровождается структурными превращениями. Так полному заполнению кислородом медных цепочек в иттриевом купрате ($x = 7$) соответствует орторомбическая структура, а в случае отсутствия атомов O1 решетка имеет тетрагональную структуру ($x = 6$). На рис. 10.18 показана

зависимость T_c от содержания кислорода x в иттриевых купратах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

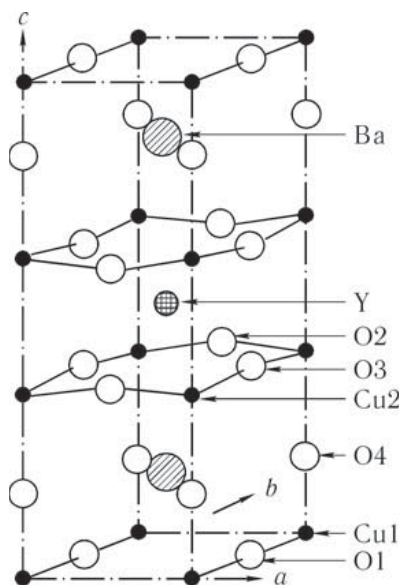


Рис. 10.17

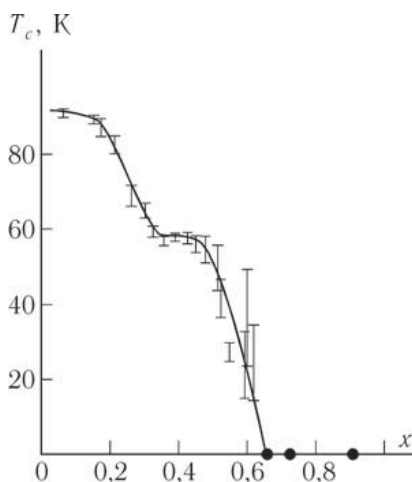


Рис. 10.18

Результаты многочисленных экспериментов подтверждают предположение, что плоскости с кислородом являются основным объектом в кристаллографической решетке, которые ответственны как за проводимость этих оксидных соединений, так и за возникновение в них сверхпроводимости при высоких температурах.

Мы рассматривали выше физические свойства монокристаллических ВТСП. Исторически первые ВТСП были получены спеканием соответствующих химических компонентов с последующим отжигом в атмосфере кислорода. В результате получается керамический сплав, состоящий из спекшихся сверхпроводящих гранул. Поэтому такие ВТСП называют *керамическими* или *гранулярными*. Характерный размер гранул обычно составля-

ет около 10 мкм. Первые эксперименты проводились именно на таких керамических образцах, и лишь потом научились выращивать монокристаллические образцы, что до сих пор является довольно трудной технологической задачей. Следует отметить, что гранулярные сверхпроводники обладают новыми интересными физическими свойствами, в принципе невозможными в классических негранулярных низкотемпературных сверхпроводниках. Практически все прикладные исследования, о которых пойдет речь в следующем параграфе, проводятся именно на основе керамических образцов.

10.9. Применения сверхпроводимости

Вопросы различных применений сверхпроводимости стали обсуждаться практически сразу же после открытия этого поразительного явления. Еще Камерлинг-Оннес считал, что с помощью сверхпроводников можно экономичным образом создавать сильные магнитные поля. Однако реально использование сверхпроводимости началось лишь в конце 50-х — начале 60-х гг. XX века. В настоящее время уже работают сверхпроводящие магниты практически любых размеров и любой формы. Они вышли за рамки чисто научных исследований, и сегодня их широко используют в лабораторной практике, в ускорительной технике, медицинских томографах, установках для управляемой термоядерной реакции. С помощью сверхпроводимости стало возможным намного повысить чувствительность многих видов измерений. Сверхпроводимость стала не только технической дисциплиной, но и отдельной отраслью промышленности. И, конечно, открытие высокотемпературной сверхпроводимости создало предпосылки к более широкому внедрению в повседневную практику различных сверхпроводящих устройств. Ниже мы приведем для иллюстрации лишь несколько примеров.

Наибольшее применение сверхпроводники нашли в настоящее время в области создания сильных магнитных полей. Современная промышленность производит из сверхпроводников II рода разнообразные провода и кабели, используемые для изготовления обмоток магнитов. Преимущества сверхпроводящих магнитов достаточно очевидны. Не говоря даже о возможности получения с помощью сверхпроводников значительно более сильных магнитных полей (сейчас в чисто сверхпроводящих системах достигнуты поля более 20 Тл), чем при использовании железных магнитов, сверхпроводящие магниты являются и более экономичными. Так, например, для поддержания в медном соленоиде с внутренним диаметром 4 см и длиной 10 см поля в 10 Тл необходима электрическая мощность не менее 5100 кВт,

которую нужно полностью отвести водой, охлаждающей магнит. Это означает, что через магнит надо прокачивать не менее 1 м^3 воды в минуту, а затем ее еще охлаждать в специальном устройстве (градирне). В сверхпроводящем варианте такой объем магнитного поля создается достаточно просто, необходимо лишь создание гелиевого криостата для охлаждения обмоток, что сейчас является довольно простой технической задачей.

Следует еще раз отметить, что максимально возможное магнитное поле, создаваемое сверхпроводящими магнитами, ограничено верхним пределом для плотности тока (критическими токами). Критический ток определяется, как правило, технологией приготовления проводников, а не верхним критическим полем материала.

Изготовить соленоид, создающий в объеме в несколько кубических сантиметров магнитное поле до 10 Тл, сейчас под силу любой лаборатории. Конечно, конструирование магнитов с большим объемом магнитного поля является серьезной инженерной задачей, ибо необходимо грамотно учитывать как всевозможные теплопритоки в криогенную систему, так и механические напряжения, возникающие в обмотке и конструкционных деталях. Так, например, радиальное усилие, возникающее в цилиндрическом соленоиде с внутренним диаметром 0,5 м при поле 5 Тл, составляет около $3 \cdot 10^6 \text{ кг/м}^2$. Конструкция соленоида должна выдерживать такую нагрузку и в то же время не влиять на магнитное поле.

Сверхпроводящие магниты обладают еще одним преимуществом перед обычными — они могут работать в короткозамкнутом режиме, когда поле «заморожено» в объеме, что обеспечивает практически не зависящую от времени стабильность поля. Это свойство чрезвычайно важно при измерениях в веществе ядерного магнитного резонанса, электронного парамагнитного резонанса, в томографах и т. п.

В сверхпроводящих соленоидах с большим объемом поля запасенная энергия достаточно большая и в случае перехода катушки в нормальное состояние (например, из-за проникновения газа в откачанный объем криостата либо при превышении критического поля) эта энергия превратится в тепло. Например, при поле 5 Тл в объеме 1 м^3 запасенная энергия составляет примерно 10^7 Дж (около 2,8 кВт·час). Если при переходе в нормальное состояние вся энергия бесконтрольно превратится в тепло, то это может привести, из-за мгновенного превращения жидкого гелия в газ и резкого повышения давления в системе, к полному разрушению магнита. Во избежание таких катастрофических последствий самопроизвольного перехода катушки в нормальное состояние соленоиды, в особенности большие, снабжаются

специальными защитными устройствами, предназначенными для быстрого вывода запасенной энергии.

Очень заманчиво попытаться использовать сверхпроводники в электротехнике и энергетике. Ведь в настоящее время потери на джоулево тепло в подводящих проводах оцениваются величиной 30–40 %, т. е. более трети всей производимой энергии тратится даром — на «отопление» Вселенной. Если же передавать электроэнергию по сверхпроводящим проводам с нулевым сопротивлением, то таких потерь не будет вообще. Это все равно, что сразу более чем на треть увеличить выработку электроэнергии. На основе сверхпроводников можно создавать электродвигатели и генераторы с высоким КПД и другими улучшенными рабочими характеристиками.

Пионером в области внедрения высокотемпературных сверхпроводников в действующую электросеть стала Дания. С февраля 2001 г. в участок электросети напряжением 30 кВ установлены три куска сверхпроводящего кабеля, каждый длиной 30 м. Аналогичные кабели уже имеются и в пригороде Детройта (США).

Если над металлическим кольцом с током поместить сверхпроводящую сферу, то на ее поверхности в силу эффекта Мейснера индуцируется сверхпроводящий ток, что приводит к появлению сил отталкивания между кольцом и сферой, и сфера оказывается висящей над кольцом. Подобный эффект механического отталкивания наблюдается и в том случае, когда над сверхпроводящим кольцом помещается постоянный магнит. Это явление получило название «гроб Магомета», ибо по преданию гроб Магомета висел в пространстве без всякой поддержки. Этот эффект часто используется для демонстраций явления сверхпроводимости (см. рис. 10.4).

Эффект механического отталкивания используется, в частности, для создания подшипников и опор без трения. Заманчива перспектива использования эффекта механического отталкивания сверхпроводника на транспорте. Речь идет о создании поезда на магнитной подушке, в котором будут полностью отсутствовать потери на трение о колею дороги. Модель такой сверхпроводящей дороги длиной 400 м была создана в Японии еще в 70-х годах прошлого века — вагон весом 2 т и размером $4 \times 1,5 \times 0,8$ м двигался над путепроводом со скоростью 50 км/ч. Расчеты показывают, что поезд на магнитной подушке сможет развивать скорость до 500 км/ч. Такой поезд будет «зависать» над рельсами на расстоянии 2–3 см, что и даст ему возможность разогнаться до указанных скоростей. В 2003 г. в Японии такой пассажирский поезд был испытан, состав из четырех вагонов «пролетел» по экспериментальной трассе расстояние в 18,5 км со скоростью 500 км/ч.

Широко используются в настоящее время сверхпроводящие объемные резонаторы, добротность которых может достигать $5 \cdot 10^{11}$. С одной стороны, сверхпроводящие резонаторы, обладая столь высокой добротностью, позволяют получить высокую частотную избирательность. С другой стороны, сверхпроводящие резонаторы широко используются в сверхпроводящих ускорителях, позволяя существенно уменьшить мощность, требуемую для создания ускоряющего электрического поля. Как правило, сверхпроводящие резонаторы изготавливаются из свинца либо ниобия.

Одно из самых распространенных направлений прикладной сверхпроводимости — использование сверхпроводящих измерителей магнитного потока, так называемых сквидов (это название является аббревиатурой английских слов *superconducting quantum interference device* — *сверхпроводящий квантово-интерференционный прибор*), как в научных исследованиях, так и в различных технических областях. Такие устройства регистрируют чрезвычайно слабые магнитные поля — до 10^{-18} Тл, поэтому их уже сегодня эффективно используют в медицине и биологии для исследования магнитных полей живых организмов и человека. В геологии сквиды применяются для определения изменения силы гравитации в различных точках Земли. Такая информация нужна для поиска полезных ископаемых.

Наиболее перспективными направлениями широкого использования высокотемпературных сверхпроводников считаются криоэнергетика и криоэлектроника. В криоэнергетике уже разработана методика приготовления достаточно длинных (длиной порядка 1000 м) проводов и кабелей на основе висмутовых ВТСП-материалов. Этого достаточно для изготовления небольших двигателей со сверхпроводящей обмоткой, сверхпроводящих трансформаторов, индуктивностей и т. п. На основе этих материалов уже созданы сверхпроводящие соленоиды, создающие при температуре жидкого азота (77 К) магнитные поля порядка 1 Тл, вполне реально получить поля и в несколько тесла при азотной температуре. С другой стороны, соленоиды на основе ВТСП-материалов позволяют получить высокие значения магнитных полей при гелиевой температуре, так как у этих материалов верхнее критическое поле составляет сотни тесла.

В криоэлектронике уже разработана методика приготовления пленочных ВТСП-сквидов, которые по своим характеристикам ненамного уступают гелиевым аналогам. Освоена методика изготовления совершенных магнитных экранов из ВТСП, в частности, для исследования биоманнитных полей. Из ВТСП созданы антенны, передающие линии, резонаторы, фильтры, смесители частоты и т. д.

Темп технологических и прикладных исследований очень высок, так что, возможно, промышленность освоит выпуск изделий из высокотемпературных сверхпроводников раньше, чем мы достоверно выясним природу сверхпроводимости в металлооксидных соединениях. Для технологии в первую очередь важен сам факт существования материалов, сверхпроводящих при температуре жидкого азота. Однако целенаправленное и осмысленное движение вперед и в технологической сфере невозможно без всестороннего исследования уже известных ВТСП, без понимания всех тонкостей высокотемпературной сверхпроводимости как интереснейшего физического явления. Тем более это относится к поиску новых сверхпроводников.

Мы привели лишь несколько примеров практического использования сверхпроводимости. Не меньшее значение, конечно, имеют проблемы передачи электроэнергии на большие расстояния без потерь, накопителей энергии, защиты космических аппаратов от космического излучения, создания различных измерительных сверхпроводящих устройств, в том числе болометров, приемников излучения, и т. д.

Задачи

1. Какой максимальный ток течет по поверхности сверхпроводника I рода, если $H_c = 4 \cdot 10^4$ А/м, а $\lambda_L = 0,5 \cdot 10^{-7}$ м?

Решение. Из уравнения Лондонов следует, что поле в сверхпроводник проникает по закону

$$H(x) = H_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda_L}\right).$$

Согласно уравнению Максвелла

$$j_{\max} = \left(\frac{dH}{dx}\right)_{\max} = -\frac{H_c}{\lambda_L} = 8 \cdot 10^{11} \text{ А/м}^2.$$

2. Тантал кристаллизуется в объемно-центрированную кубическую решетку с ребром $a = 3,5 \text{ \AA}$ и является сверхпроводником I рода с $T_c = 4,4 \text{ К}$. Считая, что каждый атом тантала отдает в зону проводимости один электрон, эффективная масса которого равна массе свободного электрона, оценить из энергетических соображений величину критического магнитного поля H_c при $T \sim 0 \text{ К}$, как поля, в котором разрушаются куперовские пары.

Решение. Плотность магнитной энергии при $B \sim B_c$ должна быть порядка энергии связи куперовских пар, т. е.

$$\frac{B_c^2}{2\mu_0} \approx 2n_s \Delta = 2 \frac{n}{2} \frac{\Delta}{E_\Phi} \Delta = \frac{n\Delta^2}{E_\Phi}.$$

Но

$$\Delta \approx 2k_B T_c, \quad n = \frac{2}{a^3}, \quad E_\Phi = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 k_B n)^{2/3}$$

и мы получаем

$$B_c \approx \sqrt{16\sqrt[3]{2} \mu_0 m k_B^2 T_c^2 \pi^2 a \hbar^2} = 5,25 \cdot 10^{-2} \text{ Тл.}$$

Отметим, что экспериментальное значение критической индукции магнитного поля у тантала составляет $8,3 \cdot 10^{-2}$ Тл.

3. Длинный цилиндр из сверхпроводника II рода, у которого нижнее критическое поле $H_{c1} = 400$ Э, помещен в магнитное поле $H = 500$ Э, параллельное его образующей, и при этом его намагниченность составила половину того значения, которое было при $H = H_{c1}$. Оценить среднее расстояние между вихрями магнитного потока в этом поле.

Решение. При $H = H_{c1}$, $B_1 = \mu_0(H_{c1} + I) = 0 \rightarrow I = -H_{c1}$.

При $H = 1,25H_{c1}$, $B_2 = \mu_0(H + I/2) = \mu_0(H - H_{c1}/2) = 3 \cdot 10^{-2}$ Тл.

Плотность вихрей $n = B_2/\Phi_0$, а среднее расстояние между вихрями

$$d \approx \frac{1}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\Phi_0}{B_2}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-15}}{0,03}} \sim 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ м.}$$

4. У высокотемпературного сверхпроводника YBaCu_3O_7 верхнее и нижнее критические поля равны $B_{c1} \approx 0,1$ Тл, а $B_{c2} \approx 10^2$ Тл. Оценить глубину проникновения λ и длину когерентности ξ при $T = 0$ К.

Решение.

$$\lambda = \left(\frac{\Phi_0}{\pi B_{c1}} \right)^{1/2} = 0,8 \cdot 10^{-7} \text{ м;} \quad \xi = \left(\frac{\Phi_0}{\pi B_{c2}} \right)^{1/2} = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ м.}$$

5. При каком напряжении V начнет течь ток через туннельный переход металл-изолятор-сверхпроводник, если $T_c = 92$ К, а измерения проводятся при $T \ll T_c$.

Решение. При $T = 0$ К в сверхпроводнике в области от $E_\Phi - \Delta$ до $E_\Phi + \Delta$ не существует электронных состояний. Щель $\Delta \approx k_B T_c$. Поэтому ток через туннельный переход начнет течь при условии $eV = \Delta$. Отсюда

$$V \approx \frac{k_B T_c}{e} = 0,8 \cdot 10^{-2} \text{ В.}$$

Глава 11

МАГНЕТИЗМ ВЕЩЕСТВ

Магнит и магнитное поле известны уже более тысячи лет. По крайней мере примерно в X веке люди на Западе и Востоке знали о способности кусочка магнитной руды указывать направление на север, и викинги уверенно вели свои суда сквозь туманы северных морей, следуя указаниям магнитного компаса. Следует, однако, отметить, что китайцы изобрели компас еще до нашей эры. Правда, помимо этого, наука о магнитах больше ничего полезного не дала для практики вплоть до открытия датского физика Х.К. Эрстеда (1777–1851). В 1820 г. Эрстед заметил, что стрелка компаса отклоняется, когда в расположенном поблизости проводнике течет ток — замечательное открытие, обнаружившее связь между электрическими и магнитными явлениями. Окончательно это было установлено в 1831 г., когда М. Фарадей открыл явление электромагнитной индукции.

Теперь известно, что магнитную активность проявляют в той или иной степени все вещества без исключения, поэтому естественно предположить, что магнитные свойства вещества определяются элементарными частицами, входящими в состав каждого атома, т. е. электронами, протонами и нейтронами. Однако магнитные моменты протона и нейтрона почти на три порядка меньше магнитного момента электрона, и поэтому в большинстве случаев магнитным моментом ядра можно пренебречь и полагать, что магнитные свойства атома целиком определяются электронами.

11.1. Классификация магнетиков

Напомним кратко основные характеристики магнитных материалов, которые уже рассматривались в разделе об электричестве и магнетизме. Для магнитных материалов вводится понятие намагниченности $\mathbf{I}$ которая для однородно намагниченного материала есть магнитный момент единицы объема. Коэффициент пропорциональности χ между $\mathbf{I}$ и величиной внешнего магнитного поля $\mathbf{H}$ называется магнитной восприимчивостью вещества

$$\mathbf{I} = \chi \mathbf{H}. \quad (11.1)$$

В этом соотношении под восприимчивостью χ подразумевается объемная восприимчивость χ_v . Для характеристики магнит-

ных свойств веществ обычно используют удельную магнитную восприимчивость (т. е. магнитную восприимчивость на единицу массы): $\chi = \chi_v / \rho$, где ρ — плотность вещества. Часто магнитную восприимчивость относят к одному молю вещества (χ_m). Между величинами χ и χ_m существует следующее соотношение: $\chi_m = \chi M$, здесь M — относительная молярная масса. Объемная восприимчивость — безразмерная величина, удельная восприимчивость выражается в м³/кг, а молярная — в м³/кмоль.

Для характеристики намагниченного образца часто используют величину **B** — магнитную индукцию (плотность магнитного потока), причем

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{I}). \quad (11.2)$$

Коэффициент пропорциональности μ между **B** и **H** называется *относительной магнитной проницаемостью* вещества

$$\mathbf{B} = \mu \mu_0 \mathbf{H}. \quad (11.3)$$

Из предыдущих формул следуют также соотношения

$$\mu = 1 + \chi, \quad I = \frac{\chi}{\mu_0(1 + \chi)} B. \quad (11.4)$$

По магнитным свойствам магнетики подразделяются на три основные группы: *диамагнетики*, *парамагнетики* и *ферромагнетики* (табл. 11.1). Это разделение основано на величине и знаке восприимчивости.

Таблица 11.1

Диамагнетики	χ	Парамагнетики	χ	Ферромагнетики	χ
Медь	$-0,9 \cdot 10^{-5}$	Платина	$26 \cdot 10^{-5}$	Железо свыше	1000
Висмут	$-18 \cdot 10^{-5}$	Жидкий O ₂	$360 \cdot 10^{-5}$	Никель свыше	240
Алмаз	$-2 \cdot 10^{-5}$	Fe ₂ O ₃	$140 \cdot 10^{-5}$	Кобальт свыше	150
Германий	$-0,8 \cdot 10^{-5}$	FeCl ₂	$360 \cdot 10^{-5}$		
Кремний	$-0,3 \cdot 10^{-5}$	CoO	$580 \cdot 10^{-5}$		
Селен	$-1,7 \cdot 10^{-5}$	NiSO ₄	$120 \cdot 10^{-5}$		

У диамагнитных тел χ относительно невелико, отрицательно и не зависит от напряженности внешнего поля и температуры. Диамагнитные тела намагничиваются в направлении, противоположном полю, вследствие чего выталкиваются из областей наибольшей напряженности.

Парамагнитные тела имеют также относительно небольшую магнитную восприимчивость χ , но, в отличие от диамагнетиков, она у них положительна. Такие тела намагничиваются в направлении поля и втягиваются в области максимальной напряженности. На рис. 11.1 а показана зависимость намагничивания I от

напряженности намагничивающего поля H для диамагнетиков 1 и парамагнетиков 2. В обоих случаях I пропорциональна H , что свидетельствует о независимости χ от H . У парамагнитных тел такая картина наблюдается, однако, лишь при не слишком сильных полях и при относительно высоких температурах. В очень

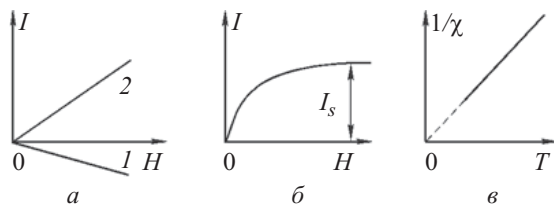


Рис. 11.1

сильных полях и при низких температурах скорость роста I с увеличением H постепенно уменьшается и I стремится к предельному значению I_s , соответствующему магнитному «насыщению» парамагнетика, как это показано на рис. 11.1 б. Кроме того, магнитная восприимчивость парамагнитных тел зависит от температуры. Эта зависимость была впервые исследована П. Кюри, который показал, что

$$\chi = \frac{C}{T}, \quad (11.5)$$

где T — абсолютная температура парамагнетика, а C — константа, зависящая от его природы. Эта константа называется *постоянной Кюри*, а соотношение (11.5) — *законом Кюри*. График, иллюстрирующий закон Кюри, приведен на рис. 11.1 в. По оси абсцисс отложена абсолютная температура T , а по оси ординат — величина, обратная магнитной восприимчивости. В этих координатах графиком функции (11.5) является прямая, проходящая через начало координат.

Ферромагнитные вещества, типичным представителем которых является железо, имеют положительную магнитную восприимчивость, но несравненно более высокую, чем у парамагнитных тел. При некоторой температуре T_c , называемой *точкой Кюри* или *температурой Кюри*, ферромагнетик теряет ферромагнитные свойства и при более высокой температуре ведет себя как обычный парамагнетик. Ниже температуры Кюри в ферромагнетике устанавливается упорядоченная ориентация магнитных моментов отдельных атомов, происходит процесс самопроизвольного (спонтанного) намагничивания образца, а выше температуры Кюри тепловое движение приводит к их полной разориентации. При температуре Кюри атомная энергия внутреннего взаимодействия $E_{вз}$ совпадает со средней тепловой энергией $k_B T_c$. Переход в ферромагнитное состояние является типичным фазовым переходом второго рода.

Точки Кюри для некоторых ферромагнетиков приводятся в табл. 11.2.

Таблица 11.2

Вещество	$T_c, ^\circ\text{C}$	Вещество	$T_c, ^\circ\text{C}$
Железо	770	Тербий	-43
Кобальт	1127	Тулий	-222
Никель	357	Эрбий	-250
Гадолиний	16	Сплав Гейслера	200
Диспрозий	-168	Сплав марганец (50 %)-висмут	340

Классическими характеристиками ферромагнитного материала являются кривая намагничивания и петля гистерезиса. Измерение нулевой (начальной) кривой намагничивания осуществляется при монотонном возрастании напряженности магнитного поля H , действующего на образец, намагниченность которого вначале равнялась нулю, т. е. измерения кривой намагничивания проводятся на образцах, предварительно подвергшихся размагничиванию. Для ферромагнетика характерна нелинейная кривая намагничивания, приведенная на рис. 11.2. Отметим одну характерную для ферромагнетиков особенность: магнитный момент ферромагнетика по мере увеличения внешнего поля увеличивается все медленнее, постепенно приближаясь к своей максимальной величине, называемой намагниченностью насыщения.

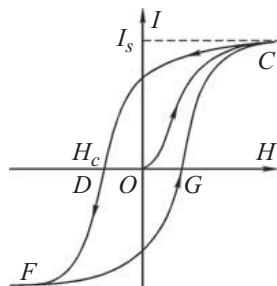


Рис. 11.2

При уменьшении магнитного поля от значений, соответствующих магнитному насыщению образца, намагниченность I уменьшается не по начальной кривой CO , а вдоль CD , так что при $H = 0$ $I \neq 0$. Отставание намагниченности от поля и есть гистерезис — важная характеристика магнитного вещества, определяющая *остаточную намагниченность*. Если увеличивать поле в противоположном направлении, то оказывается, что намагниченность обращается в нуль при некотором поле H_c , называемом *коэрцитивной силой*. Дальнейшее увеличение поля приводит к росту I отрицательного знака и достижению намагниченности насыщения $-I_s$. Если теперь снова уменьшать поле, а затем прикладывать поле другого знака, то намагниченность изменяется по линии FGC . Кривая $CDFGC$ и есть предельная симметричная петля гистерезиса.

Из характера кривой намагничивания ферромагнетика сразу видно, что для получения магнитных полей высокой напряжен-

ности, т. е. получения $B > I_s$, применение ферромагнитных сердечников становится бессмысленным.

Тщательное изучение кривой намагничивания показывает, что с увеличением напряженности намагничивающего поля H рост интенсивности намагничивания происходит не плавно, а скачкообразно. Скачкообразный характер протекания процесса намагничивания был установлен впервые в 1911 г. немецким физиком Г. Баркгаузенем (1881–1956) и носит название *эффекта Баркгаузена*.

11.2. Природа магнетизма

Диамагнетизм. Проявление диамагнетизма есть следствие весьма общих закономерностей — закона электромагнитной индукции Фарадея. По этому закону при включении внешнего магнитного поля в замкнутом контуре проводника всегда возникает индукционный электрический ток. Согласно правилу Ленца направление этого индукционного тока таково, что созданное им самим магнитное поле неизменно направлено против вызвавшего индукционный ток внешнего поля. Можно сформулировать этот закон и в более общем виде, который носит название принципа Ле-Шателье–Брауна: «Если на систему, находящуюся в состоянии устойчивого равновесия, производится внешнее воздействие, то равновесие смещается в том направлении, при котором эффект внешнего воздействия ослабляется». Иными словами, всякое тело всегда стремится сохранить свое состояние, т. е. всячески «противодействует» внешнему воздействию. Именно поэтому диамагнитная восприимчивость всегда имеет отрицательный знак. Диамагнетизм присущ всем телам, но часто перекрывается более сильным пара- или ферромагнетизмом.

Рассмотрим явление диамагнетизма на микроскопическом уровне. В чистом виде диамагнетизм наблюдается у веществ, результирующий магнитный момент атомов которых равен нулю, он возникает вследствие изменения орбитального движения электронов под действием внешнего магнитного поля. Явление диамагнетизма можно рассматривать в рамках полуклассической теории Бора. Пусть электрон движется со скоростью v_0 (его угловая частота ω_0) по орбите радиуса r (см. рис. 11.3 а).

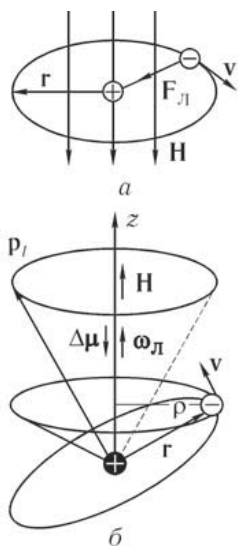


Рис. 11.3

При наложении магнитного поля $\mathbf{H}$, перпендикулярного к плоскости орбиты, на электрон будет действовать сила Лоренца

$$F_{\text{л}} = ev_0 B_0, \quad (11.6)$$

направленная по радиусу орбиты (B_0 — индукция поля). Под действием этой силы скорость электрона изменяется и становится равной $v = \omega r$. Центробежная сила, приложенная к электрону, становится равной

$$m\omega^2 r = m\omega_0^2 r + e\omega_0 r B_0, \quad (11.7)$$

или

$$m(\omega^2 - \omega_0^2) = m(\omega - \omega_0)(\omega + \omega_0) = e\omega_0 B_0. \quad (11.8)$$

Предполагая, что под действием поля угловая частота вращения электрона изменяется незначительно, мы можем считать $\omega + \omega_0 \approx 2\omega_0$, и тогда из соотношения (11.8) следует

$$\omega - \omega_0 = \frac{e}{2m} B_0 \quad \text{или} \quad \omega = \omega_0 + \frac{e}{2m} B_0 = \omega_0 + \omega_{\text{л}}, \quad (11.9)$$

где величина

$$\omega_{\text{л}} = \frac{e}{2m} B_0 \quad (11.10)$$

называется *ларморовой угловой частотой*.

Таким образом, магнитное поле вызывает изменение угловой частоты обращения электрона по орбите, причем это изменение одинаково для всех электронов независимо от радиуса их орбит и линейных скоростей движения; по направлению $\omega_{\text{л}}$ совпадает с $\mathbf{H}$.

В общем случае, когда $\mathbf{H}$ не перпендикулярно к плоскости орбиты, внешнее поле вызывает прецессию орбиты вокруг поля, так что нормаль к плоскости орбиты описывает конус вокруг $\mathbf{H}$ (см. рис. 11.3 б). Угловая скорость такой прецессии описывается той же формулой (11.10). Прецессия электронной орбиты приводит к дополнительному движению электрона вокруг поля $\mathbf{H}$, налагающемуся на его орбитальное движение. По магнитному действию это дополнительное движение эквивалентно замкнутому току

$$\Delta I = -e\nu_{\text{л}} = -e \frac{\omega_{\text{л}}}{2\pi} = -\frac{e^2}{4\pi m} B_0, \quad (11.11)$$

где частота прецессии $\nu_{\text{л}} = \omega_{\text{л}}/2\pi$; знак «минус» отражает отрицательный заряд электрона. Элементарный ток ΔI обладает магнитным моментом

$$\Delta \mu = \mu_0 \Delta I S = -\frac{\mu_0 e^2 S}{4\pi m} B_0, \quad (11.12)$$

где $S = \pi \overline{\rho^2}$ ($\overline{\rho^2} = \overline{x^2} + \overline{y^2}$ — средний квадрат расстояний электронов от оси z , взятой в направлении магнитного поля) — площадь контура, который описывает электрон вследствие пре-

цессии вокруг поля H . При сферически симметричном распределении заряда в атоме $\overline{x^2} = \overline{y^2} = \overline{z^2}$ и поэтому средний квадрат расстояния электрона от ядра $\overline{a^2} = \overline{x^2} + \overline{y^2} + \overline{z^2} = (3/2)\overline{\rho^2}$. Следовательно $S = (2/3)\pi\overline{a^2}$ и мы получаем, что

$$\Delta\mu = -\frac{\mu_0 e^2 \overline{a^2}}{6m} B_0. \quad (11.13)$$

Из формулы (11.13) видно, что в магнитном поле каждый электрон приобретает дополнительный так называемый *индуцированный* магнитный момент, направленный противоположно полю H . Появление этого момента и обуславливает намагничивание тела в направлении, противоположном полю, присущее диамагнетизму.

Чтобы найти магнитную восприимчивость тела, надо просуммировать в атоме магнитные моменты всех его электронов и умножить на число атомов в единице объема. В результате получается следующее выражение для молярной восприимчивости

$$\chi = -\frac{\mu_0 e^2 \overline{a^2} n}{6m} Z, \quad (11.14)$$

где Z — заряд ядра (число электронов в атоме), n — концентрация атомов. Из полученной формулы следует, что в полном соответствии с опытом магнитная восприимчивость диамагнетиков не зависит ни от температуры, ни от напряженности поля H и растет пропорционально порядковому номеру элемента Z .

Оценим, какова по порядку величины получается на основе этой формулы восприимчивость веществ. Пусть $a = 10^{-10}$ м, $n = 5 \cdot 10^{28}$ 1/м³, тогда $|\chi| \approx 10^{-6} Z$, что согласуется с данными табл. 11.1.

Металлы в твердом состоянии помимо электронов, связанных с атомами, содержат также обобществленные электроны, образующие электронный газ. Магнитное поле искривляет траектории электронов, что приводит к появлению у электронного газа диамагнитных свойств, называемых *диамагнетизмом свободных электронов*. Как показал впервые Л.Д. Ландау, их магнитная восприимчивость выражается следующей формулой:

$$\chi_{\text{дэ}} = -\frac{n\mu_B^2}{3\mu_0 E_F}, \quad (11.15)$$

где n — концентрация электронного газа, μ_B — магнетон Бора, E_F — энергия Ферми. По порядку величины $\chi_{\text{дэ}}$ сравнима с диамагнитной восприимчивостью атомных электронов.

Парамагнетизм. Вещества, атомы которых обладают нескомпенсированным магнитным моментом, принадлежат к парамагнетикам (при температурах выше температуры магнитного упор-

рядочения — температуры Кюри T_C — ферромагнетики также являются парамагнетиками, о чем пойдет речь ниже). В отсутствие внешнего магнитного поля магнитные моменты как атомов, так и свободных электронов, имеют всевозможные направления, так что суммарный магнитный момент вещества равен нулю. При наличии поля состояния, соответствующие направлению «по полю», оказываются энергетически более выгодными, и вещество намагничивается.

Рассмотрим, чем определяется восприимчивость парамагнитного вещества, в котором магнитный момент атома обусловлен только спином одного электрона. Как известно, проекция спина на любое выделенное направление (в нашем случае по направлению магнитного поля) может быть равно либо $+\hbar/2$, либо $-\hbar/2$. Проекция спинового магнитного момента электрона также может иметь соответственно два значения $\mu_z = \mp\mu$, где μ — абсолютное значение проекции магнитного момента.

Напомним, что для электрона направление магнитного момента μ противоположно направлению спина s и поэтому выше написано, что проекция μ на ось z равна «минус-плюс» μ . В нашем случае μ равно магнетону Бора: $\mu = \mu_B$.

Взаимодействие магнитного момента μ с внешним полем $\mathbf{B}$ приводит к дополнительной энергии $E = -\mu\mathbf{B}$, зависящей от взаимной ориентации этих векторов. Следовательно, в нашем случае в магнитном поле у атома возникают два возможных уровня энергии

$$E_- = -\mu B \quad \text{и} \quad E_+ = +\mu B, \quad (11.16)$$

причем в низкоэнергетическом состоянии E_- магнитный момент параллелен магнитному полю.

В соответствии с формулой Больцмана отношение числа электронов N_+ с энергией E_+ к числу электронов N_- с энергией E_- равно

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp\left(-\frac{2\mu B}{k_B T}\right) \approx 1 - \frac{2\mu B}{k_B T}. \quad (11.17)$$

Возможность замены экспоненты ее приближенным выражением связана с тем, что практически во всех магнитных полях магнитная энергия атомов оказывается много меньше тепловой, т. е. $\mu_B B \ll k_B T$. Действительно, даже если $B = 10$ Тл (а такие поля получить очень трудно) и $T = 300$ К, то отношение $2\mu_B B/k_B T \approx 0,05$.

Намагниченность вещества определяется только разностью чисел электронов, ориентированных по или против поля. Эту разность легко вычислить на основе формулы (11.17):

$$\Delta N = N_+ - N_- \approx N \frac{\mu B}{k_B T} \approx N \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}, \quad (11.18)$$

где $N = N_- + N_+$ — количество неспаренных электронов в единице объема. При написании второй части уравнения (11.18) мы не делали различия между B и $\mu_0 H$, так как электроны дают в парамагнетике очень малый вклад в суммарное поле. Магнитный момент вещества равен поэтому

$$I = \mu \Delta N = N \frac{\mu^2 \mu_0}{k_B T} H. \quad (11.19)$$

Учитывая, что магнитный момент электрона равен магнетону Бора, мы получаем следующее выражение для парамагнитной части восприимчивости:

$$\chi = \frac{I}{H} = N \frac{\mu^2 \mu_0}{k_B T} = N \frac{\mu_B^2 \mu_0}{k_B T}. \quad (11.20)$$

Формулу (11.20) можно записать в более общем виде, когда у атома более одного электрона и суммарный угловой момент атома равен J :

$$\chi = \frac{N g^2 \mu_B^2 \mu_0 J(J+1)}{3 k_B T}. \quad (11.21)$$

В этой формуле g — фактор Ланде, определяющий связь между магнитным и полным моментом системы. Как нетрудно убедиться, при $J = S = 1/2$ и $g = 2$ эта формула переходит в формулу (11.20).

Полученная формула, как уже указывалось, носит название *закона Кюри* и показывает, что магнитная восприимчивость парамагнетиков обратно пропорциональна температуре.

Парамагнетизм свободных атомов и ионов определяется в основном полным моментом импульса электронной оболочки, характеризующимся квантовым числом J , как это следует из формулы (11.21). Величина J остается хорошим квантовым числом и в твердых диэлектриках, где носителями магнитных моментов являются ионы лантанидов и актинидов. Однако для ионов группы железа (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) за счет сильного влияния внутрикристаллического поля происходит «замораживание» орбитального момента. Связано это с тем, что магнитные свойства ионов группы железа обусловлены внешней $3d$ -оболочкой в отличие от ионов лантанидов и актинидов, их магнетизм обусловлен внутренними $4f$ - и $5f$ -оболочками, которые заэкранированы от влияния кристаллического поля внешними электронами.

Поэтому для ионов группы железа в формуле (11.21) надо заменить J на S , а множитель Ланде g на $g_s = 2$.

Ферромагнетизм. Феноменологическая теория ферромагнетизма была построена задолго до создания квантовой механики в 1907 г. французским физиком П. Вейссом (1865–1940). Для описания взаимодействия электронов он предположил, что в фер-

ромагнетике имеется некоторое эффективное магнитное поле $H_{\text{эф}}$ (это поле называют также обменным, оно имеет чисто квантовомеханическую природу). Величина обменного поля пропорциональна имеющейся намагниченности (количеству электронов с коррелированными направлениями магнитных моментов)

$$H_{\text{эф}} = \lambda I, \quad (11.22)$$

где λ — некоторая константа, положительная у ферро- и отрицательная у антиферромагнетиков (в антиферромагнетиках спины магнитных моментов соседних атомов в решетки антипараллельны).

Мы уже упоминали, что выше температуры Кюри T_C ферромагнетик является парамагнетиком — тепловое движение полностью разупорядочивает магнитные моменты атомов. Чтобы описать температурное поведение восприимчивости ферромагнетика в парамагнитной фазе, мы можем воспользоваться формулой (11.21), но надо, естественно, учесть, что имеется дополнительное поле $H_{\text{эф}}$. С учетом поля $H_{\text{эф}}$ эту формулу следует записать в виде

$$I = N \frac{\mu_0 \mu^2 H}{k_B (T - \Theta)}, \quad (11.23)$$

где параметр

$$\Theta = \frac{N \mu_0 \mu^2 \lambda}{k_B} = N \frac{g^2 \mu_0 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B} \lambda \quad (11.24)$$

имеет размерность температуры.

Формула Кюри (11.21) принимает теперь вид

$$\chi = \frac{I}{H} = N \frac{g^2 \mu_0 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B (T - \Theta)} \propto \frac{1}{T - \Theta} \quad (11.25)$$

и носит название «формула Кюри–Вейсса». Закон Кюри–Вейсса получен при довольно искусственном предположении о наличии дополнительного поля $H_{\text{эф}}$. В отличие от квантовомеханического подхода эта теория имеет, конечно, приближенный характер и формула Кюри–Вейсса не имеет всеобщей применимости. Она правильно указывает на наличие особой точки $T = \Theta$, когда вещество переходит из ферромагнитного состояния ($T < \Theta$) в парамагнитное ($T > \Theta$). Магнитные свойства вещества в ферромагнитном состоянии она не описывает совсем, но температурную зависимость магнитной восприимчивости ферромагнетиков, находящихся в парамагнитном состоянии, описывает, как оказывается, неплохо.

При стремлении температуры к Θ , называемой парамагнитной точкой Кюри, восприимчивость χ неограниченно возрастает из-за того, что тепловое движение все меньше препятствует магнитным моментам атомов ориентироваться в одном направлении. Напомним, что у парамагнитных веществ, в соответствии

с формулой (11.21), это происходит только при $T \rightarrow 0$. Следует иметь в виду, что точка Кюри T_C определяется как температура фазового перехода из парамагнитного в ферромагнитное состояние, т. е. это температура, ниже которой в образце устанавливается дальний магнитный порядок. В уравнении Кюри–Вейсса Θ является фактически параметром и, как правило, $\Theta > T_C$.

11.3. Квантовомеханическое описание ферромагнетизма

В классической физике все магнитные свойства микро- и макросистем определяются только магнитными взаимодействиями микрочастиц. В то же время температура Кюри T_C многих ферромагнетиков порядка 10^2 – 10^3 К и, следовательно, соответствующие этим температурам энергии $k_B T_C \sim (10^{-7} - 10^{-6})$ Дж (от 0,01 до 0,1 эВ), что в десятки или сотни раз больше любой возможной энергии чисто магнитной связи. Кроме того, опыты в 1927 г. советского физика Я.Г. Дорфмана (1898–1974) по определению отклонения β -частиц в спонтанно намагниченном ферромагнетике показали однозначно, что внутри ферромагнетика нет никакого эффективного поля магнитного происхождения. Следует упомянуть в связи с этим и результаты опытов Эйнштейна и де Гааза в 1915 г., в которых была впервые обнаружена связь между магнитным и механическим моментами. Из этих опытов, как было потом показано в точных количественных экспериментах, следовало, что отношение магнитного момента μ к механическому M для ферромагнитного образца равно

$$\frac{\mu}{M} = -\frac{e}{m}.$$

Это отношение вдвое больше ожидавшейся величины для орбитального движения электрона, и тем самым опыт Эйнштейна–де Гааза показывает, что магнетизм связан не с пространственным движением электрона, а с его спином.

Эти факты позволяют предположить, что такое яркое магнитное явление, как ферромагнетизм, по своему происхождению в основном не является магнитным эффектом, а обусловлено электрическими силами связи атомных носителей магнетизма в твердом теле. В гл. 9 раздела IV на примере молекулы водорода было показано, что энергия существенным образом зависит от ее магнитного состояния и определяется знаком обменного взаимодействия. Естественно предположить, что именно обменное взаимодействие ответственно и за возникновение спонтанной намагниченности ферромагнетика. Эта идея была внесена в теорию ферромагнетизма впервые в 1928 г. независимо В. Гейзенбергом и Я.И. Френкелем.

Простейшая модель ферромагнетизма основывается на представлении, что вся обусловленная принципом Паули зависимость энергии от намагниченности проявляется посредством энергии обмена, и фактически она является непосредственным обобщением теории молекулы водорода на случай большого числа атомов. Иными словами, предполагается, что имеется система (кристалл), состоящая из N водородоподобных атомов, электроны которых находятся в S -состоянии. Обменная энергия кристалла есть сумма обменных энергий между соседними атомами и записывается следующим образом:

$$U_{\text{обм}} = -2 \sum' J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j. \quad (11.26)$$

В этом выражении $\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j$ — это скалярное произведение векторов i -го и j -го спина (энергия взаимодействия записана в виде, аналогичном взаимодействию двух магнитных диполей), а штрих у знака суммы означает, что при суммировании, чтобы не учитывать каждую пару дважды, надо считать, что $i < j$. Так как в квантовой механике проекции спина на заданную ось могут принимать лишь дискретные значения, то и скалярное произведение в формуле (11.26) принимает лишь дискретные значения.

Применим, в качестве примера, написанное выражение для разобранным нами случая молекулы водорода. Для каждого атома магнитное квантовое спиновое число $m_s = \pm 1/2$, и если обменный интеграл J отрицателен для рассматриваемой конфигурации электронов, то энергия триплетного состояния ($S_i = S_j = 1/2$) равна

$$U_{\text{обм}} = -2(-|J|) \frac{1}{2} \frac{1}{2} = \frac{|J|}{2}, \quad (11.27)$$

а в синглетном ($S_i = 1/2, S_j = -1/2$)

$$U_{\text{обм}} = -2(-|J|) \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{2}\right) = -\frac{|J|}{2}. \quad (11.28)$$

Разность энергий синглетного и триплетного состояний равна $-|J|/2 - |J|/2 = -|J|$, и, в соответствие с полученным ранее результатом, синглетное состояние молекулы водорода действительно обладает более низкой энергией.

Итак, если обменный интеграл положителен, то низшую энергию имеет симметричное состояние и простейшим примером является ферромагнитное состояние, а если он отрицателен, то низшую энергию имеет антисимметричное состояние и этот случай соответствует антиферромагнитному состоянию с антипараллельными спинами.

В заключение следует сделать несколько замечаний. Первоначальная теория Гейзенберга—Френкеля выявила квантовую

первопричину магнитного упорядочения и из нее следуют два важнейших принципиальных вывода:

1. если обменный интеграл положителен, то может возникнуть состояние самопроизвольной намагниченности — ферромагнетизм;

2. величина энергии обменного взаимодействия достаточна для возникновения ферромагнетиков с температурой Кюри порядка 10^3 К.

Правильная в своей основе, эта теория позволила понять целый ряд опытных данных. Энергия взаимодействия электронов между собой (перекрывание электронных оболочек), как энергия взаимодействия одноименных зарядов, положительна, а энергия взаимодействия электронов и ядер — отрицательна. Поэтому благоприятствовать положительному значению J будет увеличение отношения расстояния между ионами в кристалле a к радиусу электронной оболочки r_n , хотя при этом абсолютное значение J должно уменьшаться. Грубо говоря, атомы ферромагнитного вещества должны находиться достаточно далеко друг от друга, и эти условия действительно соблюдаются на опыте. Все ферромагнитные элементы принадлежат к числу переходных элементов, а ферромагнитные сплавы и соединения обязательно содержат в себе переходные элементы. Именно у переходных элементов имеется незаполненная электронная d -оболочка, т.е.

электронная оболочка с большим орбитальным числом l и не равным нулю суммарным спиновым моментом.

На рис. 11.4 показана вычисленная Бете зависимость обменной энергии от отношения постоянной решетки a к диаметру незаполненной оболочки $2r_n$, которая качественно правильно отражает зависимость обменного интеграла от расстояния.

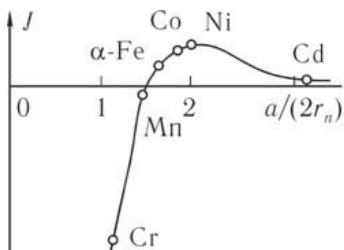


Рис. 11.4

Ферромагнитные элементы Fe, Co,

Ni имеют наибольшее значение обменного интеграла, у гадолиния и некоторых других редкоземельных элементов ν уже очень велико, поэтому обменный интеграл у них хотя и положителен, но мал, и точки Кюри низкие.

На основании такой схемы удастся «объяснить» не только ферромагнетизм Fe, Co, Ni, но и антиферромагнетизм Mn и Cr, ферромагнетизм так называемых гейслеровых сплавов, зависимость температуры Кюри от давления и т. д.

Например, в марганце расстояние между атомами ($a/2r_n = 1,5$) маленькое, оно близко к расстоянию, при котором меняется знак объемного интеграла. Небольшое увеличение постоянной решетки марганца должно превратить его из антиферромагне-

тика в ферромагнетик. Действительно, добавление к марганцу небольших добавок азота, увеличивающих постоянную решетки, приводит к появлению ферромагнетизма. Это же относится и к сплаву Гейслера Cu_2MnAl , который состоит из неферромагнитных металлов, но является ферромагнетиком. Внедрение дополнительных компонентов «раздувает» решетку, и ионы марганца упорядочиваются ферромагнитно.

И, тем не менее, все эти примеры скорее удивительны. Давайте внимательнее рассмотрим ситуацию с прямым обменом. Нас интересует взаимодействие между спинами электронов различных ионов, как это имеет место в молекуле водорода. Но в молекуле водорода связанному состоянию соответствует антипараллельная ориентация спинов. Поэтому трудно объяснить тот факт, что многие элементы ферромагнитны. Скорей всего они должны быть антиферромагнетиками. Мы можем понять, почему d -электроны каждого отдельного иона стремятся расположиться так, чтобы полный спин, скажем, в случае Fe был равен $5/2$, но мы не можем понять, почему взаимодействие магнитных моментов соседних ионов приводит к параллельной их ориентации.

Все дело в том, что для таких металлов ситуация намного сложнее. В них имеются обычные s -электроны, образующие зону проводимости и способные взаимодействовать с d -электронами. Взаимодействуя обменным образом, d -состояния различных атомов также должны перекрываться, образуя зону, т. е. d -электроны, строго говоря, не локализованы. Существует общая теория ферромагнетизма, основанная на этой идее — модель коллективизированных электронов Э. Стонера, которая также описывает многие черты ферромагнитных веществ. Какая из моделей более подходит для объяснения ферромагнетизма металлов — модель локализованных электронов или модель коллективизированных электронов, пока не ясно. И тот, и другой механизм упорядочения электронных спинов вносит свой вклад.

Итак, во многих веществах появляется возможность непрямого обмена между удаленными магнитными ионами, когда почти нет перекрытия их волновых функций и связь осуществляется промежуточными агентами — в диэлектриках и полупроводниках это косвенное обменное взаимодействие через немагнитный ион-лиганд, находящийся между двумя магнитными ионами, а в металлических системах связь осуществляется электронами проводимости. Типичным примером является антиферромагнитное соединение MnO , упорядочение которого происходит за счет косвенного обмена, когда d -электроны иона Mn связаны с электронами кислорода, а те в свою очередь взаимодействуют через обмен с d -электронами второго иона марганца, как это показано на рис. 11.5. Если атом A имеет спин «+», то он может принять электрон со спином «-» из p -состояния атома кислорода; если

атом B имеет спин «—», то он может забрать оставшийся электрон атома кислорода. Таким образом, взаимодействие между спинами p -электронов атома кислорода преобразуется во взаимодействие между спинами d -оболочек магнитных ионов.

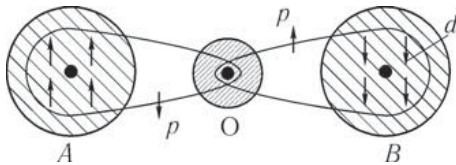


Рис. 11.5

Подытоживая сказанное, видно, что во всех случаях появления ферромагнетизма

у элементов и соединений он связан с переходными элементами и, таким образом, первоначальная модель Гейзенберга–Френкеля, в которой, как предполагалось, электроны находятся в s -состоянии, представляет собой довольно грубое приближение к действительности, но основная идея обменного взаимодействия правильна. Прямые расчеты J по этой модели показывают, что J не только значительно меньше по абсолютной величине, чем требуется, но во многих конкретных случаях имеет отрицательный знак. Просто модель прямого обмена слишком груба, чтобы от нее можно было требовать количественного сравнения с опытом, и в современных расчетах всегда учитывается как возможность косвенного обмена, так и более сложных магнитных взаимодействий.

Конечно, сейчас понятно, что модель Гейзенберга–Френкеля представляет собой довольно грубое приближение к действительности, но основная идея о квантовомеханической природе магнетизма, вытекающей из принципа Паули и роли обменного взаимодействия, которое может сделать намагниченное состояние более выгодным, правильна. Она сыграла и играет существенную роль в развитии учения о магнетизме веществ.

С точки зрения термодинамики переход вещества из парамагнитного в ферромагнитное состояние есть фазовый переход II рода. Для фазовых переходов II рода характерно появление по одну сторону от точки перехода некоторой физической величины, которая равна нулю по другую сторону от точки перехода. При этом плотность меняется непрерывно, теплота не выделяется и не поглощается.

В парамагнитном состоянии магнитные моменты (спины) отдельных атомов ориентированы случайно, и поэтому суммарный магнитный момент кристалла равен нулю. В отличие от этого в ферромагнитном состоянии спины отдельных атомов частично или полностью упорядочены — выстроены вдоль некоторого общего направления. В результате магнитный момент ферромагнетика оказывается отличным от нуля. Переход от парамагнитного к ферромагнитному состоянию происходит при температуре Кюри. Величина суммарного магнитного момента убывает с воз-

растанием температуры и обращается в нуль при температуре Кюри.

Таким образом, по сравнению с парамагнетиком кристалл в ферромагнитном состоянии обладает дополнительной характеристикой — вектором намагниченности. Величина этого вектора есть фактически мера упорядочения атомных спинов, или, как говорят, параметр порядка данного фазового перехода.

Направление вектора намагниченности спиновых магнитных моментов в реальных кристаллах не является произвольным. Дело в том, что в кристаллах ферромагнетика существуют кристаллографические направления легкого и трудного намагничивания. Для намагничивания монокристаллического образца вдоль одной из осей легкого намагничивания нужно затратить меньшую энергию, чем для такого же намагничивания вдоль оси трудного намагничивания. Разность энергий намагничивания вдоль легкой и трудной осей называется *энергией анизотропии*. Так, например, для кобальта энергия анизотропии $K = 5 \cdot 10^5$ Дж/см³, а для железа $K = 1,4 \cdot 10^4$ Дж/см³. Магнетики, у которых существует одна ось легкого намагничивания, называются *легкоосными*, в отличие от *легкоплоскостных*, у которых имеется плоскость осей легкой анизотропии.

В образце конечных размеров магнитное упорядочение происходит не так, как это имело бы место в образце бесконечных размеров. Если бы парамагнетик был бесконечным, то при понижении температуры ниже точки Кюри тело спонтанно приобрело бы магнитный момент, который возрастал бы с понижением температуры. Но в образце конечных размеров все осложняется концевыми эффектами. Граница намагниченного тела служит источником (или стоком) магнитных силовых линий (они ведь не обрываются!). Поэтому вокруг магнита всегда имеется магнитное поле, сравнительно медленно спадающее с расстоянием. Магнитное поле содержит энергию. Таким образом, энергия ферромагнетика несколько больше, чем мы думали раньше: она включает в себя энергию магнитного поля, созданного магнитом.

Всякое тело стремится понизить свою энергию, если для этого, конечно, есть возможность. У магнетика такая возможность есть. Обменная энергия (главная причина намагниченности) не зависит от того, куда направлен магнитный момент, и благодаря этому возникает следующая возможность. Магнетик разбивается на области (домены). В каждой области магнитный момент однороден, но (в простейшем случае) в соседних областях магнитные моменты направлены в противоположные стороны (понятие доменов было введено впервые Вейссом в 1907 г., но свое теоретическое обоснование гипотеза доменов получила лишь в 1935 г. в работах Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица (1915–1985)). В целом

тело вообще не обладает магнитным моментом, следовательно вокруг нет магнитного поля. Точнее есть, но на расстояниях, близких к величине домена.

Таким образом, «с точки зрения магнитного поля» выгодно разбиение магнетика на возможно большее число областей-доменов. Правда, существование границ между доменами невыгодно, так как магнитные моменты по обе стороны от границы направлены в противоположные стороны. Поэтому для уменьшения обменной энергии число границ, а значит, и доменов должно быть поменьше. Одна энергия растет, а другая уменьшается с увеличением числа доменов. При некотором промежуточном числе доменов сумма обеих энергий имеет минимум. На такое число доменов и разбивается магнетик. Расчет показывает, что размеры отдельных доменов растут пропорционально корню квадратному из размеров тела.

Доменную структуру ферромагнетиков легко наблюдать с помощью так называемых порошковых фигур. Этот метод состоит в следующем. Кристалл ферромагнетика тщательно полируется и на поверхность наносится капля водяной суспензии тонко измельченного ферромагнитного порошка (например, магнетита). Частицы порошка оседают на границах между доменами (на местах выхода силовых линий магнитного поля), которые становятся видимыми под микроскопом. Одна из микрофотографий таких фигур приведена на рис. 11.6. Слева показана теоретически

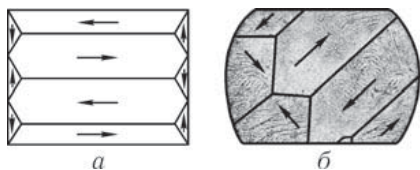


Рис. 11.6

предсказываемая картина деления ферромагнетика на домены; справа — микрофотография поверхности кристалла кремнистого железа с нанесенным магнитным порошком, на которой отчетливо видны границы доменов; стрелками указано направление их намагниченности. На этом же рисунке показано предсказываемое теорией разбиение ферромагнитного кристалла на домены. Помимо плоских антипараллельно направленных доменов, на концах кристалла должны возникать небольшие области в виде трехгранных призм, замыкающие магнитные потоки, выходящие из соседних доменов. Такое замыкание дополнительно уменьшает магнитную энергию и делает систему более устойчивой. Как видно, сходство порошковой структуры и теоретического предсказания является полным.

Реальные доменные структуры ферромагнетиков обычно бывают очень сложными, так как зависят от многих причин — примесей, метода обработки, механических деформаций, структуры кристаллической решетки.

предсказываемая картина деления ферромагнетика на домены; справа — микрофотография поверхности кристалла кремнистого железа с нанесенным магнитным порошком, на которой отчетливо видны границы доменов; стрелками указано направление их намагниченности.

Именно наличие в объеме образца большого числа доменов обуславливает нелинейный характер намагничивания ферромагнетика, обсуждавшийся ранее в § 11.1. Внешнее магнитное поле, действуя на магнитные моменты доменов, ориентированных по отношению к полю хаотично, приводит к смещению доменных границ и к повороту направления спинов внутри доменов. Оба эти эффекта вызывают намагничивание образца.

В малых полях происходят процессы обратимого упругого смещения границы доменов. При этом границы доменов, вектор намагниченности которых составляет с внешним полем H небольшой угол, смещаются в сторону увеличения размеров этих наиболее удачно расположенных доменов за счет уменьшения объема соседних доменов с иным направлением спонтанной намагниченности — «выгодные» домены растут за счет «невыгодных». После снятия внешнего поля граница между доменами снова возвращается в прежнее положение и остаточная намагниченность не возникает.

Дальнейшее увеличение напряженности внешнего поля приводит уже к необратимым процессам — к скачкообразной переориентации спинов. Этот процесс затрагивает домены, у которых вектор намагниченности составляет большой угол с направлением приложенного поля. Потенциальная энергия таких доменов довольно велика, и они оказываются энергетически в невыгодном состоянии. Переориентация всех спинов внутри одного домена происходит одновременно, так как силы обменного взаимодействия выстраивают их всех параллельно. Если изобразить небольшой участок кривой намагничивания в большом масштабе, то кривая линия окажется ступенчатой, а не непрерывной. Каждой ступеньке соответствует «опрокидывание» спинов в одном или нескольких доменах, и эти ступеньки и носят название *скачков Баркгаузена*.

При еще большем увеличении внешнего поля магнитные моменты доменов, уже составляющие небольшой угол с H , постепенно поворачиваются до полного совпадения с направлением магнитного поля, что будет соответствовать намагниченности до насыщения. Тем не менее, при дальнейшем возрастании внешнего поля намагниченность образца продолжает немного увеличиваться.

Объясняется это тем, что при температуре, отличной от абсолютного нуля, не все спины спонтанно намагниченных областей ориентированы параллельно друг другу. Вследствие теплового движения атомов часть спинов имеет антипараллельную ориентацию. Наложение сильного магнитного поля может вызвать переориентацию этих спинов, и этот процесс называется *парапроцессом*.

Задачи

1. Вычислить молярную диамагнитную восприимчивость атомарного водорода в основном состоянии, для которого волновая функция имеет вид

$$\psi(r) = (\pi r_1^3)^{-1/2} \exp\left(-\frac{r}{r_1}\right),$$

где r_1 — первый боровский радиус.

Решение. Как следует из формулы (11.14), для вычисления диамагнитной восприимчивости атомарного водорода, необходимо вычислить средний квадрат расстояния электрона от ядра. Согласно квантовомеханическим правилам вычисления среднего

$$\overline{r^2} = \int_0^\infty r^2 \psi^2 4\pi r^2 dr = 3r_1^2.$$

После подстановки этого значения в формулу для χ , получаем

$$\chi = -2,37 \cdot 10^{-12} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

2. Рассчитать парамагнитную восприимчивость 1 см^3 кислорода, находящегося в слабом магнитном поле при нормальных условиях. Магнитный момент молекулы кислорода $\mu = 2,8\mu_B$.

Ответ: $1,4 \cdot 10^{-7}$.

3. Основной вклад в диамагнетизм вносят внешние электроны атомов. У атома хлора 8 внешних электронов, а его диамагнитная восприимчивость равна $-24,2 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{кмоль}$. Оценить радиус наружной электронной оболочки атома хлора.

Ответ: $1,04 \text{ \AA}$.

4. Два соседних домена, намагниченных в различных направлениях, всегда разделены переходным слоем конечной толщины (стенкой Блоха), в котором происходит постепенный поворот спинов (рис. 11.7). Оценить толщину этого переходного слоя для кристалла железа, у которого направления намагниченности в соседних слоях антипараллельны, температура Кюри $T_c = 1043 \text{ К}$, постоянная решетки $a = 3,6 \text{ \AA}$, а энергия анизотропии $K = 4 \times 10^4 \text{ Дж/м}^3$. Спин атома железа $S = 1$.

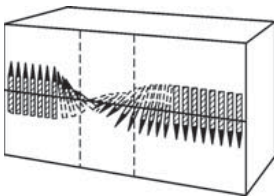


Рис. 11.7

Решение. В ферромагнетиках векторы спиновых магнитных моментов соседних электронов выстраиваются параллельно, тогда как внутри доменной границы происходит постепенный поворот вектора самопроизвольной намагниченности, что приводит к изменению обменной энергии. В соответствии с формулой (11.26) обменная энергия между двумя электронами i и j равна

$$E_{ij} = -2JS_i S_j = -2JS^2 \cos \varphi_{ij},$$

где φ_{ij} — угол между спиновыми магнитными моментами электронов. Если этот угол мал, то добавка к обменной энергии за счет непараллельности спинов в первом приближении равна

$$\Delta E_{ij} \approx JS^2 \varphi_{ij}^2.$$

Пусть доменная граница содержит N атомных плоскостей, расстояние между которыми равно a , где a — постоянная решетки. Тогда, так как полный пово-

рот вектора намагниченности на 180° осуществляется с помощью N равных углов $\varphi = \pi/N$, то тогда добавка к обменной энергии из-за неколлинеарности векторов намагниченности в соседних плоскостях будет равна

$$E_{ij} = JS^2 \left(\frac{\pi}{N} \right)^2,$$

а полная обменная энергия в цепочке из N атомов

$$E_{\text{обм}} = JS^2 \frac{\pi^2}{N}.$$

Мы просуммировали по всей цепочке обменную энергию только соседних спинов, так как обменная энергия очень сильно падает с расстоянием и существенно взаимодействие только ближайших соседей. Всего на единицу площади приходится $1/a^2$ таких цепочек, и потому плотность обменной энергии доменной границы равна

$$w_{\text{обм}} = \frac{\pi^2 JS^2}{Na^2}.$$

С другой стороны, появление междоменной границы приводит к увеличению магнитного материала, в котором спиновые магнитные моменты отклонены от направления оси легкого намагничивания, что вызывает возрастание плотности энергии анизотропии. Величину этой энергии можно оценить, умножив объем слоя на энергию анизотропии

$$w_{\text{ан}} \approx NaK.$$

Реальная ширина междоменной границы будет определяться минимумом суммарной энергии доменной границы

$$w = w_{\text{обм}} + w_{\text{ан}} \approx \frac{\pi^2 JS^2}{Na^2} + NaK.$$

Дифференцируя это выражение по числу слоев, получаем

$$\frac{\partial w}{\partial N} = -\frac{\pi^2 JS^2}{N^2 a^2} + Ka.$$

Число слоев N , соответствующее минимуму энергии междоменной границы, равно

$$N = \left(\frac{\pi^2 JS^2}{Ka^3} \right)^{1/2},$$

и, следовательно, толщина границы

$$\delta = Na \approx \sqrt{\frac{\pi^2 JS^2}{Ka}}.$$

Оценку величины обменной константы можно сделать из температуры Кюри:

$$J \approx k_B T_C,$$

и мы окончательно получаем, учитывая, что $S = 1$:

$$\delta \approx \sqrt{\frac{\pi^2 k_B T_C S^2}{Ka}} = \left(\frac{9,8 \cdot 1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 1043}{4 \cdot 10^4 \cdot 3,6 \cdot 10^{-10}} \right)^{1/2} \approx 10^{-7} \text{ м.}$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Идеи и факты, накопленные в физике за всю историю ее развития, являются фундаментом наших представлений о природе, об окружающем нас мире. Успехи физики — достояние ученых и инженеров всех специальностей. В этой заключительной главе обобщены те конкретные факты и явления, которые подробно разбирались ранее, анализируется эволюция наших взглядов от классической к квантовой системе описания природы и их преемственность, разбирается вопрос о происхождении нашего мира, о поведении вещества в экстремальных условиях — при сверхнизких и высоких температурах, при больших давлениях и магнитных полях.

12.1. Феноменология и микроскопика

Когда начинается изучение какого-то нового явления, вначале стремятся его правильно описать. «Описать» — это значит установить математические соотношения между измеряемыми величинами, часто не вдаваясь в «микроскопический» смысл. Так возникает феноменологическая теория, которая указывает лишь на существование каких-то закономерностей, которые часто называют законами по имени ученого, впервые их наблюдавшего. Фактически феноменологическая теория указывает, что надо объяснить с общих позиций, т. е. какое соотношение между параметрами системы должно быть выведено математически из исходных фундаментальных уравнений. Так, например, взаимосвязь между давлением газа, его объемом и температурой описывается, как правило, уравнением $PV = RT$. При этом под давлением и температурой газа мы понимаем величины, измеряемые каким-то термометром и манометром, а объем газа определяется размерами сосуда, в котором он содержится. Однако лишь открытие атомного строения вещества дало возможность понять свойства макроскопических объектов на основании свойств микроскопических объектов, так родилась молекулярно-кинетическая теория газов.

С точки зрения атомистического строения вещества мы знаем, что температура есть мера средней кинетической энергии газа, а давление определяется концентрацией молекул газа в единице объема и температурой. Макроскопическое движение есть

результат усреднения микроскопического движения, когда не надо следить за движением отдельной молекулы.

Атомистический подход не отменяет понятие «давление», а разъясняет его с микроскопической точки зрения, показывает, что термины, вводимые в макроскопической дисциплине, могут быть сведены к более элементарным. Элемент описания (феноменология) остается всегда.

12.2. Взаимодействия

Важнейшее направление, по которому развивалась физика, — поиски единых причин для явлений разного круга, попытки объединить экспериментальные наблюдения в различных областях физической науки.

Важный шаг на этом пути сделал Исаак Ньютон. Он доказал, что падение тел на Земле, движение Луны вокруг Земли и движение звезд определяются одной причиной — притяжением с силой, обратно пропорциональной квадрату расстояния. Он показал, что все эти явления можно количественно рассчитать с помощью сформулированных им законов механики.

Не менее грандиозный шаг сделал Джеймс Максвелл. Он получил уравнения, удивительным образом объединившие все явления электричества, магнетизма и оптики.

С точки зрения физики, все происходящие явления есть результат проявления взаимодействия тел, при этом под последними понимаются как космические объекты, так и элементарные частицы. В этом смысле Ньютон ввел в науку гравитационное взаимодействие, девятнадцатый век — электромагнитные взаимодействия, двадцатый век, век изучения микромира, открыл для нас сильные (ядерные) и слабые взаимодействия.

Но что это такое — «взаимодействие»? О взаимодействии естествоиспытатели думали давно. Древним казалось совершенно ясным, что одно тело может толкать другое, только если эти тела соприкасаются, если между ними есть контакт. Аристотель учил, что стрела летит только потому, что ее толкает воздух. Если один шар ударяет другой шар, то возникают силы взаимодействия, и второй шар начинает двигаться.

Такой подход позволял легко объяснить, как взаимодействуют тела на Земле, но при переходе к телам небесным дело усложнялось. Пришлось вводить новое понятие идеального естественного движения по окружности для планет. Однако и при этом точного описания движения планет на небесной сфере получить не удавалось.

Когда Тихо Браге поставил перед своим учеником Иоганном Кеплером задачу точного вычисления орбиты Марса, то после

долгих раздумий Кеплер пришел к гипотезе, что между Солнцем и планетами на больших расстояниях и без посредников действуют силы, которые искривляют ход планет. К такому выводу Кеплеру прийти было нелегко. Само понятие силы было не очень ясным, а что такое действие на больших расстояниях, понять было почти невозможно: Кеплер вначале тоже боялся говорить о силе и говорил о действии душ — души Солнца и душ планет. Лишь спустя много лет он изгнал души и стал писать о силах — так труден был первый шаг! Новая гипотеза позволила Кеплеру примириться с тем, что орбиты планет — это не окружности (и не составлены из окружностей), а имеют форму эллипса.

Со времен Кеплера и почти до наших дней шли споры: могут ли тела действовать друг на друга на расстоянии, т.е. осуществляется ли в природе дальное действие или надо верить, что всегда и везде есть какая-то среда, есть эфир, который передает действие одного небесного тела на другое?

То, что движущееся тело может изменять направление своего движения или свою скорость, люди знали, конечно, очень давно. Но почему это происходит, где кроется причина этого явления, понять было очень и очень непросто. Еще в эпоху Николая Коперника думали, что все сводится к свойству самого тела. Тяжелые тела стремятся к центру Земли, небесные тела стремятся двигаться по окружности — это их внутреннее свойство. Далее после Ньютона далеко не все согласились с тем, что причина изменения состояния движения есть сила, внешняя по отношению к движущемуся телу, сила, источник которой лежит вне тела. Чтобы идея взаимодействия тел завоевала свое место, понадобился весь XVIII век!

Готфрид Лейбниц, развивая теорию монад, мельчайших частиц, из которых состоят все тела, наделял их стремлением изменить свое состояние движения. Теорию монад пропагандировал весьма авторитетный математик и философ Христиан Вольф (1679–1754) — в XVII веке много говорили о вольфианской философии и вольфианцах. С вольфианцами спорил Леонард Эйлер, который, понимая, что действие сил между телами необходимо описывать строгими математическими методами, считал, что необходима среда, передающая взаимодействие.

Такой средой мог служить эфир, теорию которого строил еще Рене Декарт. Эйлер знал о действии наэлектризованных тел, знал о свойствах магнитов. Закон всемирного тяготения Ньютона был для него великим законом. Но только в последнем случае было известно математическое выражение закона сил, зависимость сил тяготения от расстояния. Шарль Кулон открыл свой закон лишь в конце XVIII века. Поэтому даже Эйлер мог обсуждать явления природы лишь качественно, и никакой теории эфира в строгом смысле у него не было.

Рассуждая о свойствах эфира, который должен был передавать разные взаимодействия, Эйлер укрепил в сознании естествоиспытателя мысль о том, что пространство между телами есть сложная среда, а вовсе не пустой сосуд, в котором движутся материальные точки, как это принимал в своей механике Ньютон. Интересно, что в теории эфира трудно было объяснить притяжение частиц. Вихри, которыми был насыщен эфир Декарта, могли только расталкивать тела. Так, Декарт считал, что вихри, находящиеся между Землей и Луной, вытесняют воды океанов и вызывают во время новолуния (вопреки фактам) отливы. Эйлер исправил ошибку Декарта. Но теория эфира не могла завоевать общее признание до тех пор, пока не приобрела способность описывать результаты опыта количественно. Даже Юнг, объяснивший явление интерференции, рассуждал вначале с позиций корпускулярной теории света. Только в работах Огюстена Френеля волновая теория света, распространяющегося в мировом эфире, приобрела реальную силу.

Но в долгом споре о дальном действии и близком действии решающим было великое открытие Майкла Фарадея, открытие нового физического объекта — электромагнитного поля. Фарадей описал электромагнитное поле в терминах модели упругих силовых линий. Пользуясь такой простой моделью, Фарадей смог, тем не менее, подробно описать свои многочисленные опыты. Но модель Фарадея стала теорией лишь после того, как Максвелл написал свои уравнения и создал новую науку — электродинамику. Стоит обратить внимание, что электродинамика стала после механики вторым разделом науки, которую теперь называют физикой. К концу XIX века к ним добавились термодинамика, акустика и гидродинамика.

Теория Максвелла, опережая время, была и первой релятивистской теорией поля. Теория была релятивистской в том смысле, что она удовлетворяла требованиям специальной теории относительности, хотя последняя была создана на 40 лет позже. После Фарадея и Максвелла спор о дальном действии потерял смысл, и вопрос о природе и законах сил взаимодействия стал предметом физических теорий, а не философских дискуссий. Однако слишком сильна была привычка сводить все явления к классической механике, и долго еще электромагнитное поле старались объяснить, опираясь лишь на механику жидкостей.

Долго ученые не могли привыкнуть к тому, что электромагнитное поле существует само по себе, что оно может колебаться, быть неподвижным, принимать вид волны, проникать в другие тела. Наше поколение уже не удивляется тому, что радиоволны связывают Землю с космическим кораблем, мы давно привыкли к дальному действию, и эфир в нашем воображении перестал существовать. Мы знаем даже больше. Мы знаем, что на доставку

сообщения с космического корабля на Землю тратится время, и когда корабль уходит от Земли на миллионы километров, оно становится вполне ощутимым. Это значит, что сигнал, после того как он покинул передатчик, путешествует в пространстве, пока не достигнет приемника на Земле.

Распространение взаимодействия с конечной скоростью — это главная идея, лежащая в основе представления о поле. Физики стали говорить о запаздывающем взаимодействии. То, что свет распространяется не мгновенно, а с конечной скоростью, равной почти 300 000 км/с, было доказано Оле Ремером (1644–1710) еще в 1675 г. Наблюдая нерегулярности в движении спутников Юпитера, он понял, что их можно объяснить, если учесть, что расстояние от Земли до Юпитера не постоянно и что время, которое свет тратит на прохождение этого расстояния, также изменяется.

Но понять, что этот вывод относится к электромагнитному полю, смог только Максвелл. Свет в те времена никак не связывали с электрическим или магнитным полем, свет представляли себе как поток каких-то корпускул, и то, что эти корпускулы летят с конечной скоростью, никого не удивляло. Грубая, и даже ошибочная с нашей точки зрения, модель помогла сделать важное открытие. Итак, свет распространяется с конечной скоростью. А как обстоит дело с силой тяжести, с гравитацией? Может быть, и силы всемирного тяготения действуют не мгновенно, как это предполагается в законе Ньютона, где силы зависят только от расстояния в заданный момент времени? Пьер Лаплас был уверен, что механика позволяет очень точно вычислить все, что касается движения планет, и попробовал определить поправки, которые надо внести в существующие расчеты, если учесть, что скорость распространения гравитации конечна.

Полученный результат расчета был неожиданным: из него следовало, что скорость распространения тяготения больше скорости света по крайней мере в миллион раз. Сейчас мы знаем, что Лаплас ошибся в расчетах, и скорость распространения гравитации равна скорости света. Но и сегодня это всего лишь теоретическая расчетная величина — скорость передачи гравитационного взаимодействия пока никто не измерил.

До Максвелла никто никак не связывал свет с электромагнетизмом. Но из уравнений Максвелла следовало, что в электромагнитном поле есть волны и что они распространяются со скоростью, которая с удивительной точностью совпадает с известной величиной скорости света. Надо было обладать большой смелостью, чтобы прийти отсюда к выводу, что свет и есть электромагнитная волна. Можно сказать, что Максвелл сделал первый шаг в построении единой теории разных физических действий: в его электродинамике объединились в одной системе уравнений электричество, магнетизм и свет.

Представление об электромагнитном поле как о «классической» непрерывной системе продержалось недолго. Идея древних греков о том, что все в природе должно состоять из атомов, оказалась все же правильной. Конечно, следует себе отчетливо представить, что это были чисто умозрительные заключения, игра ума. Макс Планк, а затем Альберт Эйнштейн доказали, что теорию, которая объяснила бы, как заряженные частицы взаимодействуют с электромагнитным полем, можно построить, только если предположить, что электромагнитное поле состоит из квантов, летящих со скоростью света и не имеющих массу; говоря более строго, их энергия покоя должна быть равна нулю.

Этим закончился классический период в теории электромагнитного поля. Учение о тепле превратилось в строгую науку — термодинамику. Учения об электричестве, магнетизме и свете объединились в электродинамику, науку об электромагнитном поле. Началась квантовая эра — физика XX века. Родившись на заре нашего столетия, квантовая механика не только объяснила явления в микромире. Как оказалось, именно квантовым законам подчинены и макроскопические тела, особенно при низких температурах. В свою очередь, квантовая механика, объединившись с теорией Максвелла, дала жизнь новой науке — квантовой электродинамике, квантовой теории электромагнитного поля. Созданная в середине XIX века, теория Максвелла сохранила свою силу после открытия специальной теории относительности и квантовой механики. Более того, уравнения Максвелла и требование их инвариантности в любых инерциальных системах послужили фундаментом теории относительности.

Главное изменение, которое внесла квантовая электродинамика в наши представления об электромагнитном поле, связано с открытием позитрона и процессов рождения пар электрон-позитрон при взаимодействии фотона и, например, ядра. Процесс рождения частиц из вакуума был немыслим в картине мира классической физики — частицы считались неизменяемыми и неуничтожаемыми. Столь же неизменным был и вакуум.

Сейчас представление о вакууме сильно изменилось. В нем все время существует периодически изменяющееся электромагнитное поле, физики говорят о «флуктуациях вакуума». Конечно, в среднем эти поля равны нулю, но квантовая механика разрешает возникать на очень короткое время парам электрон-позитрон, которые тут же исчезают — аннигилируют. Все это связано с тем, что квантовая механика «не возражает» против нарушения закона сохранения энергии, если только это нарушение длится время Δt не больше, чем $\Delta t \sim \hbar/\Delta E$, где ΔE — величина неопределенности энергии. Так, если речь идет о рождении и аннигиляции пары с энергией масштаба 1 МэВ, что соответствует энергии e^-e^+ -пары, то время такого странного события не

должно превышать 10^{-21} с. Таков масштаб времени у событий, о которых мы говорили.

Каким взаимодействиям обязано существование атомов и молекул, твердых и жидких тел, газов? Сейчас мы знаем четыре фундаментальных взаимодействия (т. е. четыре вида сил), регулирующих все «взаимоотношения» в природе — слабые, сильные (ядерные), электромагнитные и гравитационные. Мы выше рассмотрели эволюцию наших знаний об электромагнитных взаимодействиях.

Однако ядерные силы не похожи на электрические, они действуют лишь на очень малых расстояниях, и квант, в результате обмена которым возникает притяжение между нуклонами, имеет ненулевую массу. Это впервые понял в 1935 г. Хидэки Юкава, а открыта эта частица — π -мезон — была в космических лучах Гербертом Андерсоном в 1947 г. Пион не долго удержался на своей «должности». В 60-х гг. XX века выяснилось, что переносчиком ядерных сил являются глюоны. Родилась новая наука — «квантовая хромодинамика», поменявшая в корне представление об элементарности известных частиц. На арену вышли кварки, являющиеся составной частью адронов и получившие название *фундаментальные частицы*.

В корне изменилось наше представление о слабых взаимодействиях. Во-первых, именно в слабых взаимодействиях обнаружено, что может нарушаться закон, казавшийся ранее незыблемым: неразличимость правого от левого; иначе говоря, было обнаружено, что в слабых взаимодействиях нарушается закон сохранения четности. Но наиболее значимым этапом в развитии теории взаимодействий было объединение слабого и электромагнитного взаимодействий в единое — электрослабое взаимодействие, переносчиками которого являются промежуточные W - и Z -бозоны. Мало того, оказалось, что влияние такого обмена можно заметить даже в атомах. Экспериментальное открытие этих частиц знаменовало новую эру в описании взаимодействий в природе. Теория электрослабого взаимодействия продолжает теорию Максвелла в область малых расстояний, или, что то же, в область больших энергий. В новой теории взаимодействуют не только заряженные частицы, но и, например, нейтрино с нейтроном.

В чем красота такого объединения? Возникли неожиданные связи между разнородными явлениями. Так, постоянная, определяющая величину слабого взаимодействия, оказалась связанной с зарядом электрона. Теория объяснила многие явления, казавшиеся ранее загадочными.

Еще далека от завершения, но, можно надеяться, на верном пути теория Великого объединения, которая даст единое объяснение электромагнитным, слабым и сильным взаимодействиям. Согласно предсказаниям этой теории протон — нестабильная частица, время распада протона на позитрон и нейтральный пион

или на нейтрино и положительный пион составляет примерно 10^{30} – 10^{33} лет. Уже поставлен ряд опытов по проверке этого предсказания. Если распад обнаружится, то по крайней мере подтвердится идея Великого объединения — единого описания всех трех фундаментальных взаимодействий.

В последнее время многие теоретики пытаются создать теорию Суперобъединения, которая охватила бы все четыре взаимодействия. Картина только начала возникать. Она еще недостаточно красива и, по-видимому, достаточно далека от истины. И тем не менее уже сейчас ясно, что мы на пути к более глубокому пониманию гармонии, скрытой во Вселенной.

12.3. Симметрии

История естественных наук учит, что по мере их развития все большее число явлений природы удастся объяснить на основе все меньшего числа основополагающих законов, а сами законы природы обусловлены теми или иными симметриями, заложенными в ней. Например, из классической механики известно, что всеобщие законы сохранения энергии, импульса и момента импульса вытекают из однородности и изотропности пространства-времени. В атомной физике закономерности периодической таблицы Менделеева связаны с инвариантностью относительно вращений. Теория относительности полностью зиждется на идее лоренц-инвариантности.

Однако не все симметрии природы оказывается возможным столь легко выявить и наглядно объяснить. Ведь они не обязательно должны быть связаны со свойствами обычного пространства-времени. Осознание этого факта привело к открытию нового класса так называемых внутренних симметрий. Внутренние симметрии обогатили нас такими понятиями, как калибровочная инвариантность, изоспин, странность, «восьмеричный путь» и т. п.

Обнаружение любой новой симметрии природы является важным шагом на пути ее познания и зачастую приводит к далеко идущим практическим последствиям. Мы более подробно обсуждали этот вопрос в гл. 12 раздела 4.

12.4. Квантовый мир

Исходным образом классической механики является материальная точка, которая движется по определенной траектории. Последняя задается начальными условиями и силами, действующими на материальную точку. Открытие атомной структуры вещества, казалось бы, материализовало этот основной образ

классической механики: материальные точки — это атомы, электроны, протоны, словом, те частицы, которые следует считать элементарными при рассмотрении того или иного движения. Исходя из такой концепции, свойства макроскопических тел должны быть поняты как свойства совокупности частиц (материальных точек), взаимодействующих между собой и движущихся по определенным траекториям. Механика материальных точек не может быть построена, если неизвестны силы взаимодействия между ними.

Итак, основным объектом классического механического мировоззрения является материальная точка, частица, о которой можно точно сказать, где она находится в данный момент времени и с какой скоростью она движется. Однако классические представления этим не ограничиваются. Открытие радиоволн, выяснение волновой природы света показали, что материя существует не только в форме частиц вещества (корпускул), но и в виде волн. Привычно думать, что после слова «волна» должно следовать разъяснение, что «волнуется». Когда речь идет об обычных механических колебаниях (например, звуковых волнах в газе), то всегда ясно, что колебательное движение совершают частицы (газа, жидкости, твердого тела). Когда же речь идет об электромагнитных колебаниях, то привычные модельные представления отказывают. Ничто (в смысле частицы) не колеблется. В этом смысле волна — первичный, «несводимый» образ. Электромагнитная волна, точнее, ее простейшая форма — плоская волна определенной частоты — есть элементарная форма существования особого вида материи, именуемого электромагнитным полем. Элементарной формой, т. е. формой, из которой конструируются всевозможные электромагнитные поля, является бесконечно протяженная в пространстве и во времени волна.

Казалось бы, волна и частица — понятия несовместимые, взаимно исключаящие друг друга. Перед нами либо частица — нечто очень маленькое, находящееся в каждый момент времени в определенном месте и движущееся с определенной скоростью, либо волна — нечто распространенное, заполняющее все пространство. Правда с волной также связана некоторая скорость, даже две. Во-первых, это скорость перемещения фазы волны — фазовая скорость $v_{\text{ф}} = \omega/k$, где ω — круговая частота, а k — волновое число, связанное с длиной волны соотношением $k = 2\pi/\lambda$. Фазовая скорость характеризует структуру волны, но не определяет непосредственно скорость переноса энергии волны, которую, во-вторых, характеризует другая скорость — групповая, равная $u_{\text{гр}} = \partial\omega/\partial k$.

Особенно отчетливо различие между частицей и волной проявляется при изучении двух частиц или двух волн. Характерное свойство волн — интерференция — возможность уменьшения

интенсивности при сложении двух (или нескольких) волн. Подобный результат представляется совершенно невозможным для классических корпускул. Если две одинаковые частицы попадают в одну точку, то реакция должна быть удвоенная.

Итак, классическая картина мира строится из двух сущностей: частиц и волн. В какой мере классическая картина изображает истинную природу? Пока мы интересуемся макроскопическими движениями, классическая механика прекрасно описывает результаты опытов. Но когда мы входим в мир атомных частиц (не только принадлежащих атому, а атомных размеров), благополучие оказывается иллюзорным. Само существование стабильных атомов и молекул нельзя понять, оставаясь на позициях классической механики. Речь идет не о количественном несогласии, а о принципиальной невозможности объяснить самые фундаментальные факты. Если бы была справедлива классическая механика в микромире, то электрон в атоме потерял бы всю свою энергию, излучая электромагнитные волны, за 10^{-10} с. Именно для того, чтобы ликвидировать это противоречие, и была создана квантовая механика, основанная на совершенно новых представлениях.

При описании микромира приходится отказаться от наиболее наглядного представления классической механики — понятия траектории частицы. Существование принципа неопределенностей означает, что атомная частица по своей природе требует для описания своего поведения статистического (вероятностного) подхода. На первый взгляд кажется, что соотношение неопределенностей означает предел человеческих возможностей: мы не можем точнее узнать одновременно импульс и координату частицы. Но это неправильно — просто частица не имеет одновременно определенного значения и импульса и координаты.

Вдумываясь в соотношение неопределенностей, можно прийти к выводу, что оно имеет волновое происхождение. Действительно, соотношение такого типа имеет место в волновой оптике. Противоречие между волной и частицей (точнее, альтернативность понятий «волна» и «частица»: либо волна, либо частица!) разрушилось с двух сторон. И со стороны частиц — они приобрели волновые свойства, и со стороны волн — они приобрели корпускулярные свойства. Подверглись ревизии основные понятия, из которых классическая механика строила мир, — частицы и волны, из них родилась новая концепция — корпускулярно-волновой дуализм.

Волновые свойства электронов были впервые экспериментально обнаружены в 20-х гг. XX века Лестером Джермером и Клинтон Дэйвиссоном и независимо Томсоном. Наблюдать дифракцию нейтронов на кристаллических структурах стало возможным в 50-х гг. XX века, когда были построены ядерные реакторы. В 90-х гг. была продемонстрирована дифракция бо-

лее массивных, практически макроскопических частиц — фуллеренов, представляющих собой молекулу, составленную из 60 атомов углерода. В последнее десятилетие XX века произошло еще одно событие — экспериментально было показано, что соотношение неопределенностей есть прямое следствие принципа дополнительности, выдвинутого Нильсом Бором. Проводились опыты по дифракции пучков тяжелых атомов на дифракционной решетке. При определении положения атома в пространстве за щелями при помощи света дифракционная картина исчезала, хотя изменение импульса атомов было намного меньше, чем условие соотношения неопределенностей $\Delta p \sim \hbar / \Delta x$. Тем самым было экспериментально показано, что любое измерение координаты частицы приводит к подавлению ее волновых свойств и, наоборот, именно это утверждает принцип дополнительности — невозможно увидеть одновременно проявление как корпускулярных, так и волновых свойств частиц.

Успехи квантовой механики — науки XX века — поразительны. На ее основе не только удалось объяснить закономерности в микромире, но и показать, что даже поведение макросистем во многом подчиняется квантовым законам. Законы, управляющие электронами в металлах и полупроводниках, являются принципиально квантовыми законами.

В классической механике задание начальных условий и сил, действующих между частицами, гарантирует возможность точного расчета эволюции системы. В квантовой механике знание начального состояния тоже позволяет однозначно проследить эволюцию состояния системы. Но состояние системы описывается совершенно в других терминах. Из-за соотношения неопределенностей или, что то же самое, из-за волновых свойств частиц, состояние системы нельзя описать с той степенью подробности, которая принята в классической механике. Максимальная подробность описания квантовомеханической системы — это задание волновой функции. Зная ее, можно сделать вывод о результатах физического эксперимента, однако выводы формулируются в вероятностных терминах. Мы не можем сказать, что нечто произойдет, а можем только сказать, какова вероятность этого события. Это означает, что проверка квантовых законов возможна только при многократном осуществлении эксперимента, что на практике всегда и происходит.

Сказанное не означает, что квантовая механика не делает никаких однозначных предсказаний. Например, электрон в атоме имеет строго определенную энергию, и, скажем, сколько ни измерять энергию ионизации атома, мы всегда будем получать однозначный результат. Но если мы захотим измерить координату или импульс электрона в атоме, то будем получать различные результаты, вероятность которых определяется волновой функцией.

Знание сил, действующих между частицами, позволяет перейти к изучению их движения. Для этого служат уравнения Ньютона. Записав их, задав начальные условия, мы можем — во всяком случае в принципе — определять положение частиц в любой последующий момент времени. Движение атомных частиц полностью описывается уравнением Шредингера: зная волновую функцию в начальный момент времени, мы можем определить, какова вероятность того или иного состояния в последующие моменты времени. Квантовая механика сегодня пронизывает всю физику. Она объясняет структуру и свойства твердых тел, излучение и поглощение света атомами, сверхтекучесть гелия и сверхпроводимость металлов.

12.5. Квазичастицы

Конденсированное вещество состоит из молекул, атомов, ионов, электронов. Молекулы состоят из атомов или ионов, атомы — из электронов и ядер, ядра — из протонов и нейтронов. Эта простая схема не отменяется последними открытиями в физике элементарных частиц. Основными строительными «кирпичиками» вещества остаются протоны, нейтроны и электроны. Остальные частицы рождаются и гибнут в ядерных реакциях. Частицы обладают собственными моментами импульса и магнитными моментами. Если заряженная частица движется с моментом импульса $L \neq 0$, то она порождает магнитный момент. Все частицы имеют своих «антиподов» — античастицы, главное свойство которых в том, что они при встрече могут аннигилировать. Частица и античастица, столкнувшись, исчезают, рождая кванты света либо другие частицы и античастицы. Частицы бывают бозонами, а бывают фермионами (в зависимости от того, целый или полуцелый их спин), это определяет их статистику. Принципиальным моментом является и то, что фермионы подчиняются принципу Паули, и этот факт является основой таблицы Менделеева, он определяет все свойства электронов в металле. В отличие от фермионов, любое количество бозонов может находиться в одном и том же квантовом состоянии, и это свойство проявляется, например, в излучении света, лежит в основе квантовых генераторов — лазеров.

Одним из основных результатов квантового подхода к исследованию свойств кристаллов явилась концепция квазичастиц. Оказалось, что энергию возбужденного состояния кристалла (правда, вблизи основного состояния) можно представить в виде суммы:

энергия возбужденного состояния = энергия основного состояния + сумма энергий элементарных возбуждений,

а каждое элементарное возбуждение (всего кристалла!) похоже по своим свойствам на квантовую частицу. Поэтому элементарное возбуждение кристалла называют квазичастицей, а совокупность элементарных возбуждений называют газом квазичастиц. Формула, отмеченная выше курсивом, приобретает вид:

$$\text{энергия возбужденного состояния} = \text{энергия основного состояния} + \text{энергия газа квазичастиц}.$$

Первая из формул не совсем точна: она не учитывает взаимодействия между элементарными возбуждениями. Вторая — оставляет возможность считать газ квазичастиц *почти* идеальным, т. е. как-то учитывать взаимодействие между квазичастицами. Как и настоящие частицы, квазичастицы бывают фермионами и бозонами.

Величины, описывающие макроскопические свойства твердых тел, выражаются в терминах, характеризующих отдельные квазичастицы: их скорость, длину свободного пробега и т. п. В то время как функциональные зависимости энергии от импульса для всех свободных частиц одинаковы и в нерелятивистском случае равны $E = p^2/(2m)$, у квазичастиц они сложны и многообразны.

Сформулируем основные характерные черты твердого тела как физического объекта, состоящего из огромного числа частиц, движение которых подчиняется законам квантовой механики.

1. Атомы, молекулы, ионы — структурные единицы твердых тел. Это означает, что энергия взаимодействия мала по сравнению с энергией, которую надо затратить на разрушение самой структурной частицы: молекулу разложить на атомы или ионы, от атома или иона оторвать электрон. В то же время энергия взаимодействия между частицами не мала по сравнению с энергией их теплового движения. Твердое тело — система сильно взаимодействующих частиц. Поэтому и представляет принципиальный интерес возможность введения квазичастиц, т. е. сведение задачи о системе сильно взаимодействующих частиц к задаче о системе слабо взаимодействующих квазичастиц.

2. Согласно классическим законам средняя энергия теплового движения частицы порядка $k_B T$, а внутренняя энергия тела порядка $Nk_B T$, где N — число частиц в теле. Однако с понижением температуры внутренняя энергия твердого тела стремится к нулю быстрее, чем по линейному закону. Этот факт объясняется дискретным квантовым характером энергетического спектра твердых тел.

3. В реальных кристаллах частицы располагаются не всегда так, как им «положено» из соображений минимальности энергии. Неправильное расположение атома или группы атомов (атом в междоузлии, вакансия, дислокация, граница между отдельными кристаллами — все, что называют обобщенным понятием

«дефект кристаллической решетки») увеличивает энергию кристалла. В принципе атомы, составляющие данный дефектный кристалл, могли бы перестроиться и создать энергетически более выгодную конфигурацию. Но для этого атомам пришлось бы преодолеть большие, по сравнению с $k_B T$, потенциальные барьеры. Поэтому дефектные кристаллы существуют, и только специально принятые меры позволяют создать бездефектные или почти бездефектные кристаллы.

4. В любом твердом теле много разных частиц, по-разному взаимодействующих друг с другом и с другими частицами. Поэтому оказывается, что в твердом теле имеется и газ (квазичастиц), и жидкость (электроны металла, омывающие ионный остов кристаллической решетки). А электроны и дырки полупроводника под воздействием высокочастотного поля ведут себя подобно электрон-позитронной плазме.

5. Движения разных атомных частиц в твердом теле столь различны, что часто можно «не замечать» одни, изучая другие. Например, скорость движения ионов в твердом теле столь мала по сравнению со скоростью электронов, что существует специальный метод расчета (адиабатическое приближение), при котором, рассматривая движение электронов, ионы считают неподвижными, а движение ионов определяют, используя характеристики электронов, усредненные по их быстрому движению. Мерой точности адиабатического приближения служит квадратный корень из отношения масс электрона и иона. Величина $\sqrt{m/M}$, определяющая точность такой модели, достаточно мала, и поэтому модель во многом правильно передает картину движения ионов и электронов.

Весь окружающий нас мир состоит из трех элементарных частиц: электронов, протонов и нейтронов. Все многообразие мира связано с многообразием конструкций, из них возникающих. Типов квазичастиц неизмеримо больше, так как неизмеримо разнообразны движения атомных частиц в твердых телах. Многообразие типов квазичастиц часто заслоняет тот факт, что квазичастицы, как и обычные частицы, могут быть элементами конструкции — строительным материалом для более сложных образований. Электроны проводимости могут колебаться. По электронной жидкости пробегают волны, в данном случае это тоже квазичастицы — плазмоны.

Хотя все электроны обладают одинаковым зарядом и потому отталкиваются друг от друга, в ряде металлов им удается создать нечто вроде молекулы — электронную пару. Осознание этого обстоятельства позволило объяснить сверхпроводимость. Характерная черта сверхпроводящего тока — строгая согласованность в движении электронных пар, обусловленная их взаимо-

действием через фононы. Это движение не затухает, что является удивительным следствием квантовых законов.

Есть явления, за которое «ответственны» все квазичастицы. Например, тепло переносят и фононы, и электроны, и магноны, а вот электрический заряд — только электроны и дырки; за температурную зависимость магнитного момента ответственны магноны — кванты колебаний атомных спинов и т. д. В подавляющем числе случаев свойства твердого тела, жидкости, плазмы — систем сильно взаимодействующих частиц — могут быть описаны как свойства газов — частиц или квазичастиц.

12.6. Эволюция Вселенной и происхождение элементов

Распространенность элементов в природе тесно связана с космологией — наукой об эволюции Вселенной, ибо по современным воззрениям, правильность которых подтверждается большим числом данных, химические элементы образовались на ранней стадии развития Вселенной в период нуклеосинтеза. Современные космологические теории базируются на трех фундаментальных фактах:

1. Изотропности распределения материи в больших масштабах.
2. Систематическом смещении спектральных линий в красную область спектра.
3. Реликтовом излучении.

Первый факт вытекает из систематики звезд. Создается впечатление, что «первичная материя» делилась на части, все более мелкие. Число галактик оценивается в настоящее время значением порядка 3–4 миллиардов, что приводит к массе наблюдаемой части Вселенной порядка 10^{54} – 10^{55} г при средней плотности 10^{-30} г/см³.

Второй факт был выражен в 1929 г. в законе Хаббла: красное смещение излучения, испускаемого галактиками, пропорционально удаленности этих галактик. Если объяснить такое смещение эффектом Доплера, то это приводит к картине расширяющейся Вселенной, в которой галактики «разлетаются». Наблюдение Эдвина Хаббла (1889–1953) подтвердили основное предсказание теоретических работ А.А. Фридмана (1888–1925), сделанное им в 1922 г. Им было установлено, что однородная Вселенная не может быть статической, она всегда находится либо в состоянии расширения, либо сжатия.

Результаты Хаббла на первый взгляд кажутся странными, ибо имеется выделенная точка — наша Земля, — относительно которой все галактики разбегаются. Покажем, что эта выделенность Земли, как и направления движения относительно нее, ка-

жущиеся. Пусть относительно неподвижной точки O произвольная точка B движется по радиусу со скоростью $\mathbf{u}_B$ (рис. 12.1). Перейдем в систему координат, в которой B покоится. Для любой другой точки C ее радиус-вектор и скорость относительно точки B (будем обозначать их штрихами) равны

$$\mathbf{r}'_C = \mathbf{r}_C - \mathbf{r}_B; \quad \mathbf{u}'_C = \mathbf{u}_C - \mathbf{u}_B.$$

С учетом закона Хаббла

$$\mathbf{u} = H\mathbf{r},$$

где H — постоянная Хаббла, получим

$$\mathbf{u}' = \mathbf{u}_C - \mathbf{u}_B = H(\mathbf{r}_C - \mathbf{r}_B) = H\mathbf{r}'.$$

Таким образом, в какой бы точке Вселенной мы ни находились, закон Хаббла будет одним и тем же — закон движения с точки зрения наблюдателя, находящегося в точке B и движущегося вместе с ней, ничем не отличается от закона движения для наблюдателя в центре, в точке O , т. е. точка B полностью эквивалентна любой другой точке.

Если предположить, что физические законы, которые нам известны в настоящее время, были справедливы на всех этапах эволюции Вселенной, то теория расширяющейся Вселенной приводит при мысленном движении в направлении, обратном течению времени, к «началу», отстоящему от нас по времени примерно на 10^{10} лет, локализованному в особой «точке» пространства и носившему характер взрыва. В самом деле, если исходить из современной плотности вещества и излучения и двигаться мысленно против течения времени примерно 10^{10} лет, то мы приходим к столь внушительной концентрации энергии, что это наводит на мысль о внезапном «Большом взрыве».

Обращая свой взор на ранние стадии развития Вселенной, ученые поступают фактически как историки, воссоздавая шаг за шагом то, что реализовала природа. Вещество не было создано раз и навсегда непосредственно в момент Большого взрыва. Первыми возникли элементарные частицы: нейтроны, электроны и протоны; затем, через несколько минут после Большого взрыва, нейтроны распались, частично породив ядра водорода и гелия. Атомарные водород и гелий образовались только через миллион лет, когда температура упала до 3000 К.

Флуктуации плотности в расширяющемся огненном шаре из водорода и гелия постепенно приводили к развитию неустойчивости, в результате чего вещество разбивалось на куски, сжималось под действием гравитационных сил и так начиналось формирование звезд и галактик. По мере гравитационного сжа-

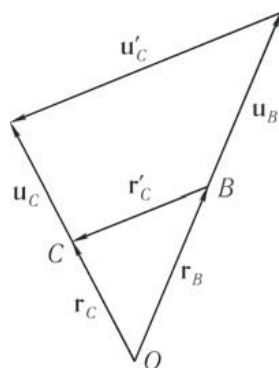


Рис. 12.1

тия вещество становилось все более плотным и разогревалось. В звезде начинают идти реакции термоядерного синтеза, которые ученые сейчас пытаются воспроизвести в земных условиях. Все это время в звезде сохраняется механическое равновесие между гравитационными силами, старающимися сжать вещество, и давлением излучения, которое противостоит этому сжатию. По мере выгорания водорода выделяющейся ядерной энергии оказывается недостаточно, чтобы компенсировать потери на излучение фотонов и нейтрино. Механическое равновесие нарушается, и звезда испытывает новое гравитационное сжатие, плотность вещества увеличивается и становятся возможными реакции слияния ядер гелия с образованием бериллия, углерода, кислорода и т. д.

Реакции синтеза легких элементов энергетически выгодны, и этот процесс доходит до образования элементов группы железа, где возникает новая ситуация. У элементов группы железа энергия связи на нуклон максимальна. Это означает, что элементы группы железа не могут служить ядерным топливом, и горение должно прекратиться, как только образуется железо. Именно этим обусловлен тот факт, что среди элементов с массовым числом больше 30 железо наиболее распространено в природе.

Итак, нуклеосинтез элементов от гелия до железа обязан процессам слияния в молодых звездах. Более тяжелые элементы родились много позже, когда возраст Вселенной стал равен примерно миллиарду лет, и их образование связано с поглощением нейтронов ядрами образовавшихся в результате нуклеосинтеза элементов и последующим β -распадом, который приводит к увеличению заряда ядра. Самые тяжелые элементы тоже неустойчивы: их распад энергетически выгоден.

Эволюция некоторых звезд после окончания периода нуклеосинтеза происходит следующим образом. Звезды с массой, более чем в два раза превышающей массу Солнца, в процессе сжатия, наступающего после выгорания «ядерного горючего» внутри звезды, могут потерять устойчивость — внутреннее давление не в состоянии противоборствовать гравитационному сжатию. Когда силы тяготения значительно превысят силы внутреннего давления, сжатие ускорится. Это приведет к резкому повышению температуры и взрыву центральной области звезды, содержащей много нейтронов. Разбрасывание сильно нагретого вещества центральной области звезды значительно увеличит температуру внешних областей звезды. Последние отстают в эволюционном развитии звезды и содержат неизрасходованное ядерное горючее, так как до момента взрыва температура их сравнительно мала. При быстром нагревании внешних областей (из-за взрыва внутренних) увеличивается скорость ядерных реакций. Энергия, выделяемая при этих реакциях, еще более усиливает эффект взрыва центральных областей.

Одновременно с мощным выделением энергии в звезде перестраиваются ядра путем захвата большого числа быстрых нейтронов, вылетающих из центральных областей. При захвате нейтронов образуются тяжелые элементы вплоть до тория и урана. Предположение об образовании элементов в звездах ставит сразу же вопрос о механизме выброса вещества недр звезды в космическое пространство. В настоящее время известен только один способ, за счет которого вещество недр звезды может попасть в космическое пространство — взрыв сверхновых звезд. Расширение оболочки звезды при ее нагревании, обусловленном взрывом центральной части звезды, происходит столь быстро, что гравитационное притяжение не может задержать этот процесс, и она рассеивается в пространстве. Яркие кратковременные вспышки звезд, связанные, по-видимому, с указанным выше процессом, многократно наблюдались астрономами. Несмотря на малую вероятность этого события (1 раз в 50–100 лет в целой галактике), столь редко вспыхивающие сверхновые звезды могут обеспечить наблюдаемую распространенность тяжелых элементов. Подтверждают эту гипотезу и анализы содержания различных химических элементов в падающих на Землю метеоритах — в них обнаружены изотопы, которые могли родиться только в недрах звезд.

12.7. Вещество в экстремальных состояниях

Свойства вещества в состояниях с необычно высокой концентрацией энергии (такие состояния и соответствующие им внешние условия мы и будем называть экстремальными) всегда представляли значительный интерес в ряде разделов физики и смежных наук — астрофизики, геофизики, некоторых прикладных дисциплин. К числу экстремальных внешних условий относятся прежде всего высокие давления и магнитные поля, высокие и очень низкие температуры.

Возникновение экстремальных состояний в естественных условиях связано главным образом с действием сил тяготения. Эти силы, имеющие неэкранированный дальнодействующий характер, сжимают вещество и, как следствие, разогревают его (непосредственно или в результате повышения вероятности ядерных процессов, идущих с выделением энергии). Поэтому характерные примеры экстремальных состояний следует искать в недрах Земли, в небесных телах во Вселенной, на ранних стадиях эволюции самой Вселенной.

Рассмотрим, каковы типичные параметры экстремальных состояний в природе. В центре Земли давление достигает около 4000 атм, плотность — $10\text{--}20\text{ г/см}^3$, температура около 5000 К ($\sim 0,5\text{ эВ}$). Однако в центре Солнца мы уже имеем дело с дав-

лением около 10^8 атм, плотностью ~ 100 г/см³, температурой около 10^3 эВ. Давления, доходящие до 10^{19} атм, и плотность до 10^9 г/см³ реализуются в остывающих звездах — белых карликах. Рекордные экстремальные условия, по-видимому, достигаются в пульсарах, в сердцевине которых давление должно достигать 10^{21} атм при плотности $\sim 10^{11}$ г/см³ и температуре $\sim 10^4$ эВ, а в мантии — соответственно 10^{25} атм, 10^{14} г/см³ и 10^4 эВ. Для сравнения укажем, что плотность ядерной материи составляет $3 \cdot 10^{14}$ г/см³.

Что же достигнуто сейчас в лабораторных условиях? Статический метод получения высоких давлений, основанный на применении специальных механических устройств, дает возможность получать давления не более 1 000 атм. Одновременно со сжатием может быть осуществлено нагревание до температуры порядка 0,1 эВ. Динамические методы, основанные на использовании мощных ударных волн взрыва, дают возможность доходить до давлений в несколько тысяч атмосфер, температура при этом достигает величины 1–10 эВ.

Методы, которые можно использовать для получения высоких температур, более разнообразны: это мощный разряд в плазме, резонансный разогрев электромагнитным полем, инжекция в плазму предварительно ускоренных сгустков, разогрев с помощью лазеров и др. Диапазон достижимых температур превышает 10^4 эВ (10^8 К).

Теперь обратимся к вопросу о том, что происходит с веществом по мере повышения давления и температуры. При относительно низких давлениях и температурах вещество продолжает проявлять то исключительное многообразие своих форм, которое присуще ему в холодном состоянии. Соответственно, характеристики вещества остаются весьма резкими и немонотонными функциями его состава. Однако с ростом давления и температуры вещество приобретает все более универсальную структуру, а его характеристики становятся все более гладкими функциями состава вещества. Эта явно выраженная тенденция связана с тем, что, благодаря увеличению внутренней энергии вещества, становится возможным определенное упорядочение и «упрощение» его структуры. Молекулы или молекулярные комплексы с ростом давления или температуры разрушаются и вещество переходит в чисто атомарное состояние. Электронные оболочки атомов перестраиваются, приобретая все более регулярное заполнение уровней. Одновременно происходит отрыв наружных электронов, определяющих химическую индивидуальность вещества. Наконец, если в процессе сжатия и нагревания вещество остается в твердом состоянии, то упорядочивается и его кристаллическая решетка. Проходя через серию структурных превращений, она

становится все более плотно упакованной и приобретает в конечном счете единую для всех веществ объемно-центрированную кубическую структуру.

Такая «универсализация» свойств вещества возникает, когда прирост его энергии в результате сжатия или нагревания становится больше характерных энергий упомянутых выше перестроек. По порядку величины эти энергии, в расчете на одну частицу, не превышают энергии наружных электронов атома $e^2/a_0 \sim 10 \text{ эВ}$, где $a_0 = \hbar^2/(me^2)$ — боровский радиус электрона; соответствующая плотность энергии порядка $e^2/a_0^4 \sim 10^{14} \text{ эрг/см}^3$. Поэтому нижняя граница области универсального состояния вещества соответствует температуре порядка 10 эВ и давлению порядка 10^5 атм .

Таким образом, реализуемые в лабораторном эксперименте условия в целом еще недостаточно экстремальны для перехода вещества в универсальное состояние, и наши представления о свойствах вещества в экстремальной области основываются главным образом на теоретических соображениях, которые пока что могут быть подтверждены экспериментально лишь в незначительной степени.

Что же происходит с электронами вещества по мере повышения давления и температуры? Пока вещество находится в обычной электронно-ядерной форме, многие из его свойств определяются в основном электронами — наиболее легкими структурными единицами вещества. Когда мы переходим через границу универсального состояния вещества, наружные электроны его атомов оказываются полностью обобществленными. Любое вещество, остающееся при таком переходе в твердом состоянии, обладает металлическими свойствами. На языке зонной теории «металлизация» вещества связана с уширением энергетических зон, в результате чего уровень Ферми электронов в конце концов неизбежно попадает внутрь разрешенной зоны. Если же вещество находится в газообразно-жидком состоянии, то оно при повышении давления и температуры переходит в плазменное состояние.

Обобществляются вначале только наружные электроны, а остальные продолжают оставаться в связанном состоянии (это, конечно, относится к электронам атомов с не слишком малым значением Z). По мере увеличения давления и температуры все большая часть электронов начинает терять связь с ядром. Наиболее сильно связанные с ядром ближайшие к нему электроны имеют энергию связи порядка $Z^2 e^2/a_0$, а объем, в котором они локализованы, порядка $Z^{-3} a_0^3$. Эти электроны коллективизируются при температуре порядка $Z^2 \cdot 10 \text{ эВ}$ или давлении порядка $Z^2 \cdot 10^2 \text{ Мбар}$. В результате вещество превращается либо в пол-

ностью ионизованную электронно-ядерную плазму, либо в идеальный металл, решетка которого построена из «голых» ядер.

Что можно сказать о состоянии электронов в известных нам объектах? Электроны в центральной части Солнца образуют нерелятивистский электронный газ, который можно считать классическим, хотя и не очень далеким от вырождения. Атомы водорода, составляющие преобладающую компоненту вещества Солнца, полностью ионизованы, а атомы более тяжелых элементов могут сохранять еще некоторую долю электронов. В центральной части белых карликов электронный газ идеален и вырожден, заметную роль играют релятивистские эффекты. Вещество в этих условиях состоит из электронов и «голых» ядер. То же относится и к веществу в сердцевине пульсаров, где электронный газ может считаться ультрарелятивистским.

Теперь обратимся к состоянию ядерной компоненты вещества. От состояния ядерной подсистемы зависят ответы на два важных вопроса — об агрегатном состоянии вещества и о характере протекания ядерных процессов. При высоких температурах, когда тепловая энергия велика по сравнению с кулоновской, вещество представляет собой плазму, близкую по своим свойствам к идеальному газу. По мере уменьшения температуры или роста давления (последнее ведет к уменьшению среднего расстояния между ядрами) роль кулоновского взаимодействия между ядрами возрастает (это, конечно, зависит и от концентрации вещества). По этой причине энергетически выгодным оказывается упорядочение ядерной подсистемы — переход вещества в кристаллическое состояние, в которое переходит практически любое вещество при низких температурах.

Когда температура или давление становятся достаточно большими, в веществах в заметных масштабах начинают происходить экзотермические (идущие с выделением тепла) ядерные превращения, которые мы рассматривали выше, обсуждая вопрос о происхождении элементов. Важность этих процессов, не говоря уже о термоядерном синтезе в земных условиях, определяется тем, что они служат основным источником энергии звезд (в том числе Солнца), представляют собой существенный фактор эволюции небесных тел и, наконец, формируют химический состав вещества во Вселенной. Характерными примерами экзотермических реакций могут служить превращения



Хотя рассматриваемые реакции и идут с выделением энергии, для их протекания с заметной скоростью необходимо, чтобы внешние условия были в достаточной степени экстремальными. Это нужно для преодоления кулоновского барьера, препятствующего сближению ядер-реагентов. При нагревании вещества про-

нищаемость барьера растет в результате увеличения относительной энергии реагентов, при сжатии — в результате искажения (сужения) самого барьера.

Хотя рассматриваемые реакции и не имеют порога в точном смысле этого слова, заметный выход реакции возникает лишь при достаточно высоких плотностях или температурах. Для водородной реакции это $T \sim 10^2\text{--}10^3$ эВ или $\rho \sim 10^4\text{--}10^5$ г/см³, для гелиевой реакции температура повышается до 10 эВ.

При достаточно высоких температурах и давлениях должны возникать и новые формы вещества. Так, например, при высоких температурах появляется равновесное тепловое излучение как отдельная компонента вещества, вносящая заметный вклад в его энергию, давление и т. п. Возможны также рождение электронно-позитронных пар и возникновение позитронного компонента вещества. При более высоких энергиях возможно рождение мюонных, барионных и других пар.

Важнейшим типом превращения является и нейтронизация вещества, т. е. захват ядром электрона с превращением внутриядерного протона в нейтрон. Поскольку исходное ядро считается стабильным, а возникающее нейтронно-избыточное ядро имеет более высокую энергию, процесс нейтронизации имеет порог

$$\Delta M c^2 = ({}_{Z-1}^A M - {}_Z^A M) c^2.$$

Необходимая для преодоления порога энергия черпается из гравитационного источника: силы тяготения сжимают звезду, увеличивают энергию Ферми электронов и «разгоняют» их до нужной энергии. Как сейчас предполагают, нейтронными звездами являются пульсары.

12.8. На пути к сильным магнитным полям

Электромагнит появился лишь в XIX в. Было обнаружено, что железный сердечник увеличивает магнитное поле, создаваемое текущим по проводам током, и что таким образом можно генерировать магнитное поле примерно до 1 Тл. Это был первый успех в создании сильных магнитных полей.

Следующий шаг был сделан в конце XIX в. шотландским физиком Джеймсом Эвингом, который предложил конические полюсные наконечники для концентрации магнитного поля. Максимальное поле выросло примерно до 3,5 Тл — значения, при котором наступает насыщение ферромагнитного металлического железа. Это было важное открытие, однако оно показало, что железный сердечник становится бесполезным, когда хотят получить все более сильные поля. Пришлось вернуться к обычным катушкам, когда между электрическим током и создаваемым им магнитным полем существует линейная зависимость.

В XX в. пионерские исследования в области получения сильных магнитных полей принадлежат П.Л. Капице. Работая в Англии у Э. Резерфорда, он создал магнит с максимальным полем до 50 Тл. Спиральная катушка этого магнита преобразовывала запасенную в роторе электрогенератора механическую энергию в магнитную. Это был первый успех в получении сильных импульсных магнитных полей. К 1930 г. с помощью этого магнита было проведено много работ по исследованию поведения различных веществ в сильных магнитных полях. Был обнаружен, например, переход висмута из полуметаллического в металлическое состояние, который и поныне вызывает большой интерес.

В первой половине XX в. чемпионом гонки за получение сильных постоянных полей стал Ф. Биттер из США, который в 1930–40 гг. построил серию так называемых биттеровских магнитов. Главная идея биттеровского магнита состоит в том, что огромное количество выделяющегося в катушке джоулева тепла отводится обильным потоком чистой воды, протекающим непосредственно через многочисленные каналы в катушке. В канале катушки диаметром около 5 см напряженность магнитного поля достигала 20 Тл. Для ее получения требовалась электрическая мощность в несколько мегаватт, а охлаждающая вода для вторичного контура теплообменника бралась из протекающей поблизости реки.

После 1960 г. во всем мире получили распространение сверхпроводящие магниты. Конечно, их главное достоинство — отсутствие электрического сопротивления и, как следствие, выделения джоулева тепла. В наши дни биттеровскую катушку используют в гибридных магнитах, состоящих из наружного сверхпроводящего магнита и внутренней биттеровской катушки. Они генерируют соответственно поля порядка 10 и 20 Тл. Максимальное суммарное поле в гибридных магнитах достигает сейчас 50 Тл.

Сверхпроводящий магнит очень полезен, но существует верхний предел создаваемого им поля. При магнитном поле выше критического сверхпроводимость разрушается, и этим определяются предельные характеристики сверхпроводящего магнита. Максимально достижимые с помощью сверхпроводящих магнитов поля в настоящее время лежат в окрестности 20 Тл, но, возможно, с помощью обмоток из высокотемпературных оксидных сверхпроводников их можно будет довести примерно до 50 Тл.

Одновременно во второй половине XX в. развивалась и другая ветвь в создании магнитных полей — это получение сильных импульсных полей, как продолжение работ Капицы в этой области. Казалось бы, поскольку магнитное поле пропорционально электрическому току через катушку, сильное поле можно достичь, пропуская достаточно сильный ток. Однако при этом возникают две основные трудности: джоулево тепло и электро-

магнитные силы, создаваемые сильным электрическим током. Первую трудность обычно обходят, используя импульсный режим, но вот действие электромагнитных сил на катушку магнита является неизбежным. Когда по катушке течет электрический ток, то результирующая сила стремится сдвинуть ее по оси и, соответственно, разорвать по радиусу. Величина этой силы пропорциональна квадрату напряженности поля и при 100 Тл давление примерно равно 400 кг/мм^2 . Выполненная из стали или укрепленная стальным каркасом катушка не в состоянии сопротивляться ей, поскольку предел прочности стали порядка 100 кг/мм. Тем не менее, применение современных очень прочных материалов и оптимизация геометрии катушек позволили достигнуть рубежа в 100 Тл. К настоящему времени рекордом импульсных магнитных полей является поле в 107 Тл.

После второй мировой войны возникла новая концепция получения сильных магнитных полей, а ее практическая разработка началась в 50-е годы. Ключевым здесь является понятие «сжатие потока», под которым подразумевается, что магнитный поток быстро сжимается либо с помощью химического взрыва (взрыва порохового заряда), либо электромагнитными методами. Практически это реализуется следующим образом: внутри тонкостенного металлического цилиндра, называемого лайнером, создается магнитное поле, а затем лайнер быстро сжимается равномерно по диаметру, при этом магнитный поток внутри лайнера сохраняется, а магнитное поле возрастает. Такие устройства получили название *взрывомагнитные генераторы* (ВМГ).

Первым в СССР выдвинул идею магнитной кумуляции А.Д. Сахаров в 1951 г. В 1965 г. в СССР было получено рекордное значение импульсного магнитного поля — 25 МГс (2500 Тл). Независимо аналогичные разработки, были сделаны в США. Сейчас ВМГ дают возможность получать величины удельной мощности и энергии соответственно 1 ТВт/м^3 и 10 МДж/м^3 , разрабатываются проекты на гигаджоулевый уровень магнитной энергии и максимальной мощности 10–100 ТВт. В настоящее время при длительности импульса порядка нескольких микросекунд методом сжатия магнитного потока создаются магнитные поля величиной до 550 Тл. Коэффициент сжатия поля (отношение B/B_0) достигает ~ 90 .

Идея другого метода — метода плазменного фокуса — состоит в том, что в вакууме можно создать сильное магнитное поле с помощью сильноточной плазменной петли вокруг главного мощного пучка плазмы. Ожидаемые поля превышают 1000 Тл при длительности их существования порядка нескольких наносекунд. В настоящее время, однако, эта цель еще далека от реализации, и метод считается одним из возможных путей развития этой области.

Вещество, подвергающееся воздействию столь сильных магнитных полей, проявляет многие, не наблюдаемые в «обычных» условиях свойства. Так, например, жидкий кислород представляет собой жидкость голубого цвета. Было обнаружено, что в сильном магнитном поле голубой цвет пропадает и жидкость становится прозрачной. Явление обесцвечивания кислорода нашло изящное объяснение: голубой цвет обусловлен поглощением красного света бимолекулами с нулевым суммарным спином. Однако в сильном поле все спины выстраиваются параллельно, поглощение становится невозможным, и жидкость становится прозрачной. В настоящее время это единственный известный случай вызванного полем изменения цвета конденсированного вещества.

Другой пример проявления необычных свойств веществ в сильном магнитном поле — его влияние на органические и биологические молекулы. Если вещество находится не в сверхпроводящем состоянии, то диамагнетизм молекулы обычно мал и интересных физических и химических явлений здесь не наблюдается. Однако в сильных магнитных полях диамагнитной энергией пренебрегать уже нельзя.

Рассмотрим поведение молекулы бензола в магнитном поле. В этом случае она приобретает наведенный полем диамагнитный момент, поскольку в бензольном кольце течет ток диамагнитного экранирования. Величина этого момента максимальна, когда поле перпендикулярно плоскости кольца, следовательно, и энергия поля максимальна. Когда же поле параллельно плоскости кольца, то его энергия минимальна. Когда диамагнитно анизотропные молекулы взаимодействуют между собой и ориентируют свои оси анизотропии в определенном направлении, суммарная анизотропия растет с ростом числа молекул. Некоторые примеры этого дают белки. В частности такие эксперименты были проведены с органическими макромолекулами фибрина, ответственного за свертывание крови и образование сгустка при заживлении ран. В этих молекулах диамагнитное упорядочение наблюдается уже при поле 1–2 Тл, а это означает, что макромолекула состоит из более чем 10^7 атомов. Из обнаруженного упорядочения следует, что влияние магнитного поля на человеческий организм может быть вполне заметным и в не очень сильных полях. Этот результат является одним из первых убедительных доказательств влияния магнитного поля на человека, которым занимается специальная наука — магнитобиология.

В последние два десятилетия прогресс в создании сильных магнитных полей был линейным в логарифмическом масштабе: к концу XVIII в. максимальное поле составляло 10 Тл, к концу XIX в. — 1 Тл, а в конце XX в. оно стало близко к 100 Тл. Поэтому, если быть оптимистом, можно ожидать, что к концу

XXI в. оно достигнет 10^4 Тл. Если это произойдет, то техника сильных магнитных полей откроет новый удивительный мир, поскольку эти поля близки к пределу так называемой «химической катастрофы», когда радиус орбиты внешнего электрона атома в магнитном поле становится порядка боровского радиуса.

12.9. Вблизи абсолютного нуля

Изучение свойств вещества при температурах, близких к абсолютному нулю, началось с 1908 г. Тогда в лаборатории Камерлинг-Оннеса в Лейдене (Голландия) впервые был получен жидкий гелий, температура конденсации которого при обычном давлении составляет всего лишь 4,2 К. Последующее развитие исследований в области низких температур показало, сколь разнообразны физические явления вблизи абсолютного нуля, которые могут быть объяснены только на основе квантовой механики представлений. При низких температурах хаотическое тепловое движение частиц практически прекращается, флуктуации перестают «замазывать» их индивидуальные свойства и режиссером их поведения становится квантовая механика.

Из всех необычных состояний материи при низких температурах наиболее замечательными несомненно являются сверхтекучие жидкости, или сверхжидкости, как их часто называют для краткости. Они являются, пожалуй, единственными примерами состояний вещества, в которых наиболее ярко в макроскопическом масштабе проявляются квантовые закономерности. Существуют только три сверхжидкости: сверхтекучий ^4He , электронный газ в сверхпроводниках и сверхтекучий ^3He (правда следует отметить, что существует еще одна экзотическая возможность — нейтронная жидкость в недрах нейтронных звезд).

Сверхтекучесть жидкого гелия была открыта П.Л. Капицей в 1937 г., а теория этого явления была чуть позже, в 1941 г., разработана Л.Д. Ландау. Явление сверхтекучести состоит в том, что при температуре 2,2 К вязкость жидкость скачком становится равной нулю, происходит фазовый переход II рода в совершенно новое, сверхтекучее состояние. Жидкий гелий-II (так называется сверхтекучий гелий) свободно вытекает из сосуда через любую щель.

Необычное состояние гелия при температурах ниже 2,2 К видно, что называется, невооруженным глазом. Понизить температуру жидкого гелия достаточно просто, для этого путем откачки его паров уменьшают давление над поверхностью. При откачке паров гелия из криостата (сосуда наподобие сосуда Дьюара, в котором хранится жидкий гелий; в повседневной жизни сосуды Дьюара — это термосы, долго сохраняющие температуру

находящихся в них продуктов, в частности чая, кофе, супа) жидкий гелий бурно кипит за счет проникающего извне тепла, что отчетливо видно через стеклянное окошко. Так продолжается, пока мы не достигнем критической точки, когда вдруг все это бурное кипение неожиданно прекращается и жидкость становится абсолютно спокойной.

Кипение жидкости с пузырьками, образующимися в объеме, происходит из-за больших градиентов температур внутри жидкости. Полное спокойствие жидкого гелия-II, несмотря на продолжающуюся откачку, — это отражение того факта, что температура всей жидкости внезапно становится всюду одной и той же. Иными словами, теплопроводность, характеризующая перенос тепла в жидкости, внезапно становится почти бесконечной.

Причина перехода жидкого гелия в сверхтекучее состояние — образование так называемого бозе-конденсата его атомами. Хотя структурные единицы атома гелия — два протона, два нейтрона и два электрона — являются фермионами, объединяясь вместе, они образуют бозон. Основное свойство бозонов состоит в том, что можно поместить любое их число в одно квантовое состояние. Такой переход и происходит при критической температуре, когда тепловое движение не может противостоять бозе-конденсации атомов. Как указывалось в гл. 10, посвященной сверхпроводимости, бозе-конденсация электронов возможна потому, что электроны образуют куперовские пары и становятся бозонами. Тем самым в сверхпроводящем состоянии электроны образуют заряженную сверхжидкость. Сверхпроводимость есть не что иное, как безвязкостное течение электронов по проводнику, т. е. она является полным аналогом сверхтекучести.

Точно так же становится сверхтекучим и легкий изотоп гелия — ^3He . Атом ^3He является фермионом, так как у него всего один нейтрон, а не два, как у обычного гелия. Процесс спаривания атомов ^3He аналогичен процессу образования куперовских пар электронов в сверхпроводниках. Атомы попарно объединяются и тем самым превращаются в бозоны. Происходит переход ^3He в сверхтекучее состояние при значительно более низкой температуре — при температуре 2,5 мК. Это делает эксперименты с ^3He намного более трудными, однако ^3He обладает нескомпенсированным спином ядра, что обеспечивает богатый спектр возбуждения этой квантовой жидкости по сравнению с ^4He . Эти возбуждения регистрируются при рассеянии холодных нейтронов на ^3He , и получаемая информация вполне оправдывает приложенные усилия.

Исследования в области температур, отстоящих от абсолютного нуля на тысячные и даже миллионные (а иногда и миллиардные) доли градуса, не ограничиваются только изучением

сверхтекучих свойств ^3He . Не менее экзотические свойства демонстрируют и твердые вещества, особенно это касается изучения магнитных свойств твердых тел при столь низких температурах.

«Обычные» магнетики становятся ферромагнитными или антиферромагнитными (спонтанно намагничиваются) при температурах в несколько десятков или даже сотен градусов. Магнитное упорядочение обязано обменному (чисто квантовому по своей природе) взаимодействию атомных электронов. Такие вещества иногда называют электронными магнетиками. Однако магнитным моментом обладают и ядра, а их магнитный момент по порядку величины равен ядерному магнетону Бора, т. е. примерно в 2000 раз меньше. Поэтому спонтанное магнитное упорядочение в системе ядерных спинов происходит при значительно более низких температурах — в области милликельвинов и ниже. Так ядра меди упорядочиваются антиферромагнитным образом при температуре 58 нК, а ядра родия образуют ферромагнитный порядок при 280 пК. Охлаждение вещества до столь низких температур производится методом адиабатического размагничивания ядер.

Конечно, наблюдение магнитного упорядочения ядер требует экстремальных условий, но система ядерных спинов в металле является очень удобным объектом для изучения общих вопросов магнетизма. Эта область исследований получила свое название — *ядерный магнетизм*. Существенно, что ядра хорошо локализованы, при низких температурах они изолированы от электронных и решеточных степеней свободы, а взаимодействие между ними может быть рассчитано из первых принципов.

Чем современные теории отличаются от теорий классической физики? Разумеется, они позволили куда точнее, чем раньше, предсказывать ход многих явлений, а также предсказали и позволили открыть немало явлений, неизвестных ранее. Но классическая физика тоже было всеобъемлющей и хорошо развитой теорией. Она и сейчас сохранила значение как предельный или частный случай новых теорий, которые, когда дело доходит до чисел, нередко дают лишь малые поправки к классике. Но каждая из современных фундаментальных физических теорий открывала поразительные факты тождественности внутренней природы явлений, которые до этого уму человека представлялись совершенно независимыми и даже несовместимыми по самой своей сути.

Казалось бы, все это относится к области «чистой науки». Но одним из основных итогов XX в. явилось то, что называется *научно-технической революцией*. Глубокое понимание законов природы привело к бурному проникновению научных достижений в многочисленные области «обычной» человеческой деятельности — в медицину, энергетику, экологию, информатику, электронику, биологию. В этом процессе трудно переоценить роль физики, которая является фундаментом естествознания.

Именной указатель

- Абрикосов А.А., 525
Андерсон Г., 582
Андерсон К., 201
Аристотель, 577
Арцимович Л.А., 197
Аткинсон Р., 198
Аюи Р., 433
Бальмер И., 13
Бардин Дж., 525
Баркгаузен Г., 560, 573
Барнетт С., 105
Басов Н.Г., 424
Беднорц И.Г., 527
Беккерель А., 158
Белоусов Б.П., 396
Бенар Х., 388
Бернулли Д., 227
Бете Г., 199
Биттер Ф., 598
Боголюбов Н.Н., 526
Бозе Дж., 228
Бойль Р., 227
Больцман Л., 227, 420
Бор Н., 11, 18, 20, 55, 85, 112, 148, 171, 180
Бор О., 154
Борн М., 41
Браве О., 440
Браге Т., 577
Браун К., 289
Бриллюэн М., 460
Бройль (де) Л., 39
Броун Р., 367
Брэкет Ф., 14
Бунзен Р., 13
Бэкон Ф., 227
Вайнберг С., 218
Вайцзеккер К., 148
Ван-дер-Ваальс, 295
Вейль Г., 51
Вейсс П., 564, 571
Вернадский В.И., 406
Видеман Г., 499
Вильсон, 316
Вин М., 410
Вольф Х., 578
Ву Ч.С., 167
Вуд Р., 466
Гааз (де), 566
Гайтлер В., 168
Гальвакс В., 25
Гамильтон У., 40
Гамов Г., 160
Гассенди П., 227
ГAUDCмит С., 104
Гейгер Х., 141
Гейзенберг В., 49, 211
Гелл-Манн М., 213
Гельфрич, 450
Гепперт-Майер М., 153
Герни Г., 160
Герц Г., 25, 79
Гиавер И., 538
Гиббс Дж., 224
Гинзбург В. Л., 525
Глэшоу Ш., 218
Гук Р., 433
Гюйгенс Х., 269
Дебай П., 470
Декарт Р., 578
Джермер Л., 41, 585
Джинс Дж., 417
Джозефсон Б., 526
Джоуль Дж., 227, 258, 299
Дивер Б., 533
Дизель Р., 270
Дирак П., 27, 201, 228
Долл Р., 533
Доплер Х., 468, 591
Дорфман Я. Г., 566
Дьюар Дж., 321
Дэвиссон К., 41, 585
Дюлонг П., 366
Енсен И., 153
Жаботинский А.М., 396
Завойский Е.К., 131
Зоммерфельд А., 21
Кальете Л., 320
Камерлинг-Оннес Х., 321, 524, 601
Каньяр де Латура Ш., 320
Капица П.Л., 102, 322, 598, 602
Карно С., 227, 263, 267
Кеплер И., 433, 577
Кирхгоф Г., 13, 410, 418
Клапейрон Б., 227
Клаузиус Р., 227, 272
Книппинг П., 434
Комптон А., 30
Кондон Э., 160
Коперник Н., 578
Кронин Дж., 208
Крукс У., 10
Кулон Ш., 578
Купер Л., 525
Курлбаум Ф., 417
Курчатов И.В., 169
Кюри П., 158, 558
Лаваль К., 268
Лайман Т., 14
Ламберт И., 419
Ландау Л. Д., 228, 525, 571
Ландау Л.Д., 562, 602
Ландсберг Г.С., 139
Лаплас П., 309, 580
Лауэ А., 434
Ле-Шателье, 289
Леман О., 446
Ленард Ф., 25, 141
Ленуар Э., 269
Леонтович М.А., 197
Ли Т.Д., 167

- Линде К., 320
Лифшиц Е. М., 571
Лондон Г., 530
Лондон Ф., 530
Льюис Г., 27
Лэмб У., 110
Мёссбауэр Р., 466
Майер Р., 227, 256
Максвелл Дж., 227, 303, 577
Мандельштам Л.И., 139
Марсден Э., 141
Мейсснер В., 525
Менделеев Д.И., 12, 112, 320
Месси Г., 381
Милликен Р., 10
Мозли Г., 12, 17, 141
Моттельсон Б., 154
Мюллер К.А., 527
Небауэр М., 533
Нерст В., 373
Ньюкомен Т., 267
Ньютон И., 13, 577
Оккиалини Г., 147
Оксенфельд Р., 525
Онсагер Л., 392
Отто Н., 269
Папен Д., 267
Парсонс Ч., 268
Паули В., 113, 114, 228
Пауэлл С., 147
Пашен Ф., 14
Перрен Ж., 10, 336, 367
Петржак К.А., 171
Пикте Р., 320
Пиппард А., 539
Планк М., 9, 228, 411, 581
Ползунов И. И., 267
Праут У., 12
Пригожин И.Р., 228, 387, 393
Прохоров А.М., 424
Пти А., 366
Пуазейль М., 245
Пфунд А., 14
Раман Ч., 139
Резерфорд Э., 11, 14, 141, 598
Рейнитцер, 446
Ремер О., 580
Реньо А.В., 320
Риги А., 25
Ридберг Й., 14
Ричардсон, 291
Рубенс Г., 417
Рэлей Дж., 322, 417
Салам А., 218
Саха М., 290
Сахаров А.Д., 599
Севери Т., 267
Семенов Н.Н., 102, 384
Сименс В., 321
Скловская-Кюри М., 158
Смолуховский М., 368
Солди Ф., 12
Стефан Й., 420
Стефенсон Дж., 268
Столетов А.Г., 25
Стоней Дж., 10
Стюарт Дж., 105
Тамм И. Е., 464
Таунс Ч., 424
Томсон Дж.Дж., 10, 15
Томсон Дж.П., 42, 585
Томсон У., 258, 299
Тревитик Р., 268
Уатт Дж., 267
Уилер Дж., 171
Уленбек Дж., 104
Фарадей М., 320, 556, 579
Фейгенбаум М., 402
Фербенк В., 533
Ферми Э., 190, 191, 228
Фитч В., 208
Флеров Г.Н., 171
Франк Д., 79
Франк Дж., 41
Франц Р., 499
Фредерикс, 450
Френель О., 579
Френкель Я.И., 171, 463
Фридман А.А., 590
Фридрих В., 434
Фултон Р., 268
Хаббл Э., 590
Хакен Г., 388
Хан О., 171
Хоутерманс Ф., 198
Цвейг Дж., 213
Чадвик Дж., 12
Шнайт, 450
Шоттка В., 364
Шриффер Дж., 525
Штерн О., 349
Штрассман Ф., 171
Шубников Л.В., 525
Эвинг Дж., 598
Эйлер Л., 578
Эйнштейн А., 11, 26, 228, 368, 581
Эндрюс Т., 320
Эрстед Х.К., 556
Юкава Х., 28, 147, 582
Янг Ч.Н., 167

Предметный указатель

- Абсолютно черное тело, 418
Адиабата, 256
Адиабатическая оболочка, 251
Адиабатические столкновения, 381
Адроны, 204
Акустическая ветвь, 462
Акцепторные атомы, 504
Альфа-распад, 160
Ангстрем, 12
Анизотропия, 308, 437
Античастица, 201
Атом водородоподобный, 89
Атомные дефекты, 456
Барионы, 204
Барн, 12
Бета-распад, 164
Бозе-конденсат, 534
Бозоны, 114
Боровские орбиты, 19
Бридер, 194
Векторы трансляции, 437
Великое объединение, 221
Вероятность термодинамическая, 341
Винтовая дислокация, 457
Вихревая нить, 545
Водородный цикл, 198
Волна де Бройля, 40
Волновая функция, 47
Второе критическое поле, 546
Вырожденные состояния, 100
Высокотемпературные сверхпроводники, 527
Газ Ван-дер-Ваальса, 295
— реальный, 295
Гармонический осциллятор, 86
Гелий-неоновый лазер, 428
Гигантский резонанс, 155
Гиперзаряд, 212
Гиромагнитное отношение, 101
Главное квантовое число, 98
Глюоны, 216
Гомеополярная связь, 442
Давление приведенное, 297
Дебаевская модель, 473
— частота, 471
Детандер, 322
Дефект массы ядра, 143
Диамагнетизм, 560
Диамагнетик, 557
Директор, 446
Дислокация, 456
— винтовая, 456
— краевая, 456
Дисперсионное взаимодействие, 444
Дисперсия, 330
Диссипативная система, 386
Диффузия, 238
Длина когерентности, 539
— проникновения, 532
Домен, 571
Доменная структура, 572
Донорные атомы, 504
Дрейфовая скорость, 498
Дырка, 495, 501
Дырочная проводимость, 495
Закон Видемана–Франца, 499
— Гейгера–Нэттола, 160
— Кирхгофа, 418
— Кюри, 558, 564
— Кюри–Вейсса, 318, 565
— Ламберта, 419
— Ньютона, 238
— Стефана–Больцмана, 420
— Фика, 238
— Фурье, 239
— смещения Вина, 416
Замороженный магнитный поток, 530
Запаздывающие нейтроны, 192
Зона Бриллюэна, 460
— валентная, 488
— запрещенная, 489
— проводимости, 488
Идеальный диамагнетик, 525
— проводник, 528
Изобары, 143
Изолированная система, 387
Изотерма газа Ван-дер-Ваальса, 296
— реального газа, 303
Изотопическая симметрия, 212
Изотопический сдвиг, 90
— спин, 211
Изотопы, 143
Изотропия, 437
Инверсная заселенность, 424
Индукцированные переходы, 421
Индукцированный магнитный момент, 562
Камера Вильсона, 316
Капельная модель ядра, 148
Капиллярные явления, 311
Квазистационарные состояния, 84
Квазичастица, 464
Квазичастицы, 494
Квант магнитного потока, 533
Квантование магнитного потока, 533
Квантования магнитного потока, 526
Квантовое правило сложения угловых моментов, 106
Квантовый эффект Холла, 517
Кварки, 214
Ковалентная связь, 442
Колебательная релаксация, 383
Комбинационное рассеяние, 139
Комптоновская длина волны, 19
Конвекция, 239
Константа ионизации, 290
Контактная разность потенциалов, 508
Координационное число, 443
Корпускулярно-волновой дуализм, 37
Косвенное обменное взаимодействие, 569
Коэрцитивная сила, 559
Коэффициент вязкости, 239

- Коэффициент диффузии, 238
— температуропроводности, 243
— теплопроводности, 239
— размножения, 191
Критерий Лоусона, 196
— эволюции, 394
Критическая плотность тока, 539
— температура, 524
— точка, 297
Критические параметры, 296
Критическое поле, 524
Куперовские пары, 534
Куперовское спаривание, 526
Ларморовая частота, 561
Лептоны, 204
Лондоновская длина, 532
Лучистый теплообмен, 239
Лэмбовский сдвиг, 110
Мёссбауэровская линия, 468
Магические числа нуклонов, 144
Магнетон Бора, 101
Магнитная восприимчивость, 556
— проницаемость, 557
Магнитное квантовое число, 96
Макроскопические параметры
— тела, 223
— свойства, 437
Мезоатомы, 90
Мезоны, 204
Метастабильные состояния, 84
Метод термодинамических потенциалов, 281
— циклов, 281
Модель Гейзенберга–Френкеля, 570
— свободных электронов, 479
— сильной связи, 491
Монокристалл, 433
Мультиплеты, 102
Мультипольность фотона, 168
Намагниченность, 556
— насыщения, 559
Неадиабатические столкновения, 380
Негэнтропия, 391
Непрямой обмен, 569
Неравенство Клаузиуса, 272
Нуклоны, 142, 146
Нулевые колебания, 88
Обменная энергия, 133
— — кристалла, 567
Обменное взаимодействие, 133, 566
— поле, 565
Обменный интеграл, 567
Обобщенная модель ядра, 154
Оболочечная модель ядра, 153
Объем приведенный, 297
Объемная вязкость, 380
Оптическая ветвь, 462
Опыт Штерна–Герлаха, 103
— Эйнштейна и де Гааза, 104, 566
Опыты Франка–Герца, 22
Орбитальное квантовое число, 96
Оrientационное взаимодействие, 444
Остаточное сопротивление, 500
Открытые системы, 386
Открытый резонатор, 425
Парадокс Гиббса, 276
Парамагнетик, 557
Парамагнитная восприимчивость, 564
— точка Кюри, 565
Параметр Мессии, 381
— неадиабатичности, 381
Парапроцесс, 573
Первое критическое поле, 546
Переход Фредерикса, 450
Период полураспада, 159
Петля гистерезиса, 559
Пион, 147
Планетарная модель атома, 18
Плоскости спайности, 434
Плотность вероятности, 329
— состояний, 415
Поверхностное натяжение, 308
Поверхность Ферми, 480
Позитроний, 90
Поликристалл, 433
Политропа, 256
— , показатель, 256
Поляризационное взаимодействие, 444
Поляризация решетки, 536
Порядок дальний, 308
— ближний, 308
Постоянная Планка, 9, 338
— Ридберга, 14, 20, 138
— тонкой структуры, 19, 109
Постулаты Бора, 19
Потенциал Ван-дер-Ваальса, 295
— термодинамический, 278
— химический, 342
Правило Максвелла, 303
— квантования Бора–Зоммерфельда, 21
Предельный цикл, 396
Приведенное волновое число, 460
Примесный полупроводник, 504
Примитивная ячейка, 437
Принцип Ле-Шателье–Брауна, 289, 560
— Паули, 113
— детального равновесия, 343, 422
— дополнителности, 53
— неопределенности, 49
— соответствия, 85
— суперпозиции, 48
Пространственная решетка, 435
Пространственное квантование, 94
Процесс Джоуля–Томсона, 258
Пузырьковая камера, 316
Рабочее тело, 261
Равновесное состояние, 230
Радиоактивность, 158
Радиус Ферми, 480
Распределение Бозе–Эйнштейна, 423
— Больцмана, 333, 337
— Гиббса, 342
— Максвелла, 325, 345
— Максвелла–Больцмана, 342

- Распределение Ферми, 483
Реактор ядерный, 188
Реакция Белоусова–Жаботинского, 396
Резонансное поглощение, 466
Решетка Браве, 440
Самоорганизация, 387
Сверхпроводник II рода, 543
Сверхтонкая структура уровней, 127
Сечение столкновения, 240
Сильное взаимодействие, 146
Синергетика, 388
Скачки Баркгаузена, 573
Сквид, 553
Смачивание и несмачивание, 310
Смешанное состояние, 525, 544
Соотношение Роберта Майера, 256
Соотношения неопределенностей Гейзенберга, 50
Спин электрона, 104
Спин-орбитальное взаимодействие, 126
Спонтанные переходы, 421
Статистическая модель ядра, 155
Статистический вес, 341
Стационарные состояния, 66
Твердотельные лазеры, 428
Текущее равновесие, 387
Температура Дебая, 471
— Кюри, 558
— вырождения, 480
— газокинетическая, 237
— приведенная, 297
Теорема Нернста, 373
— осцилляционная, 85
Теория БКШ, 525
Тепловое излучение, 410
Теплоемкость, 255
— твердого тела, 472
Теплопередача, 238
Теплопроводность, 239
— твердого тела, 474
Теплота фазового перехода, 304
Термодинамическая система, 230
— температура, 252
Термостат, 261
Термоэлектронная эмиссия, 290
Термоядерный синтез, 195
Тожественность частиц, 114
Токамак, 197
Тонкая структура уровней, 126
Транзитивность, 253
Тройная точка, 305
Туннелирование электронов, 537
Туннельный переход, 74
— эффект, 74
Углеродный цикл, 199
Унитарная симметрия, 213
Унитарный спин, 212
Уравнение Ван-дер-Ваальса, 295
— Клапейрона–Клаузиуса, 304
— Лондонов, 530
— Шрёдингера, 60
Уровень Ферми, 479, 480, 501
Фазовая диаграмма, 305
Фазовое пространство, 337
Фазовые превращения, 301
Фазовый объем, 414
Фактор Ланде, 107, 564
Фермиевский импульс, 480
Фермионы, 114
Ферромагнетик, 557
Фонон, 463
Формула Брейта–Вигнера, 186
— Вайцзеккера, 151
— Кнудсена, 245
— Лапласа, 309
— Найквиста, 362
— Планка, 415
— Пуазейля, 245
— Ричардсона, 291
— Рэлея–Джинса, 417
— Саха, 290
— Шоттки, 364
Фотонный газ, 411
Фотоэффект, 25
Функция диссипации, 386
— состояния, 252
Характеристическая температура, 471
Химический потенциал, 483
Центр инверсии, 439
Цепная реакция, 189
Цикл, 262
— Карно, 263
Четность состояния, 122
Электрон, 10
Электронвольт, 12
Электронная теплоемкость, 484
— теплопроводность, 497
Электронный парамагнитный резонанс, 131
Электрослабое взаимодействие, 218
Элементарная ячейка, 437
Энергетическая щель, 537
Энергетические зоны, 486
Энергия Ферми, 480, 483
— анизотропии, 571
— связи ядра, 143
Энтальпия, 258
Энтропия, 273
Эргодичность, 327
Эффект Баркгаузена, 560
— Джоуля–Томсона, 299
— Зеемана, 127
— Комптона, 31
— Мейсснера, 525, 529
Эффективная масса, 493
Эффективное сечение, 177
Ядерные реакции, 176
— силы, 146
— —, зарядовая независимость, 146
Ядерный гамма-резонанс, 466
— магнетон, 131
— магнитный резонанс, 131
Ядро составное, 181
Ячейки Бенара, 389