Основи на атомната физика и квантовата механика

Топлинно излъчване

Топлинно излъчване

Нагрети са всички тела с температура T > -273 K

Топлинното лъчение е резултат от превръщането на различни видове енергия в енергия на електромагнитно лъчение.

Различава се от:

- **хемилуминесценцията**
- **катодолуминесценцията**
- **рекомбинационното излъчване и др.**

Основни величини

Спектрална емисионна способност

$$e_{\lambda,T} = \frac{dE}{d\lambda}$$

$$E_T = \int_0^{\infty} e_{\lambda,T} d\lambda$$

- интегрална светимост

Спектрална абсорбционна способност

$$a_{\lambda,T} = \frac{W'_{\lambda,T}}{W_{\lambda,T}}$$

$$0 \le a_{\lambda,T} \le 1$$

- Абсолютно бяло тяло $a_{\lambda,T} = 0$
- Сиво тяло $a_{\lambda,T} = const$
- Абсолютно черно тяло $a_{\lambda,T} = 1$

Топлинното излъчване е в термодинамично равновесие с нагретите тела.

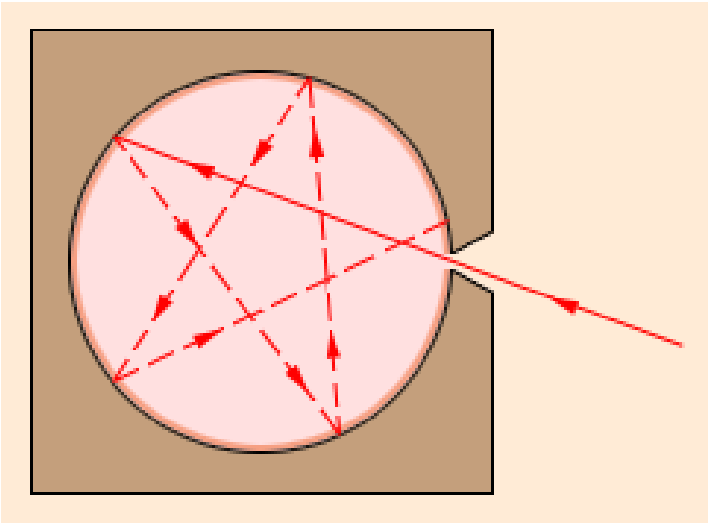
Ако в затворена повърхност с огледално отразяващи стени сложим няколко нагрети до различна температура тела, с течение на времето такава система ще дойде в състояние на ТДР, при което всички тела ще имат еднаква температура.

При ТДР всяко тяло излъчва толкова енергия, колкото поглъща.

Телата обменят енергия единствено чрез изпускане и поглъщане на лъчиста енергия и в пространството между тях плътността на енергията на излъчването достига стойност, зависеща единствено от установената температура на телата.

Това излъчване се нарича равновесно (чернотело). Неговата плътност и спектрален състав зависят единствено от температурата.

Абсолютно черно тяло



Модел на АЧТ

Тъй като при ТДР всяко тяло излъчва толкова енергия, колкото поглъща, а за АЧТ $a_{\lambda,T} = 1,$ следва, че:

Емисионната способност на АЧТ при дадена температура е най-голяма!

Закон на Кирхоф.

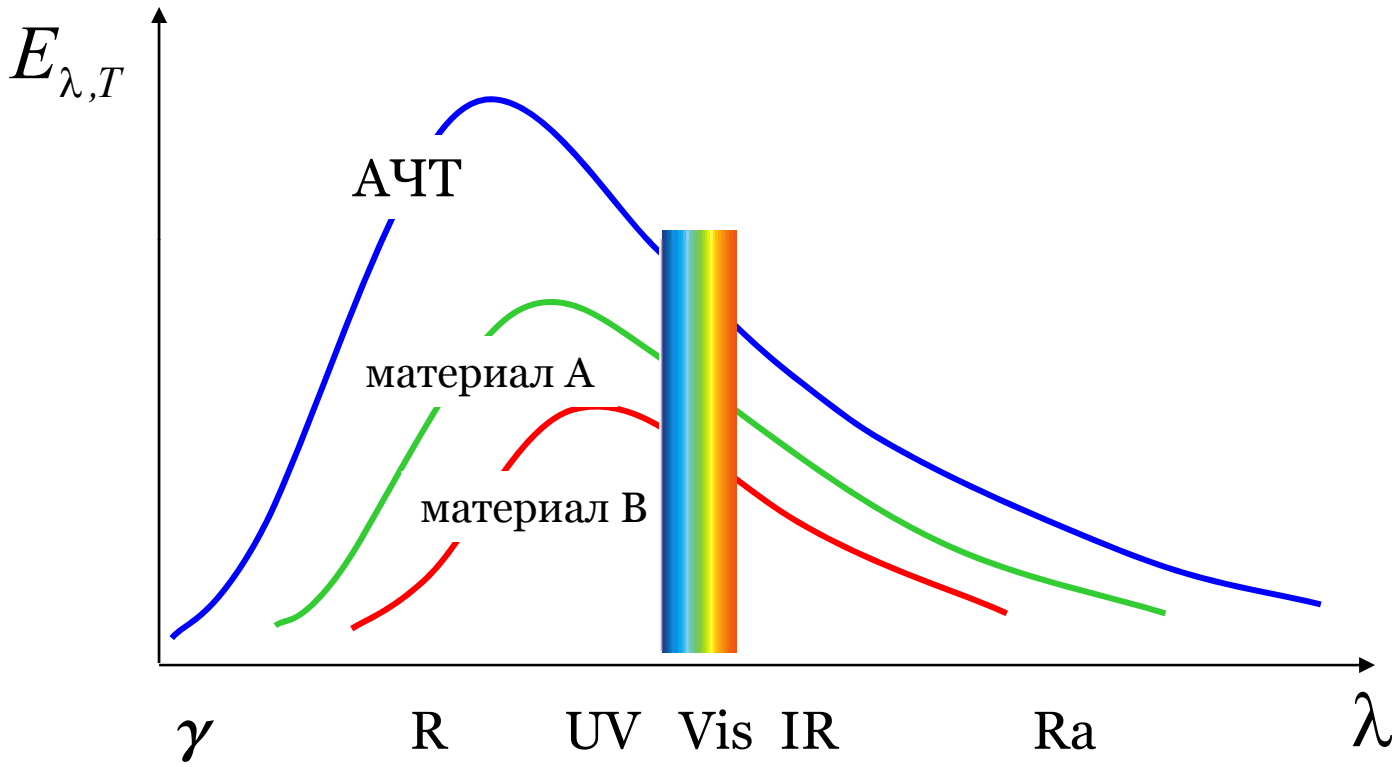
- При излъчване, енергията на топлинно движение преминава в енергия на ЕМ вълни.
- При поглъщане на ЕМ вълни енергията се превръща в енергия на топлинното движение.

И в двата случая взаимните превръщания на енергията преминава през трептене на електричните заряди. Затова емисионната и абсорбционната способност са тясно свързани.

$$\frac{e_{\lambda,T}}{a_{\lambda,T}} = f(\lambda,T)$$ - универсална функция на λ и T

За АЧТ $a_{\lambda,T} = 1; \Rightarrow e_{\lambda,T} = f(\lambda,T) = E_{\lambda,T}$

Крива на излъчване на АЧТ



Закони на Стефан–Болцман и Вин

1879 година. **Йозеф Стефан** на основата на анализ на експериментални данни заключава, че мощността на топлинното излъчване е пропорционална на площта на излъчващата повърхност и на четвъртата степен на абсолютната температура:

$$P = e\sigma S T^4 \qquad e = 0..1 \qquad e = 1\,(АЧТ)$$

1884 година. Л. Болцман извежда теоретически тази зависимост от термодинамични съображения.

$$\sigma = 5{,}67.10^{-8}\ [\mathrm{W/m^2K^4}]$$

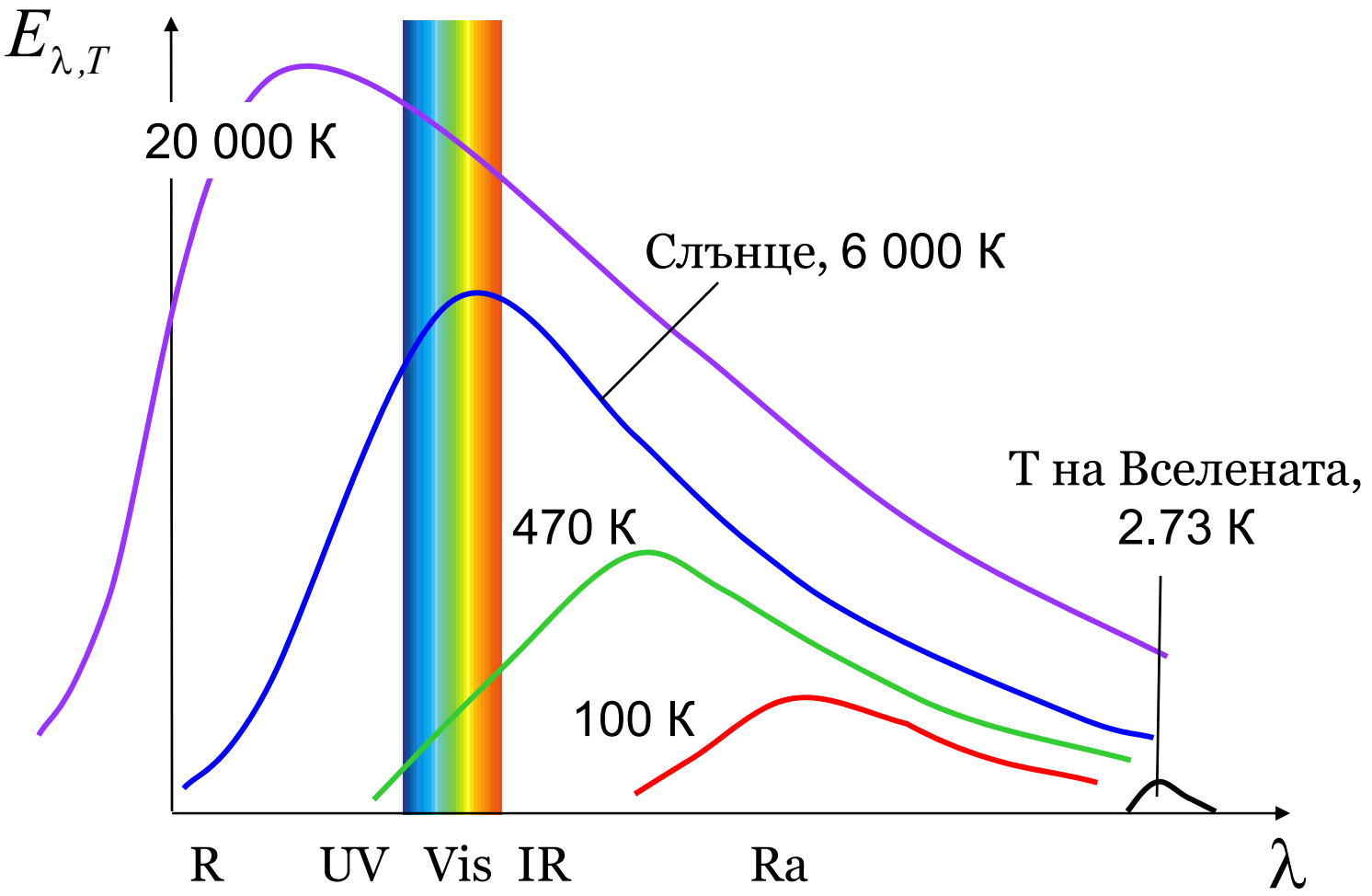
~1890 година. От принципите на термодинамиката **Вин** получава, че с увеличаване на температурата максимумът на излъчване се измества към по-късите дължини на вълната:

$$\lambda_{\max} = \frac{b}{T} \qquad E_{\lambda,T} = \frac{f(\lambda T)}{\lambda^5}$$

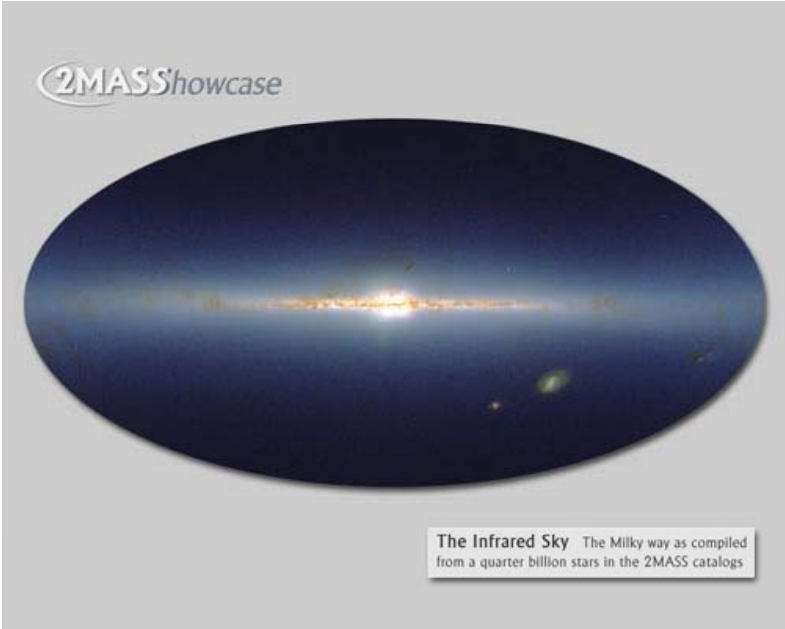
Описва добре късовълновата част на кривата на излъчване на АЧТ, но не и дълговълновата.

$$b = 2{,}9.10^{-3}\ [\mathrm{mK}]$$

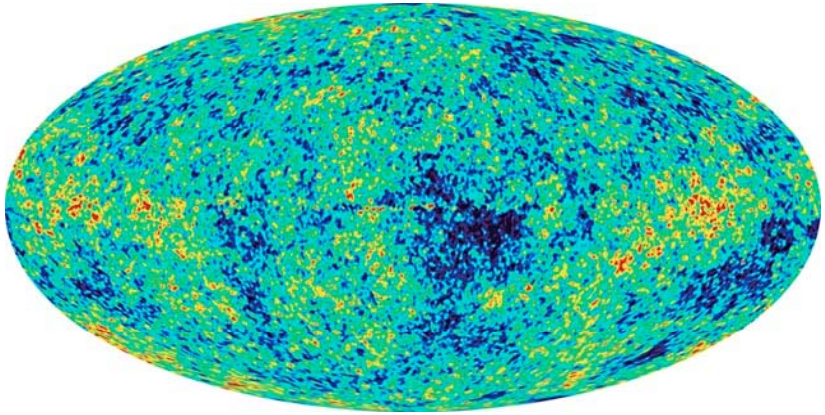
Примери


$E_{\lambda,T}$
20 000 K
Слънце, 6 000 K
470 K
T на Вселената,
2.73 K
100 K
R
UV
Vis
IR
Ra
λ

Примери



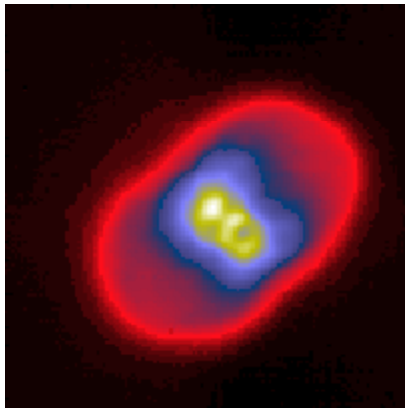
Млечният път



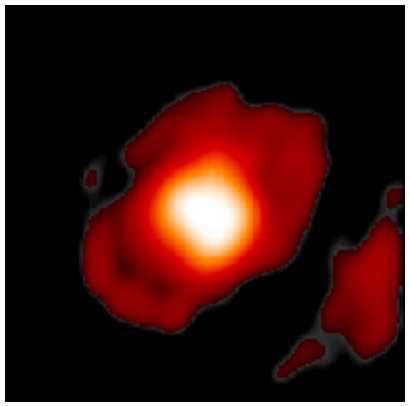
Топлинно излъчване на Млечния път

Прахови облаци, нагрети от млади звезди

Eta Carina-Vis



Eta Carina-IR



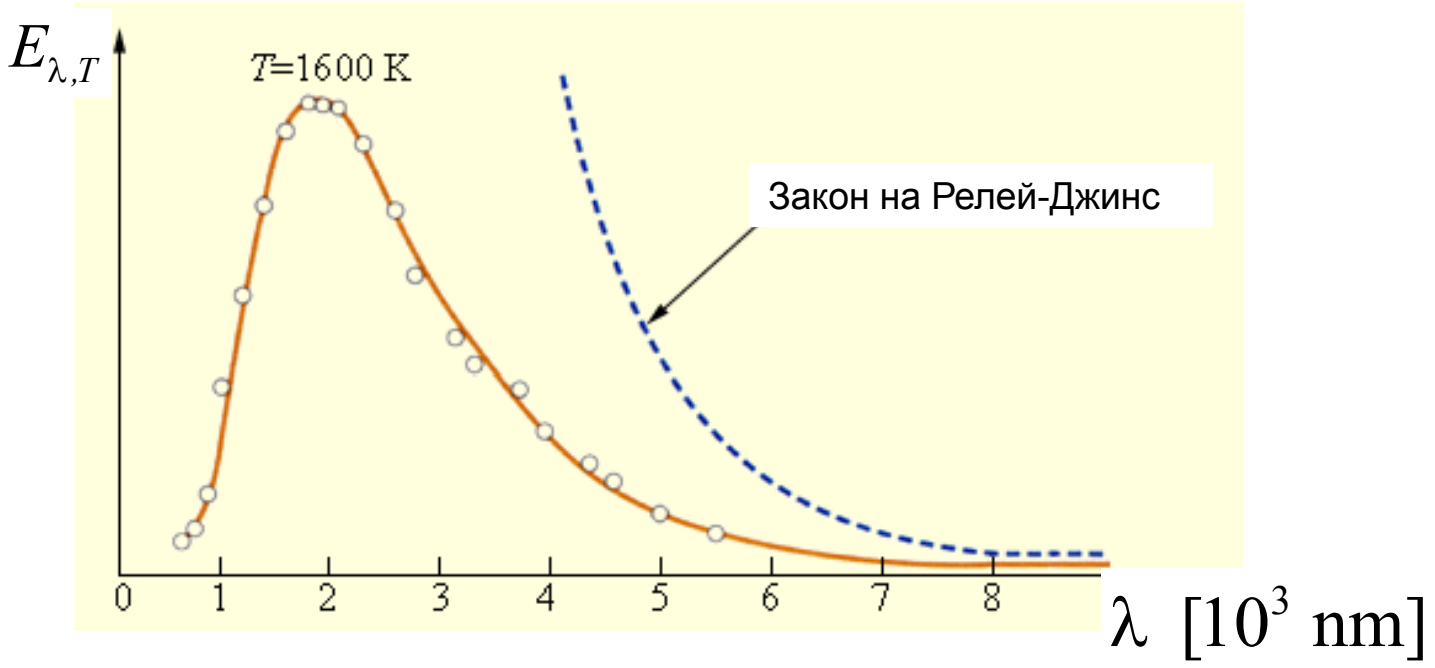
Eta Carina-Ra

Закон на Релей-Джинс

1900 година. Д. Релей, прилага теоремата от МКТ за равномерно разпределение на енергията по степените на свобода при ТДР към равновесното излъчване в кухина. Подробно тази идея е развита по-късно от Джинс. Така е получена зависимостта:

$$E_{\lambda,T} = 8\pi kT\lambda^{-4}$$

Описва добре дълговълновата част на кривата на излъчване на АЧТ, но не и късовълновата.



Ултравиолетова катастрофа!

Закон на Планк

Хипотеза:

Излъчването и поглъщането на електромагнитнитните вълни става на порции (кванти) с енергия

$$E = h\nu$$

$h = 6{,}626.10^{-34}$ [J.s]

- квант действие

$$E(\nu) = \frac{2\pi h\nu^3}{c^2} \frac{1}{exp(h\nu / kT) - 1}$$

Следствия:

$\lambda \to 0$ – закон на Вин

$\lambda \to \infty$ - закон на Релей - Джинс

Основи на атомната физика и квантовата механика

Фотоелектричен ефект

Г. Херц

1887 година – Г. Херц установява, че металите се зареждат положително под действие на ултравиолетова светлина.

1888 г. Столетов изследва основните закономерности

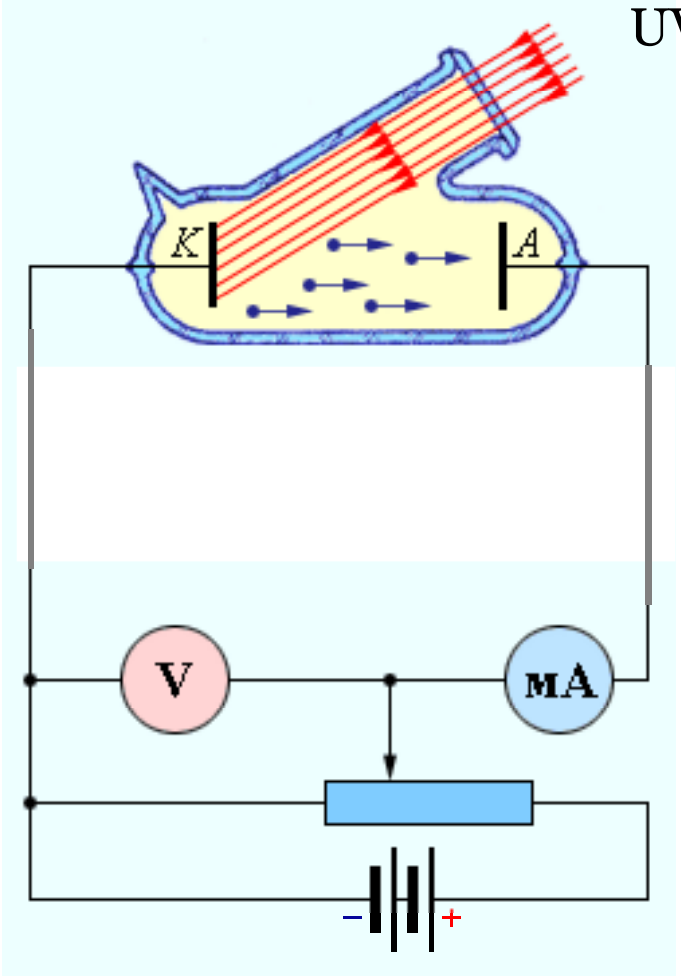
А. Столетов

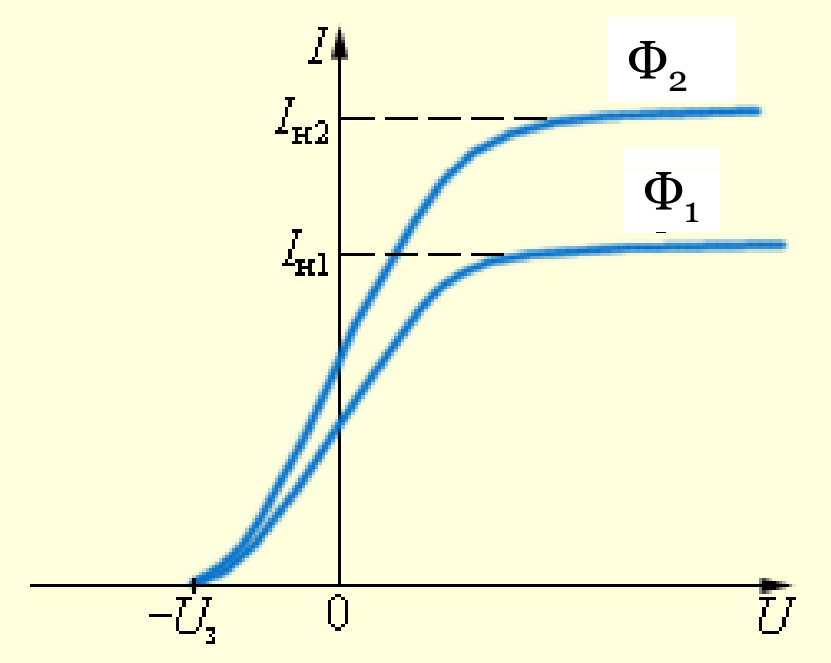
Ленард и Томсон измерват специфичния заряд на напускащите частици и установяват, че това са електрони.

Видове:

- Външен
- Вътрешен
- Галваничен
- Фотойонизация

Изследване



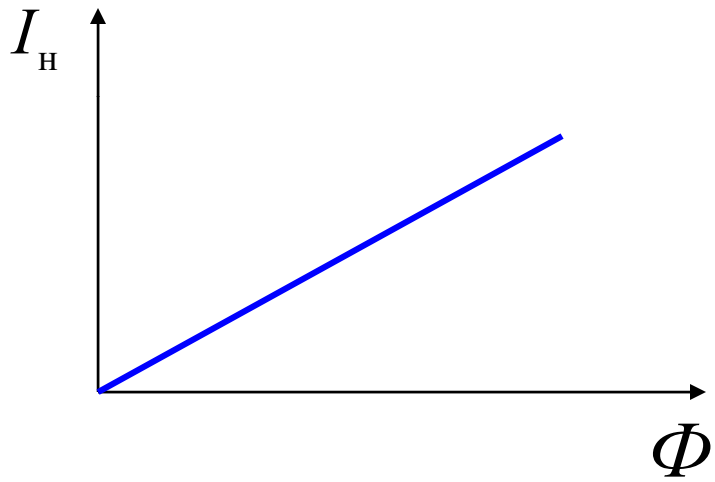


Волт-амперна характеристика

Основни закономерности

I. Наситеният фототок е пропорционален на светлинния поток.

$$I = \gamma \Phi$$



Светлинна характеристика на катода

γ [μA/Lm] - чувствителност на катода: спектрална – за дадена λ

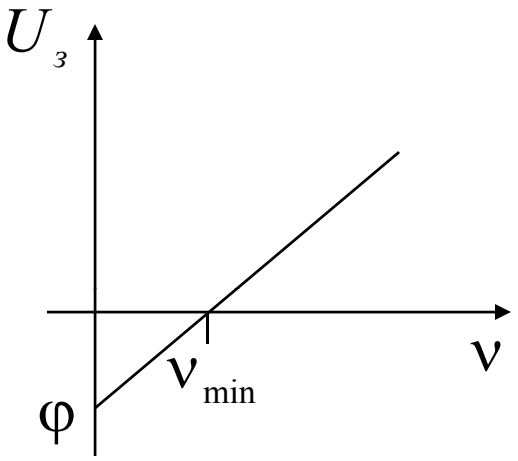
интегрална – за бяла светлина

II. Задържащото напрежение е пропорционално на честотата на светлината и не зависи от светлинния поток.

$$U_з = a\nu - \varphi$$

a - универсална константа

φ - характеризира катода



$$E_{k,\max} = eU_з$$

Максималната кинетична енергия на електроните е пропорционална на честотата на светлината и не зависи от светлинния поток.

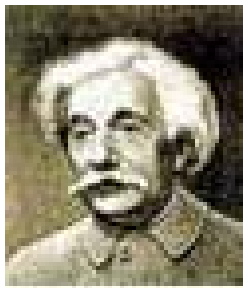
III. Съществува "червена граница" за веществото на катода:

$$\lambda_{max}; \quad \nu_{min}$$

IV. Явлението е безинерционно.

за $\nu < \nu_{min}$ или $\lambda > \lambda_{max}$ няма фотоефект

Обяснение на фотоефекта



А. Айнщайн

Електромагнитните вълни се излъчват, разпространяват и поглъщат на порции с енергия $h\nu$.

Уравнение на Айнщайн:

$$h\nu = A + \frac{m\nu^2_{max}}{2}$$

A – отделителна работа; $h\nu$ - енергия на фотона; $\frac{m\nu^2_{max}}{2}$ - енергия на свободния електрон;

Всеки електрон поглъща мигновено и изцяло точно един фотон. ⟹ **IV закон:** $\tau \sim 10^{-9}\ s$

⟹ **I закон:** Броят на отделените електрони е пропорционален на светлинния поток (~ броя на фотоните).

$$I = ne = \gamma\Phi$$

$$\frac{mV^2_{max}}{2} = h\nu - A$$

⟹ **II закон:** $eU_з = ea\nu - e\varphi$

$a = \frac{h}{e}$ - универсална константа

$\varphi = \frac{A}{e}$ - отделителен потенциал на катода

За да има фотоефект, енергията на фотона трябва да е равна най-малко на отделителната работа.

$$\frac{mV^2_{max}}{2} = 0; \quad h\nu \geq A \quad \Rightarrow \textbf{III закон:} \quad \nu \geq \frac{A}{h} = \nu_{min}$$

Приложения на фотоефекта

Международната космическа станция

Фотоелектронни прибори - основани са на превръщане на светлинния сигнал в електрически:

• Електричното съпротивление на полупроводника пада при осветяване (**вътрешен фотоефект**) – създават се фотосъпротивления;
• **Галваничният фотоефект**, при който възниква фотоелектродвижещо напрежение позволява да се преобразува светлинната енергия в електрическа в слънчевите батерии;
• **Фотоелектронните умножители** позволяват да се регистрират много слаби излъчвания, дори отделни фотони;
• Анализът на енергиите и ъглите на излитане на фотоелектроните позволява да се изследва повърхността на материалите.

През 2004 г. японските изследователи създадоха нов тип полупроводников прибор - **фотокондензатор**, съединяващ в себе си фотоелектричен преобразовател и средство за съхранение на енергията - два пъти по-ефективен от обикновените силициеви слънчеви батерии.

Основи на атомната физика и квантовата механика

Строеж на атома

Предпоставки за създаване на модел на атома

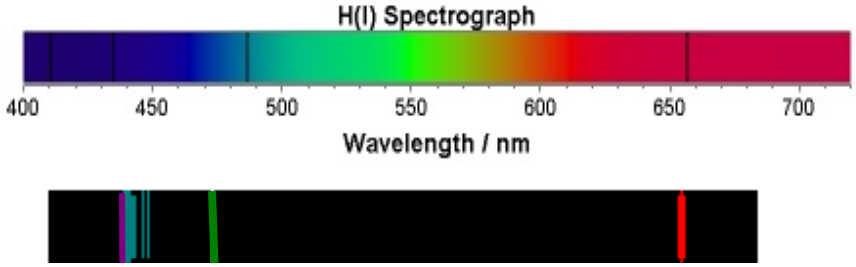
1. **Топлинно лъчение**.

$$E(\nu)=\frac{2\pi h\nu^3}{c^2}\frac{1}{exp(h\nu/kT)-1}$$

2. **Фотоелектричен ефект.**

$$h\nu = A+\frac{mV^2{}_{\max}}{2}$$

3. **Линейни спектри на атомите**.



Линии на водорода във видимата част на спектъра

Серия на Балмер

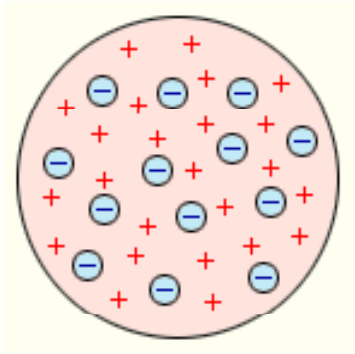
$$\nu_n = R\left(\frac{1}{4}-\frac{1}{n^2}\right);\ n=3,4,...$$

формула на Ритц $\nu_{n,k} = R\left(\frac{1}{k^2}-\frac{1}{n^2}\right);\ n=k+1,k+2,...$

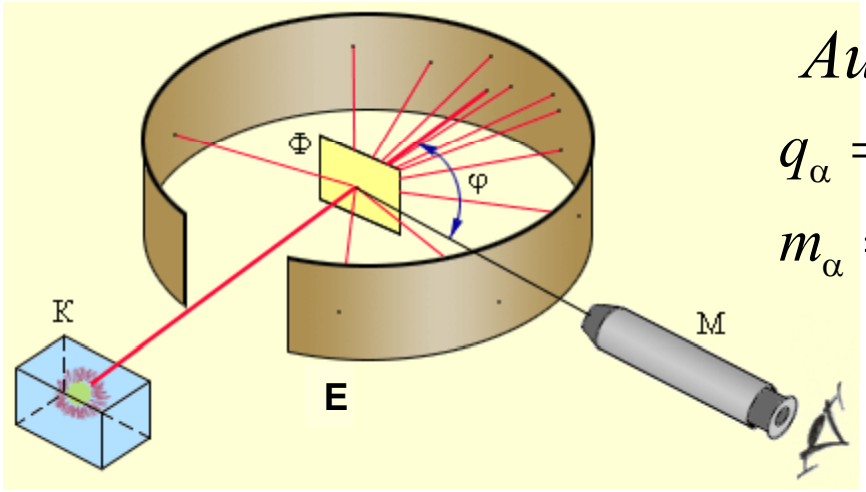
$R = 3{,}29.10^{15}\ s^{-1}$ - константа на Ридберг

k = 1 – Лайман; *k* = 2 – Балмер; *k* = 3 – Пашен; *k* = 4 – Брякет, *k* = 5 – Пфунт и т.н.

5. **Модел на атома от Дж. Томсон (1903 г).**



6. **Опит на Ръдърфорд по разсейване на алфа-частици върху златно фолио.**

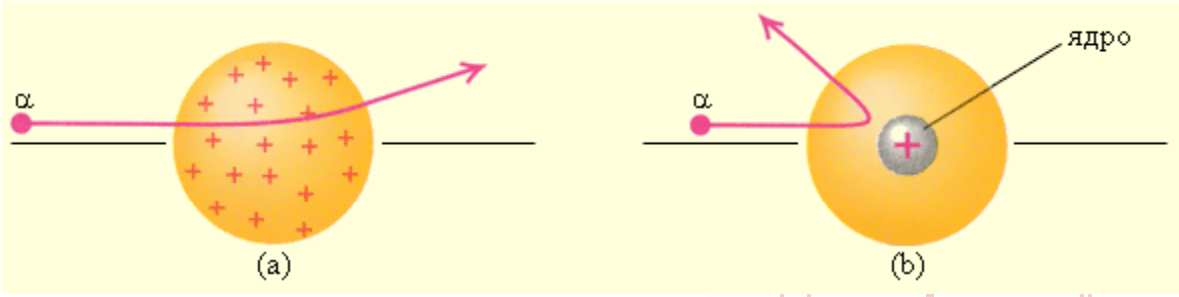


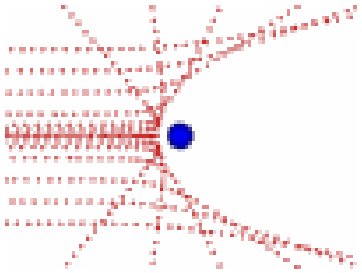
$$Au^{79}$$

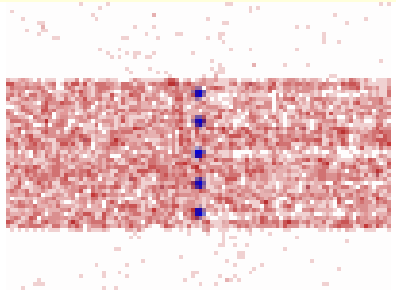
$$q_\alpha = 2e^+$$

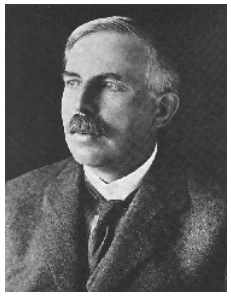
$$m_\alpha = 4m_H$$

Разсейване на алфа-частици в моделите на Томсон (a) и Ръдърфорд (b|.



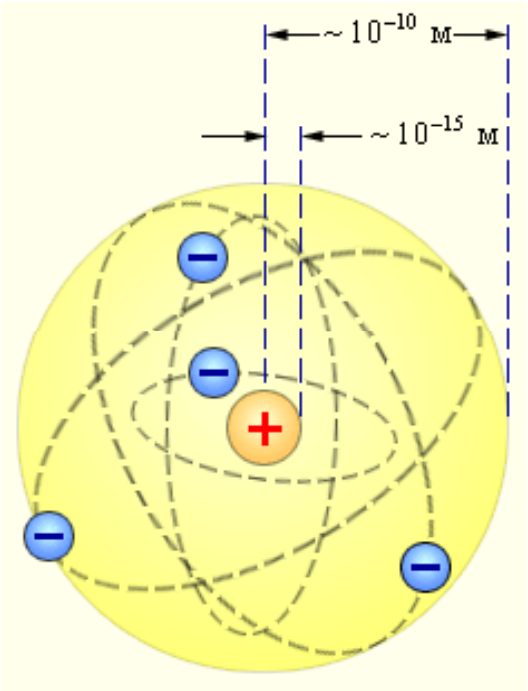






Планетарен модел на Ръдърфорд

(класически)



1. Почти цялата маса на атома е съсредоточена в ядро с размери $R_я$ ~ 10^{-15} m;

2. Ядрото има електричен заряд $Q_+ = Z.e$.

3. Електроните образуват външна обвивка с размер $R_a = 10^{-10}$ m и заряд $Q_- = -Z.e$. (Z – номер на елемента = броя на електроните в обвивката)

4. Атомът като цяло е електронеутрален. Между електроните и ядрото действуват кулонови сили, които са центростремителни.

$$\frac{mV^2}{r} = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$$

Моделът не обяснява защо електроните въпреки че се движат ускорително, не излъчват.

От закона за запазване на момента на импулса следва, че когато

$$L = m\omega^2 r^2 = \text{const}$$
$$r \downarrow \quad \omega \uparrow$$

следователно излъчването трябва да има непрекъснат спектър, а се наблюдава прекъснат.

Атом на Бор

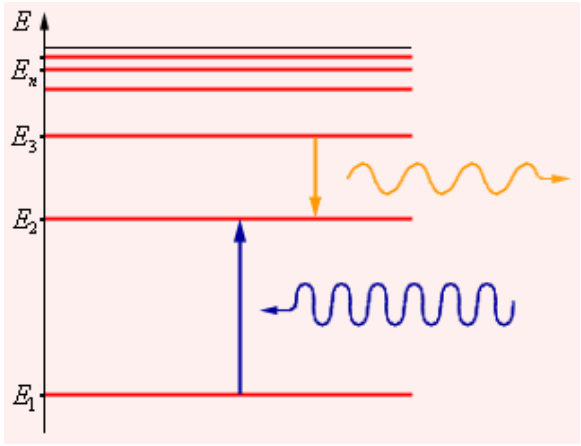
(полукласически)

ПОСТУЛАТИ:

1. Атомите и молекулите могат да съществуват само в определени енергетични състояния (стационарни), в които те не поглъщат и не излъчват енергия.

2. При преход между две стационарни състояния E_k и E_n се поглъща или излъчва електромагнитна вълна чрез цели кванти с енергия

$$h\nu = E_n - E_k$$



3. Стационарните състояния се определят от условието:

“Орбиталният момент на импулса на електрона да е квантуван.”

$$mVr_n = n\frac{h}{2\pi}$$

$n = 1,2,3,\ldots$ - **квантово число**

Модел на водородния атом

(полукласически)

Стационарно състояние:

$$mV_n^2 r_n = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}$$

$$\frac{mV_n^2}{r_n} = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_n^2}$$

Кръгова орбита

$$r_n = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m Ze^2} n^2$$

- радиус на орбитата

$$V_n = \frac{Ze^2}{2\varepsilon_0 h} \cdot \frac{1}{n}$$

- скорост

$$E_k = \frac{mV_n^2}{2} = \frac{Ze^2}{8\pi\varepsilon_0 r_n} \qquad E_p = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_n}$$

пълна механична енергия

$$E = E_k + E_p = -\frac{Ze^2}{8\pi\varepsilon_0 r_n} = -E_k$$

$$E = -\frac{Z^2 e^4 m}{8h^2\varepsilon_0^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

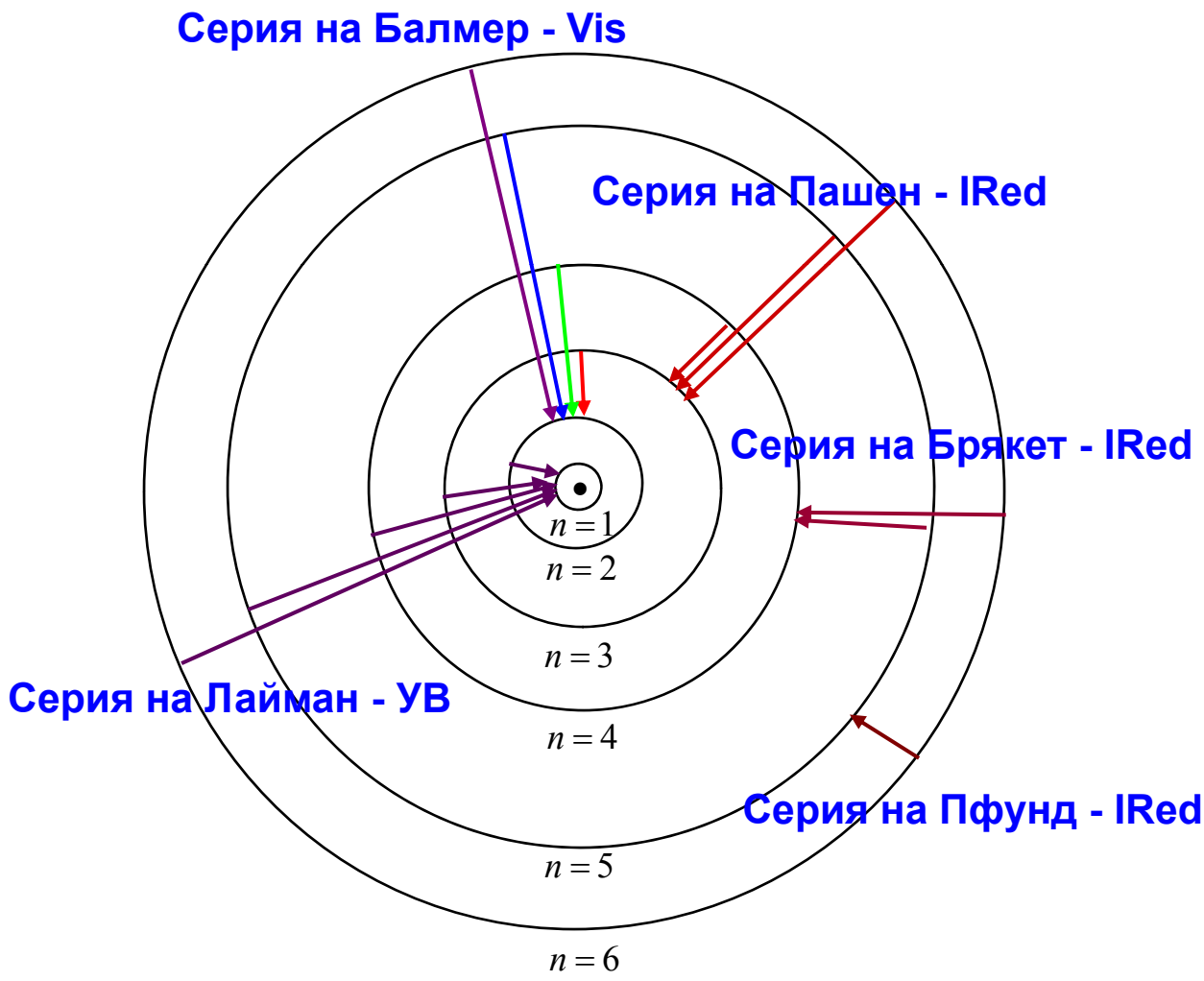
Пълната енергия на електрона в атома е отрицателна!

Радиусът на орбитата, скоростта и енергията на електрона са квантувани!

Линеен спектър на водорода

$$\nu = \frac{E_n - E_k}{h}$$

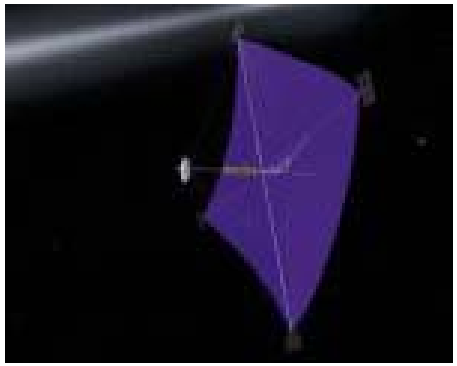
$$\nu = R\left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$



Основи на атомната физика и квантовата механика

Корпускулярно-вълнов дуализъм

Електромагнитни вълни



Вълнови свойства:

Енергия на един фотон: $E = h\nu$

Уравнение на Айнщайн: $E = mc^2$

Следователно, светлината може да упражнява налягане!

Корпускулярни свойства:

Маса на фотона $m = \frac{h\nu}{c^2} = \frac{h}{c\lambda}$

Импулс на фотона $p = mc = \frac{h}{\lambda}$

Проявяват вълнови свойства при:	**Проявяват корпускулярни свойства при**
Рефракция	Топлинно излъчване
Интерференция	Фотоелектричен ефект
Дифракция	Комптънов ефект
Поляризация	Рентгенови лъчи
	Линейни атомни спектри

Микрочастици

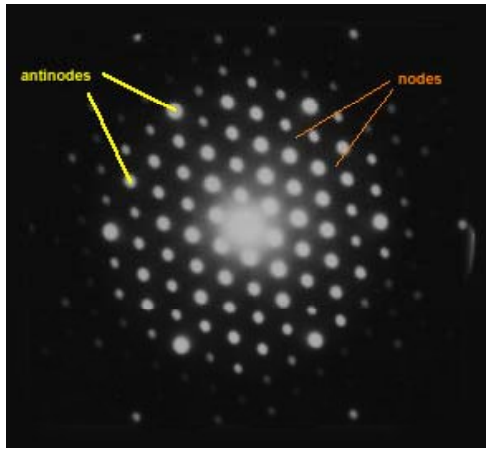
1923 г. ХИПОТЕЗА на дьо Бройл:

“С всеки микрообект са свързани от една страна корпускулярни характеристики – енергия и импулс, а от друга – вълнови – честота и дължина на вълната.”

На всяка микрочастица с импулс $p = mV$

се приписва дължина на вълната $\lambda = \frac{h}{p}$

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{V^2}{c^2}}} \qquad \lambda_e = \frac{12{,}3}{\sqrt{U}} \cdot 10^{-10}[\mathrm{m}]$$



ПОТВЪРЖДЕНИЕ: **1927 г. Дейвисън и Джермер** наблюдават дифракция на електронен сноп върху никелов кристал, а **Томсон** през **1928г.** - през златно фолио.

При ниски честоти, когато размерите на препятствията са сравними с дължината на вълната (например в радиодиапазона) доминират вълновите свойства.

Когато честотата на вълната е по-висока от тази на **UV**, вълновите свойства са по-трудно наблюдаеми и започват да доминират корпускулярните свойства.

През кристал електроните преминават като вълна, а с фотоемулсията взаимодействуват като частици.

Дифракция на електрони:

(a) дълга, (b) къса експозиция

1500 kg, 5 km/h

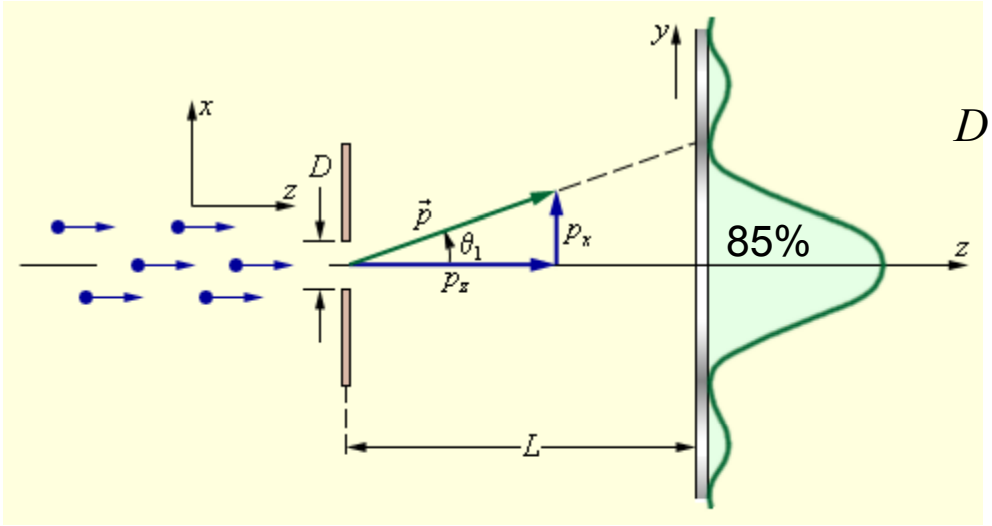
$$\lambda_{\text{слон}} = 8{,}8 \cdot 10^{-42}[\text{m}]$$

Не съществуват кристали с такива размери, може би затова слонът не проявява в ежедневието вълновата си природа.

Принцип на Хайзенберг

фотоплака

модел



Дифракция на електронен сноп през един процеп

$$D\sin\theta_1 = \lambda \qquad p_y = p\sin\theta_1 = \frac{h}{\lambda}\sin\theta_1$$

$$p_y = \frac{h}{D}$$

$$\Delta y \cdot \Delta p_y \geq h$$

Не е възможно едновременно и точно да се определят координатите и импулса.

Вълнова функция

$\Psi(x,t)$ Характеризира вълновия процес

$|\Psi|^2$ Определя вероятността микрочастицата в момента ***t*** да има координата ***x***.

$|\Psi|^2 \Delta V$ Определя вероятността микрочастицата в момента ***t*** да се намира в обема ΔV

$\int_0^\infty |\Psi|^2 dV = 1$ Частицата съществува!

Конкретният вид на вълновата функция се определя от характера на движението и взаимодействието с други частици.

Основно уравнение на квантовата механика

Уравнение на Шрьодингер

$$\Delta\Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - U)\Psi = 0$$

В едномерния случай: $$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - U)\Psi = 0$$

Решението му е **вълнова функция,** $\Psi(x,t)$

Уравнението има решение $\forall E \geq 0$

и за дискретни стойности на *E*, когато $E < 0$

Собствени стойности ***E***

Собствени функции $\Psi(E)$

Основи на атомната физика и квантовата механика

Квантовомеханичен модел на атома

Квантови числа.

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-U)\Psi=0 \qquad E=-\frac{Z^2e^4m}{8h^2\varepsilon_0^2}\cdot\frac{1}{n^2}$$

Състоянията се различават по енергия, размер, форма и ориентация на орбитата.

$\forall n \ \exists n^2 \quad \Psi(x,t)$ - n^2 състояния за електрона в атома

$n=1,2,3,\ldots$ **главно кв. число** - определя размера на орбитата.

Квантуване на орбиталния момент на импулса: $L=\frac{h}{2\pi}\sqrt{l(l+1)}$

$l=0,1,2,\ldots,n-1$ **орбитално кв. число** - определя формата на орбитата.

$a_n \sim n^2; \quad b_{n,l}=\frac{l+1}{n}a_n;$ при $l=n-1$ **орбитата е окръжност**

Квантуване на магнитния момент: $M_L=\frac{e}{2m}\cdot\frac{h}{2\pi}\cdot m$

$m=0,\pm1,\pm2,\ldots,\pm l$ **магнитно кв. число** - определя ориентацията на голямата полуос.

$\Psi_{n,l,m}$ Определя състоянието на електрон с енергия ***E***, момент на импулса ***L*** и проекцията му ***Lx*** в магнитно поле, зададени от ***(n, l, m)***

Многоелектронни атоми.

Квантуване на спиновия магнитен момент:

$$M_S = \frac{ge}{2m}\frac{h}{2\pi}\cdot s$$

$$s = \pm\frac{1}{2}$$

спиново кв. число

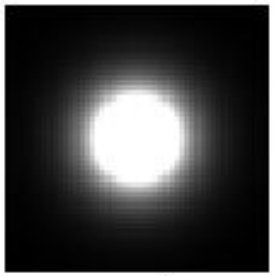
$$n = 1,2,3,\ldots$$
$$l = 0,1,2,\ldots,\ n-1$$
$$m = 0,\pm1,\pm2,\ldots,\pm l$$
$$s = \pm\frac{1}{2}$$

Съвкупността от четирите квантови числа **(*n,l,m,s*)** напълно определя състоянието на електрона в атома.

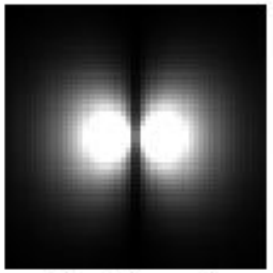
Принцип на Паули:

“В една квантова система не може да съществуват две частици с четири еднакви квантови числа.”

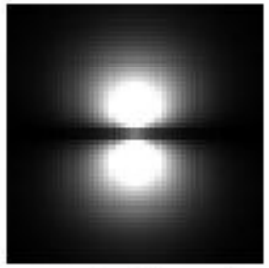
Електронна обвивка



n=1



n=2, *l*=1, m=0



n=2, *l*=1, m=1

Слой се нарича съвкупността от състояния с еднакво **n**.

***n* = 1 K**
***n* = 2 L**
***n* = 3 M**
***n* = 4 N**
***n* = 5 O**
***n* = 6 P**
***n* = 7 Q**

Подслой е съвкупността от състояния с еднакво ***l***.

***l* = 1 s**
***l* = 2 p**
***l* = 3 d**
***l* = 4 f**

Общ брой състояния в слой *n*:

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

***n* = 1**	***l* = 0**	***m* = 0**	***s* = ½** ***s* = - ½**	**2**
***n* = 2**	***l* = 0**	***m* = 0**	***s* = ½** ***s* = - ½**	**2**
***n* = 2**	***l* = 1**	***m* = -1**	***s* = ½** ***s* = - ½**	**2**
***n* = 2**	***l* = 1**	***m* = 0**	***s* = ½** ***s* = - ½**	**2**
***n* = 2**	***l* = 1**	***m* = 1**	***s* = ½** ***s* = - ½**	**2**

Периодична система

Група	1	2		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Период																			
1	1 H																		2 He
2	3 Li	4 Be												5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg												13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca		21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr		39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	*	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	* *	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo

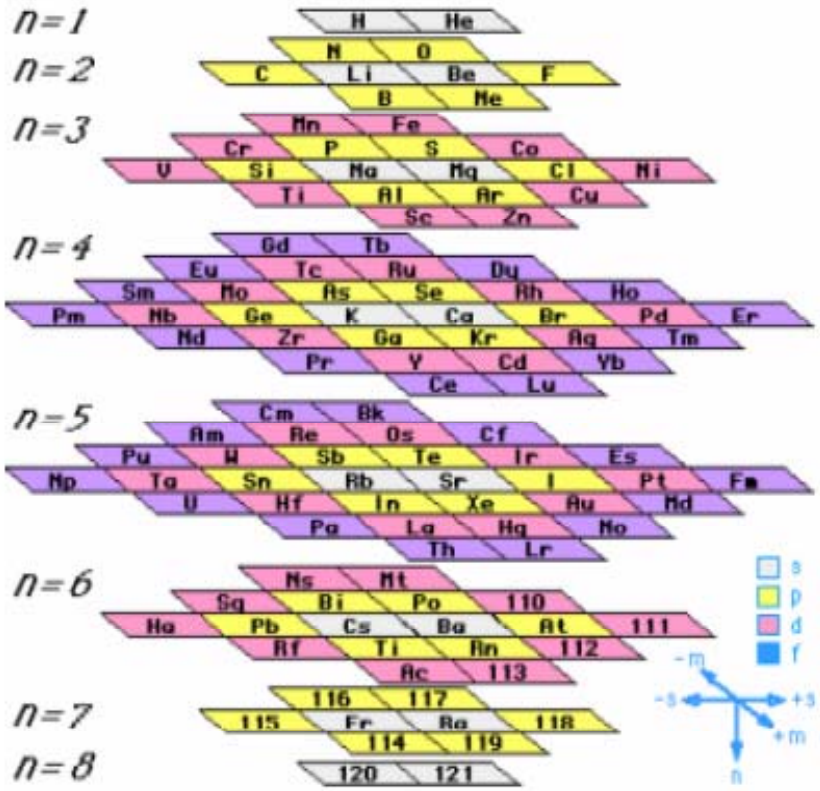
*Лантаниди	*	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb
**Актиниди	* *	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No

Изграждане на периодичната система

1. **Принцип на Паули.**
2. **Принцип за минималната пълна енергия на системата.**

Броят на електроните расте с атомния номер.

Изграждането на слоевете започва от К слоя с ***n*** = 1 - Н и Не.

В границите на всеки слой се запълват подслоевете с нарастване на ***l***.

Броят на електроните в последния незапълнен слой (валентен), определя номера на групата.