

Министерство образования Республики Беларусь
БЕЛОРУССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
Кафедра «Техническая физика»

ОСНОВЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКИ

Учебное пособие по физике
для студентов дневной и заочной форм обучения

Электронное учебное издание

Минск 2009

Составители:

В.И. Кудин, В.А. Мартинович

Рецензенты:

В.Р. Соболев, зав. кафедрой «Физика» БГАТУ,
доктор физико-математических наук;
А.А. Баранов, доцент кафедры «Физика» БНТУ

В пособии рассмотрены основы молекулярной физики, приведены элементы классической и квантовой статистической физики в объеме, необходимом для изложения других разделов курса общей физики. В качестве примера применения квантовой статистики рассматривается внутренняя энергия кристаллического твердого тела. Материал изложен в объеме программы курса физики для технического университета и окажет помощь студентам в освоении лекционного курса, а также в подготовке к выполнению лабораторных работ физического практикума по данному разделу физики.

Белорусский национальный технический университет
пр-т Независимости, 65, г. Минск, Республика Беларусь
Тел.(017) 292-77-52 факс (017) 292-91-37
Регистрационный № БНТУ/ФИТР47 – 7.2009

© БНТУ, 2009

© В.И. Кудин, В.А. Мартинович

Содержание

1. Статистический и термодинамический методы изучения вещества.....	4
Основные положения молекулярно-кинетической теории	4
Масса и размеры молекул	5
Термодинамические параметры. Уравнение состояния идеального газа.....	6
Основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов	8
Внутренняя энергия идеального газа. Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы молекул газа	11
2. Основы статистической физики	14
Максвелловское распределение молекул по скоростям и энергиям	14
Характерные скорости молекул идеального газа	19
Экспериментальная проверка распределения Максвелла	21
Опыт Штерна (1920 г.).....	21
Опыт Истермана	22
Распределение Больцмана молекул по потенциальным энергиям	23
3. Элементы квантовой статистики	25
Квантовое состояние. Плотность числа квантовых состояний.....	25
Принцип тождественности. Фермионы и бозоны	29
Распределение частиц по квантовым состояниям. Виды квантовых статистик ...	32
4. Внутренняя энергия твердого тела.....	36
Пределы применимости классической теории твердого тела.....	36
Фононы. Статистические свойства фононного газа.....	38
Внутренняя энергия и теплоемкость кристалла. Закон Дебая	41
Литература.....	43

1. Статистический и термодинамический методы изучения вещества

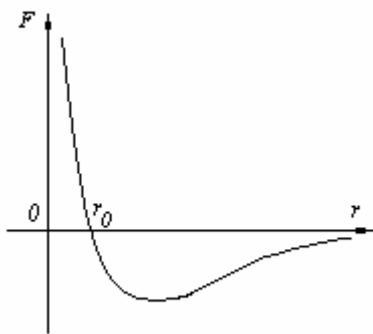
Существует два метода изучения свойств вещества: молекулярно-кинетический и термодинамический.

Молекулярно-кинетическая теория истолковывает свойства вещества, которые непосредственно наблюдаются на опыте (давление, температуру и т.п.), как суммарный результат действия молекул. При этом она пользуется статистическим методом, интересуясь не движением отдельных молекул, а лишь средними величинами, которые характеризуют движение огромной совокупности частиц. Отсюда другое её название – *статистическая физика*.

Термодинамика изучает макроскопические свойства вещества, не интересуясь их микроскопической картиной. В основе термодинамики лежит несколько фундаментальных законов (называемых *началами термодинамики*), установленных на основании обобщения большой совокупности опытных фактов. Термодинамика и молекулярно-кинетическая теория взаимно дополняют друг друга, образуя по существу единое целое.

Основные положения молекулярно-кинетической теории

1. Все вещества состоят из мельчайших частиц – атомов и молекул.
2. Молекулы и атомы любого вещества находятся в непрерывном хаотическом движении, которое называется *тепловым движением*. При нагревании вещества интенсивность движения частиц увеличивается.
3. Молекулы вещества взаимодействуют между собой с силами притяжения $F_{\text{пр}}$ и отталкивания $F_{\text{от}}$ (см. рис. 1.1).



$$r = r_0, \quad F_{\text{от}} = F_{\text{пр}},$$

$$r < r_0, \quad F_{\text{от}} > F_{\text{пр}},$$

$$r > r_0, \quad F_{\text{от}} < F_{\text{пр}},$$

$$r \rightarrow \infty, \quad F \rightarrow 0.$$

Рис. 1.1. Сила взаимодействия двух молекул как функция расстояния между их центрами

Характер движения молекул зависит от агрегатного состояния вещества.

Движение молекул газов сводится к хаотическому движению.

Скорость молекул газов зависит от температуры.

Одним из доказательств существования хаотического движения молекул служит броуновское движение. Это явление заключается в том, что очень ма-

лые (видимые только в микроскоп) взвешенные в жидкости частицы всегда находятся в состоянии непрерывного беспорядочного движения, которое не зависит от внешних причин и оказывается проявлением внутреннего движения молекул вещества. Броуновские частицы совершают движение под влиянием беспорядочных ударов молекул.

Масса и размеры молекул

Для характеристики масс атомов и молекул применяются следующие величины:

Атомная масса – масса атома вещества, выраженная в *а.е.м.*

Молекулярная масса – масса молекулы вещества, выраженная в *а.е.м.*

Атомная единица массы (а.е.м.) – единица массы, равная 1/12 массы атома изотопа углерода C^{12} .

Количество вещества, в котором содержится число частиц (атомов или молекул), равное числу атомов в 0,012 кг изотопа углерода C^{12} , называется *молем*

Масса 1 моля вещества называется *молярной массой M*.

Число частиц, содержащихся в 1 моле вещества, называется *числом Авогадро*:

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Зная молярную массу *M* и число Авогадро N_A , можно найти массу 1 молекулы:

$$m_1 = \frac{M}{N_A}.$$

Так в случае углерода C^{12} :

$$m_1 = \frac{12 \cdot 10^{-3}}{6,023 \cdot 10^{23}} = 1,99 \cdot 10^{-26} \text{ кг} = 12 \text{ а.е.м.},$$

откуда следует значение 1 *а.е.м.*

$$1 \text{ а.е.м.} = \frac{12 \cdot 10^{-3}}{12 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}.$$

Теперь произведем оценку размеров молекул. Естественно предположить, что в жидкости молекулы располагаются довольно близко друг к другу. Поэтому приближенную оценку объема одной молекулы можно получить, разделив объем киломоля какой либо жидкости, например, воды, на число молекул в киломоле. Киломоль (т.е. 18 кг) воды занимает объем $18 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Следовательно, на долю одной молекулы приходится объем, равный

$$V_1 = \frac{18 \cdot 10^{-3}}{6,023 \cdot 10^{26}} = 30 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3.$$

Отсюда следует, что линейные размеры молекул воды приблизительно равны $3 \cdot 10^{-10}$ м.

$$\sqrt[3]{30 \cdot 10^{-30}} \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

Молекулы других веществ также имеют размеры такого же порядка.

Термодинамические параметры. Уравнение состояния идеального газа

В термодинамике рассматриваются *термодинамические системы*, т.е. макроскопические объекты, которые могут обмениваться энергией как друг с другом, так и с внешней средой. Для описания состояния термодинамической системы вводятся физические величины, которые называются *термодинамическими параметрами* или *параметрами состояния системы*. Обычно в качестве термодинамических параметров выбирают давление P , объем V и температуру T .

Температура – это макроскопический параметр, характеризующий различную степень нагретости тел. Это одна из макроскопических характеристик внутреннего состояния тел. Понятие температуры имеет смысл для равновесных состояний термодинамической системы. *Равновесным состоянием (состоянием термодинамического равновесия)* называется состояние системы, не изменяющееся с течением времени (*стационарное состояние*), причем стационарность состояния не связана с процессами, происходящими во внешней среде. Равновесное состояние устанавливается в системе при постоянных внешних условиях и сохраняется в системе произвольно долгое время. Во всех частях термодинамической системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, температура одинакова.

Для измерения температуры используются зависимости некоторых физических параметров вещества от температуры. Такими параметрами могут быть объем, линейные размеры жидкостей и твердых тел, давление газа в замкнутом объеме, электрическое сопротивление, цвет тела и др. В термодинамической шкале температур температура измеряется в кельвинах (K) и обозначается T .

Соотношение, устанавливающее связь между параметрами системы называется *уравнением состояния* термодинамической системы. Если какой либо из термодинамических параметров изменяется, то происходит изменение состояния системы, называемое *термодинамическим процессом*. Термодинамический процесс называется равновесным, если система бесконечно медленно проходит непрерывный ряд бесконечно близких термодинамических равновесных состояний. *Изопроцессами* называются термодинамические процессы, происходящие в системе с постоянной массой при каком либо одном постоянном параметре состояния.

Если рассматривать газообразное состояние вещества, то простейшими свойствами обладает газ, у которого взаимодействие между молекулами пренебрежимо мало, и молекулы которого имеют исчезающе малые собственные размеры. Такой газ называется *идеальным газом*. Всякий реальный газ при достаточном разрежении близок по своим свойствам к идеальному газу. Некоторые газы, такие, как воздух, азот, кислород, даже при обычных условиях, т.е. при комнатной температуре и атмосферном давлении, мало отличаются от идеального газа. Особенно близки по своим свойствам к идеальному газу гелий и водород.

Состояние данной массы m идеального газа определяется значениями трёх параметров: давления P , объёма V , и температуры T . Соотношение, устанавливающее связь между этими параметрами, имеет вид:

$$PV = \frac{m}{M} RT \quad \text{— уравнение состояния идеального газа.}$$

где M — масса 1 моля газа, $R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{мольК}}$ — универсальная газовая постоянная.

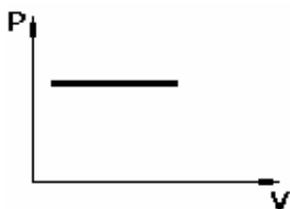
Для одного моля газа уравнение состояния идеального газа примет вид:

$$\frac{PV}{T} = R = \text{const} \quad \text{— уравнение Клапейрона.}$$

Рассмотрим теперь изопроцессы для идеального газа. Графики этих процессов представлены на рис. 1.2.



$T = \text{const}$ — изотермический процесс,
 $PV = \text{const}$ — закон Бойля-Мариотта.



$P = \text{const}$ — изобарический процесс,
 $\frac{V}{T} = \text{const}$ — закон Гей-Люссака.



$V = \text{const}$ — изохорический процесс,
 $\frac{P}{T} = \text{const}$ — закон Шарля.

Рис. 1.2. Графики изопроцессов для идеального газа в координатах P, V

Запишем уравнение состояния идеального газа в другой форме. Для этого введем физическую постоянную:

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}} - \text{постоянная Больцмана.}$$

Тогда, подставляя $R = N_A k$ в уравнение Менделеева-Клапейрона, перепишем его в виде:

$$PV = \frac{m}{M} N_A k T .$$

Учитывая, что $\frac{m}{M} N_A = N$ – число молекул в газе массы m , получим

$$PV = N k T \Rightarrow P = \frac{N}{V} k T .$$

Так как $\frac{N}{V} = n$ – концентрация молекул, т.е. число молекул в единице объема, то

$$P = n k T - \text{другая форма записи уравнения состояния идеального газа.}$$

Эта форма записи уравнения состояния идеального газа будет часто использоваться при дальнейшем рассмотрении, поскольку в это уравнение входит постоянная Больцмана k , которая имеет более глубокий физический смысл, чем постоянная R . Как будет показано в этом разделе, k представляет собой коэффициент пропорциональности между средней энергией теплового движения молекулы и абсолютной температурой.

Отношение массы газа к занимаемому им объему дает плотность газа $\rho = m/V$. Согласно уравнению Менделеева-Клапейрона:

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

плотность идеального газа определяется выражением

$$\rho = \frac{M p}{RT} .$$

Таким образом, плотность идеального газа пропорциональна давлению и обратно пропорциональна температуре.

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов

Рассмотрим находящийся в равновесии газ, заключенный в некотором сосуде, и определим давление P газа на стенки сосуда. Для простоты рассмотрения

выберем этот сосуд в форме куба с ребром l и расположим его в декартовой системе координат, как показано на рис. 1.3.

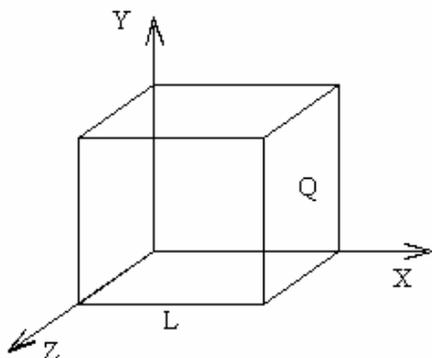


Рис. 1.3. К выводу формулы давления газа на стенки сосуда

Если газ находится в равновесии, молекулы его движутся совершенно беспорядочно, хаотически. Все направления движения равновероятны. Скорости молекул могут быть самыми различными по величине. При каждом соударении с другими молекулами величина скорости данной молекулы должна, вообще говоря, изменяться, причем с равной вероятностью она может, как возрасти, так и уменьшится.

Однако можно показать (см., например, Савельев И.В. Общий курс физики, т. 1), что правильное выражение для давления P газа на стенки сосуда получается при следующих упрощающих предположениях:

- 1) Молекулы газа движутся только вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений. Если в сосуде содержится N молекул, то в любой момент времени вдоль каждой из осей координат будет двигаться одна треть всех молекул, т.е. $N_1 = \frac{N}{3}$.
- 2) Удар молекул о стенку Q идеально упругий и молекулы проходят расстояние, равное размеру куба, не испытывая соударений.

Импульс силы, полученный стенкой при ударе молекулы, определим из второго закона Ньютона (см. рис. 1.4)

$$\vec{F} \Delta t = \Delta \vec{p} ,$$

где $\Delta \vec{p} = m \vec{v}_2 - m \vec{v}_1$ – изменение импульса молекулы, m – масса молекулы.

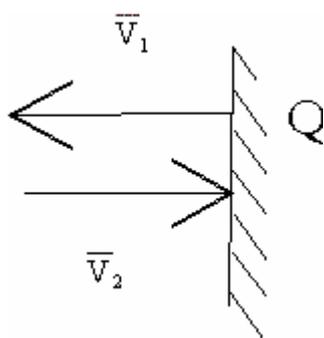


Рис. 1.4. Изменение скорости молекулы при упругом ударе о стенку

Поскольку масса стенки намного больше массы молекулы, то $\vec{v}_2 = -\vec{v}_1$ и $\Delta \vec{p} = -2m\vec{v}_1$ или по модулю $\Delta p = 2mV$, где использовано обозначение $v_1 = v_2 = V$.

Таким образом, одна молекула за время Δt передает стенке импульс силы $F \Delta t = 2mV$, а за время $\Delta t = 1$ сек передаёт стенке импульс силы равный

$$F \cdot 1 = 2mV k ,$$

где k – число ударов молекул за 1 сек.

Так как $\frac{2l}{V} = t$ – промежуток времени между двумя последовательными ударами, то $k = \frac{1}{t} = \frac{V}{2l}$, тогда $F \cdot t = \frac{2mV^2}{2l} = \frac{mV^2}{l}$.

Теперь подсчитаем суммарный импульс силы, который передают стенке N_1 молекул, движущихся вдоль оси x , за 1 сек

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{N_1} F_i &= \frac{m}{l} (V_1^2 + V_2^2 + \dots + V_{N_1}^2) = \frac{m}{l} \frac{V_1^2 + V_2^2 + \dots + V_{N_1}^2}{N_1} N_1 = \\ &= \frac{m}{l} \langle V^2 \rangle N_1 = \frac{N}{3} \frac{m \langle V^2 \rangle}{l}, \end{aligned}$$

где скобки $\langle \rangle$ обозначают среднее значение выражения, стоящего в скобках.

Если извлечь корень квадратный из $\langle V^2 \rangle$, получим среднюю квадратичную скорость молекул, которую будем обозначать $\langle V_{кв} \rangle$

$$\langle V_{кв} \rangle = \sqrt{\frac{V_1^2 + V_2^2 + \dots + V_N^2}{N}} \quad \text{— средняя квадратичная скорость молекул газа.}$$

Давление, оказываемое газом на грань куба, равно:

$$P = \frac{\sum_{i=1}^{N_1} F_i}{l^2} = \frac{N}{3} \frac{m \langle V^2 \rangle}{l^3} = \frac{1}{3} nm \langle V^2 \rangle,$$

где n – концентрация молекул. Запишем это выражение в виде

$$P = \frac{2}{3} n \frac{m \langle V^2 \rangle}{2},$$

чтобы подчеркнуть, что в левую часть этого выражения входит средняя кинетическая энергия поступательного движения молекулы $\langle \varepsilon \rangle = \frac{m \langle V^2 \rangle}{2}$.

Тогда

$$P = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon \rangle \quad \text{— основное уравнение молекулярно-кинетической теории (уравнение Клаузиуса).}$$

С учетом уравнения состояния идеального газа:

$$P = nkT$$

получаем выражение для средней кинетической энергии поступательного движения молекул:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} kT - \text{средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул.}$$

Таким образом, величина kT есть мера энергии теплового движения молекул.

Молекулярно-кинетическое толкование абсолютной температуры:

Абсолютная температура – есть величина, пропорциональная средней кинетической энергии молекул.

Внутренняя энергия идеального газа. Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы молекул газа

Внутренняя энергия тела равна сумме кинетической энергии хаотического движения молекул и потенциальной энергии взаимодействия между молекулами. В случае идеального газа взаимодействие между молекулами пренебрежимо мало, поскольку молекулы идеального газа подавляющую часть времени не взаимодействуют друг с другом. Взаимодействие имеет место при столкновениях молекул, т.е. при сближении молекул на очень малое расстояние. Однако такие столкновения в разреженном газе происходят редко.

Как было получено ранее, средняя кинетическая энергия поступательного движения молекулы идеального газа равна

$$\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{3}{2} kT. \quad (1.1)$$

Однако наряду с поступательным движением возможны также вращение молекулы и колебания атомов, входящих в состав молекулы. Оба эти вида движения связаны с некоторым запасом энергии, определить который позволяет установленный классической статистической физикой закон о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекулы.

Число степеней свободы i системы называется количество независимых величин, с помощью которых может быть задано положение системы. Так, положение в пространстве материальной точки полностью определяется заданием значений трех ее координат x, y, z . В соответствии с этим материальная точка имеет три степени свободы.

Положение абсолютно твердого тела можно определить, задав три координаты его центра масс (x, y, z) и три угла поворота (например, вокруг осей, связанных с осями координат X, Y, Z). Таким образом, абсолютно твердое тело имеет шесть степеней свободы, из которых три являются *поступательными* и три – *вращательными*.

Для системы, состоящей из двух материальных точек, расстояние между которыми остается постоянным, число степеней свободы равно *пяти*, поскольку вращение вокруг одной из осей, а именно, оси, проходящей вдоль прямой, соединяющей эти точки, лишено смысла.

Для системы, состоящей из материальных точек, которые связаны не жесткой, а упругой связью, необходимо также учитывать колебательные степени свободы. Однако, в случае молекул газа, состоящих из нескольких атомов, учет колебательных степеней свободы производится только при высоких температурах (например, при $T > 1000$ К).

Заметим, что, сколько бы степеней свободы ни имела молекула, всегда три из них – поступательные. Поскольку ни одна из поступательных степеней свободы молекулы не имеет преимуществ перед остальными, на каждую из них приходится в среднем одинаковая энергия, равная одной трети значения (1.1), т. е. $\frac{1}{2}kT$.

Этот результат является частным случаем закона равномерного распределения энергии по степеням свободы молекул идеального газа:

На каждую степень свободы молекулы приходится в среднем одинаковая кинетическая энергия равная $\frac{1}{2}kT$ (k -постоянная Больцмана).

Тогда средняя кинетическая энергия молекулы равна:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} kT, \quad (1.2)$$

где i – сумма числа поступательных, числа вращательных и удвоенного числа колебательных степеней свободы молекулы:

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2 i_{\text{колеб}}.$$

При определении $\langle \varepsilon \rangle$. учитывается, что колебательная степень свободы обладает вдвое большей энергетической емкостью по сравнению с поступательной или вращательной. Это объясняется тем, что колебательное движение связано с наличием как кинетической, так и потенциальной энергии, причем для гармонического осциллятора среднее значение кинетической и потенциальной энергии оказывается одинаковым.

При низких температурах ($T < 1000$ К)

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}}.$$

Примеры:

1) $n = 1$ – *одноатомная молекула:*

$$i = i_{\text{пост}} = 3,$$

$$\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{3}{2} kT \text{ – средняя энергия поступательного движения молекулы;}$$

2) $n = 2$ – двухатомная молекула (рис. 1.5):

$$i_{\text{пост}} = 3, \quad i_{\text{вращ}} = 2, \quad i_{\text{колеб}} = 2,$$

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} = 3 + 2 = 5 \quad (\text{при низких температурах}),$$

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + i_{\text{колеб}} = 7 \quad (\text{при высоких температурах } (T > 1000\text{K}));$$

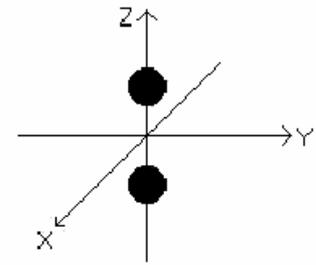


Рис. 1.5. Схематическое изображение двухатомной молекулы

3) $n = 3$ – многоатомная молекула:

$$i_{\text{пост}} = 3, \quad i_{\text{вращ}} = 3, \quad i_{\text{колеб}} = S - (\text{при высоких температурах } (T > 1000\text{K})),$$

где

$$\begin{cases} S = 3n - 5 - \text{линейная молекула,} \\ S = 3n - 6 - \text{пространственная молекула.} \end{cases}$$

Тогда

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} = 6 - \text{при } T < 1000\text{K},$$

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{колеб}} = 3 + 3 + 2S - \text{при } T > 1000\text{K}.$$

Внутреннюю энергию идеального газа можно найти, умножив число молекул N газа на среднюю кинетическую энергию одной молекулы.

$$U = N \cdot \langle \varepsilon \rangle.$$

Подставляя выражение (1.2) для $\langle \varepsilon \rangle$, получим

$$U = N \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} \frac{NkN_A T}{N_A} = \frac{i}{2} \frac{m}{M} RT,$$

здесь использовано определение числа молей (количества вещества) $\nu = \frac{N}{N_A} = \frac{m}{M}$,

а также тот факт, что $kN_A = R$.

Таким образом, формула для внутренней энергии идеального газа имеет вид:

$$U = \frac{i}{2} \frac{m}{M} RT - \text{внутренняя энергия идеального газа}$$

или в другой форме

$$U = \frac{i}{2} \nu RT.$$

2. Основы статистической физики

Газы состоят из огромного числа молекул, движение которых хаотично и сопровождается массовыми столкновениями. В результате каждого акта столкновения между молекулами их скорости меняются случайным образом. Вследствие невообразимо большого числа столкновений устанавливается стационарное равновесное состояние, когда число молекул в заданном интервале скоростей сохраняется постоянным (с точностью до флуктуаций). Распределение молекул по скоростям было установлено Максвеллом в 1860 г.

Максвелловское распределение молекул по скоростям и энергиям

В случае идеального газа число молекул в единице объема, имеющих значение компоненты скорости в интервале от v_x до $v_x + dv_x$ может быть представлено в виде:

$$dn(v_x) = n \varphi(v_x) dv_x.$$

Это выражение, деленное на общее число молекул n в единице объема, дает вероятность того, что молекула имеет компоненту скорости в интервале от v_x до $v_x + dv_x$

$$w(v_x) = \frac{dn(v_x)}{n} = \varphi(v_x) dv_x.$$

Таким образом, функция $\varphi(v_x)$ является плотностью данной вероятности. Поскольку для газа в целом направление движения молекул можно считать случайным, то функция $\varphi(v_x)$ является гауссовой функцией распределения случайной величины и имеет следующий вид:

$$\varphi(v_x) = A e^{-\frac{\alpha v_x^2}{2}}, \quad (2.1)$$

где A и α некоторые постоянные. График этой функции показан на рис. 2.1.

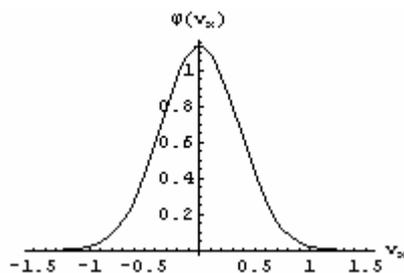


Рис. 2.1. Функция гауссовского распределения случайной величины $\varphi(v_x)$

Аналогично определяются вероятности для двух других компонент $\varphi(v_y)$ и $\varphi(v_z)$ скорости молекулы:

$$w(v_y) = \frac{dn(v_y)}{n} = \varphi(v_y) dv_y,$$

$$w(v_z) = \frac{dn(v_z)}{n} = \varphi(v_z) dv_z.$$

В силу равноправности всех направлений движения молекул вид функций $\varphi(v_x)$, $\varphi(v_y)$ и $\varphi(v_z)$ должен быть одинаковым, эти функции отличаются лишь обозначением аргумента.

Максвелл предположил, что вероятность различных значений одной из компонент скорости, например v_x , не зависит от того, какова величина двух других компонент (в данном случае v_y и v_z). Поэтому вероятность того, что компоненты скорости некоторой молекулы имеют значения, лежащие в интервале от v_x , v_y , v_z до $v_x + dv_x$, $v_y + dv_y$, $v_z + dv_z$ равна произведению вероятностей $w(v_x)$, $w(v_y)$ и $w(v_z)$:

$$w(v_x, v_y, v_z) = w(v_x)w(v_y)w(v_z) =$$

$$= A^3 e^{-\frac{\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2}} dv_x dv_y dv_z.$$

Для определения распределения молекул по значениям модуля скорости v возьмем в воображаемом пространстве прямоугольные координатные оси, по которым будем откладывать значения v_x , v_y , v_z отдельных молекул (имеются в виду компоненты скорости по осям x , y и z , взятым в обычном пространстве). Такое воображаемое пространство будем называть v – пространством. Тогда скорости каждой молекулы будет соответствовать точка в этом пространстве. Из-за столкновений положение точек будут непрерывно меняться, но их плотность в каждом месте будет оставаться неизменной.

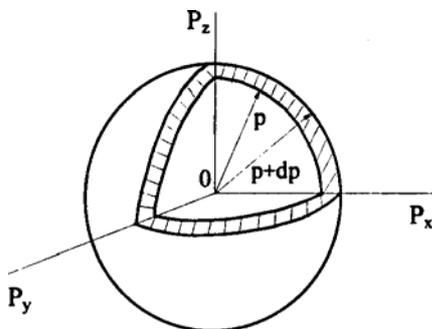


Рис. 2.2. К выводу максвелловского распределения молекул по скоростям

Вследствие равноправности всех направлений движения молекул расположение точек относительно начала координат будет сферически симметричным. Следовательно, плотность точек в v – пространстве может зависеть только от модуля скорости v . Тогда точки, изображающие скорости, величина которых заключена в интервале от v до $v + dv$, попадают в область, лежащую между сферами радиусов v и $v + dv$ (рис. 2.2). Объем этой области равен $4\pi v^2 dv$. Следовательно, вероят-

ность того, что молекула имеет скорость в интервале от v до $v + dv$, равна

$$\begin{aligned}
 w(\mathbf{v}) &= w(v_x, v_y, v_z) \cdot 4\pi v^2 dv = \\
 &= A^3 e^{-\frac{\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2}} \cdot 4\pi v^2 dv = f(\mathbf{v}) dv,
 \end{aligned}$$

где

$$f(\mathbf{v}) = A^3 e^{-\frac{\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2}} \cdot 4\pi v^2 = A^3 e^{-\frac{\alpha v^2}{2}} \cdot 4\pi v^2 \quad (2.2)$$

– плотность вероятности того, что молекула имеет скорость в интервале от \mathbf{v} до $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$.

Функция $f(\mathbf{v})$ называется *функцией распределения Максвелла молекул по скоростям*.

Постоянная A определяется из условия нормировки:

$$A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\alpha v_x^2}{2}} dv_x = 1, \quad (2.3)$$

которое выражает тот факт, что полная вероятность равна 1. Расширение пределов интегрирования от v_{\max} до $+\infty$ и от v_{\min} до $-\infty$ не вносит ощутимой ошибки, поскольку подинтегральная функция убывает с ростом v_x столь быстро, что при достаточно больших v_x она практически не отличается от нуля.

В математике доказывается, что

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta x^2} dx = \sqrt{\pi/\beta}. \quad (2.4)$$

Этот интеграл называется *интегралом Пуассона*. С учетом (2.4) получим $A\sqrt{2\pi/\alpha} = 1$, откуда следует, что $A = \sqrt{\alpha/2\pi}$.

Подстановка найденного значения A в (2.1) и (2.2) приводит к формулам

$$\varphi(v_x) = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} e^{-\frac{\alpha v_x^2}{2}}, \quad (2.5)$$

$$f(\mathbf{v}) = \left(\frac{\alpha}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-\frac{\alpha v^2}{2}} \cdot 4\pi v^2. \quad (2.6)$$

Чтобы найти постоянную α , вычислим с помощью функции (2.5) среднее значение v_x^2

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 \varphi(v_x) dv_x = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\alpha v_x^2}{2}} v_x^2 dv_x.$$

Используя интеграл Пуассона (2.4), можно получить, что

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta x^2} x^2 dx = \frac{1}{2} \sqrt{\pi/\beta^3}. \quad (2.7)$$

Тогда

$$\langle v_x^2 \rangle = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{8\pi}{\alpha^3}} = \frac{1}{\alpha}. \quad (2.8)$$

С другой стороны средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул равна

$$\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} kT,$$

откуда следует, что

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

Вследствие равноправности всех направлений движения молекул выполняется равенство $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$.

С учетом этого находим

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle = \frac{kT}{m}. \quad (2.9)$$

Сравнивая (8) и (9), находим значение постоянной α

$$\alpha = \frac{m}{kT}.$$

Теперь можно написать окончательное выражение для функции распределения Максвелла молекул по скоростям:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^2, \quad (2.10)$$

а также формулу для числа молекул в единице объема, имеющих скорость в интервале от v до $v + dv$

$$dn = n f(v) dv = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^2 dv, \quad (2.11)$$

которая и представляет собой максвелловское распределение молекул по скоростям.

На рис. 2.3 построены кривые распределения Максвелла для двух температур ($T_2 > T_1$). По оси абсцисс отложены скорости v молекул, а по оси ординат величина $\frac{dn}{dv}$, равная числу молекул в единице объема, имеющих скорости в еди-

ничном интервале скоростей. Как видно из рисунка с увеличением температуры максимум кривой распределения смещается в сторону больших скоростей, а высота кривой в максимуме несколько понижается.

Для выяснения физического смысла кривой Максвелла возьмем на графике узкую полоску, которую можно считать прямоугольной. Ее площадь равна:

$$\frac{dn}{dv} dv = dn ,$$

т.е. число молекул в единице объема, имеющих скорость в интервале от v до $v + dv$. Тогда площадь под всей кривой Максвелла равна полному числу n молекул в единице объема.

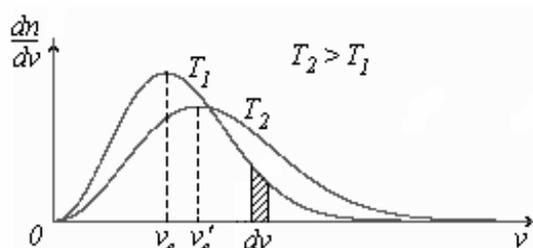


Рис. 2.3. Графики распределения Максвелла молекул по скоростям для двух температур

График функции $f(v)$ распределения Максвелла молекул по скоростям имеет аналогичный вид, но теперь площадь под кривой равна 1. То, что площадь под кривой на графике $f(v)$ равна 1, означает, что имеет место условие нормировки:

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1 .$$

Функция $f(v)$ очень важная величина в теории вероятности, поскольку она позволяет вычислить среднее значение любой физической величины, являющейся функцией скорости v .

От распределения молекул по скоростям v можно перейти к распределению молекул по их кинетической энергии ε . Для этого надо в распределении (2.11) молекул по скоростям выразить v и dv через ε и $d\varepsilon$:

$$\varepsilon = \frac{mv^2}{2} \Rightarrow v = \left(\frac{2\varepsilon}{m} \right)^{1/2} , \quad dv = (2m\varepsilon)^{-1/2} d\varepsilon .$$

Производя вычисления, получим максвелловское распределение молекул по кинетическим энергиям

$$dn = n \frac{2}{\sqrt{\pi}(kT)^3} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon. \quad (2.12)$$

Аналогично вводится функция $f(\varepsilon) = \frac{dn}{nd\varepsilon}$, которая является плотностью вероятности того, что молекула имеет кинетическую энергию в интервале от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$ и которая называется *функцией распределения Максвелла молекул по кинетическим энергиям*:

$$f(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}(kT)^3} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \sqrt{\varepsilon}. \quad (2.13)$$

Графики функций $f(\varepsilon)$ для двух температур ($T_2 > T_1$) приведены на рис. 2.4.

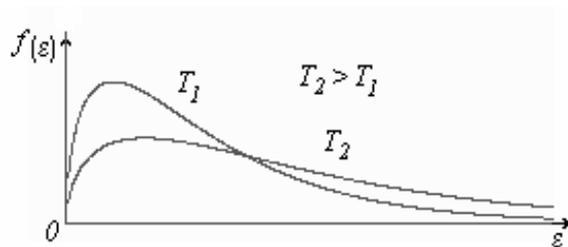


Рис. 2.4. Графики функции распределения Максвелла молекул по кинетическим энергиям для двух температур

Характерные скорости молекул идеального газа

1. v_B – наиболее вероятная скорость молекул

Запишем еще раз функцию $f(v)$ распределения Максвелла молекул по скоростям и приведем ее график для некоторой температуры T (рис. 2.5)

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2.$$

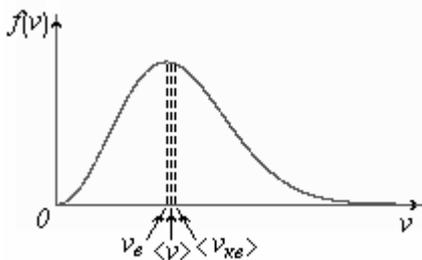


Рис. 2.5. Характерные скорости молекул идеального газа

Из графика видно, что существует некоторая скорость молекул, при которой функция распределения $f(v)$ имеет максимальное значение.

Скорость v_B молекул, при которой функция распределения $f(v)$ имеет максимальное значение, называется *наиболее вероятной скоростью* молекул. Чтобы найти выражение для v_B , возьмем производную от $f(v)$, и приравняем ее нулю.

$$\frac{df(v)}{dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \left[-\frac{mv^3}{kT} + 2v \right].$$

Это выражение обращается в ноль при $v^2 = \frac{2kT}{m}$. Таким образом, мы получили формулу наиболее вероятной скорости молекул при данной температуре T :

$$v_B = \sqrt{\frac{2kT}{m}},$$

где m – масса молекулы.

2. $\langle v_{\text{KB}} \rangle$ – средняя квадратичная скорость молекул

Для нахождения средней квадратичной скорости молекул $\langle v_{\text{KB}} \rangle$ можно воспользоваться выражением для средней кинетической энергии $\langle \varepsilon \rangle$ поступательного движения молекул

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} kT,$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} \Rightarrow \langle v_{\text{KB}} \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m}},$$

или вычислить интеграл

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv = \frac{3kT}{m},$$

$$\langle v_{\text{KB}} \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \text{ – средняя квадратичная скорость молекул.}$$

3. $\langle v \rangle$ – средняя арифметическая скорость молекул

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}},$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \text{ – средняя арифметическая скорость молекул.}$$

Воспользовавшись соотношением $\frac{N_A k}{N_A m} = \frac{R}{M}$, формулы для характерных скоростей молекул можно представить в виде

$$v_B = \sqrt{\frac{2RT}{M}} - \text{наиболее вероятная скорость молекул,}$$

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3RT}{M}} - \text{средняя квадратичная скорость молекул,}$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} - \text{средняя арифметическая скорость молекул.}$$

Экспериментальная проверка распределения Максвелла

Ввиду принципиальной важности распределения Максвелла для статистической физики оно было подвергнуто тщательной экспериментальной проверке. Непосредственно проверить распределение Максвелла молекул по скоростям в объеме газа невозможно, поскольку направления движения молекул в объеме распределены случайно, и никакими прямыми методами нельзя осуществить регистрацию их движений и распределений по скоростям. Поэтому в опытах используются молекулярные пучки.

Распределение молекул по скоростям в потоке молекул выражается через распределение Максвелла молекул по скоростям в объеме газа. Можно показать, что имеет место соотношение:

$$f_{\text{потоке}}(v) = \sqrt{\frac{\pi m}{8kT}} v f(v),$$

где $f(v)$ – функция распределения Максвелла молекул по скоростям в объеме газа,

$$f_{\text{потоке}}(v) = \frac{dn_{\omega}}{n dv} - \text{функция распределения молекул по скоростям в потоке,}$$

dn_{ω} – число молекул в единице объема потока, скорости которых лежат в интервале от v до $v + dv$, и которые движутся в пределах малого телесного угла $\Delta\omega$.

Функции $f_{\text{потоке}}(v)$ соответствуют характерные скорости молекул в потоке: наиболее вероятная, средняя арифметическая, средняя квадратичная, формулы для которых отличаются от формул для соответствующих характерных скоростей молекул в объеме.

Опыт Штерна (1920 г.)

Экспериментальная установка (рис. 2.6) представляет собой два находящихся в вакууме жестко связанных между собой коаксиальных цилиндра, по оси которых натянута платиновая нить, покрытая серебром. Малый цилиндр радиуса r имеет вертикальную щель. Если по нити пропустить электрический ток, она бу-

дет нагреваться, серебро будет испаряться, его атомы будут пролетать через щель и осаждаться на большом цилиндре радиуса R , образуя изображение узкой щели в виде узкой полоски почернения серебра.

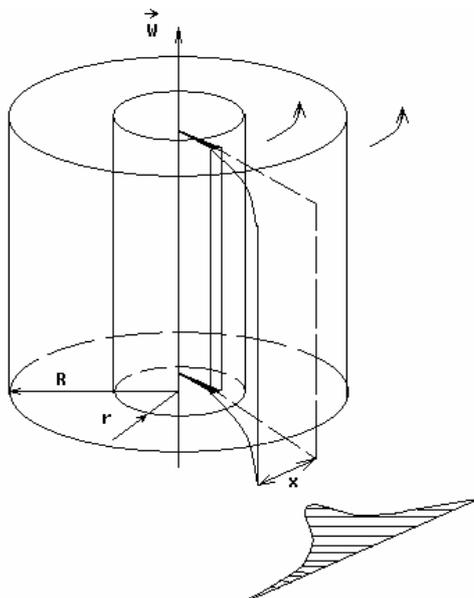


Рис. 2.6. Схема экспериментальной установки опыта Штерна

Толщина осевшего слоя серебра при этом будет описываться распределением Гаусса. Картина изменится, если установку привести во вращение с угловой скоростью ω . Изображение щели будет размыто с ярко выраженным максимумом. Это говорит о том, что атомы серебра имеют неодинаковые скорости, вследствие этого они имеют разные времена пробега и, поскольку цилиндр вращается, будут достигать его поверхности в разных точках. Наличие максимума в почернении, говорит о том, что имеется некоторая наиболее вероятная скорость атомов серебра. При этом простые вычисления дают возможность оценить скорость v атомов серебра. Приравнивая время пролета атомов между поверхностями цилиндров и время, в течение которого точки поверхности большого цилиндра сместились на l , получим:

$$\frac{R-r}{v} = \frac{l}{\omega R} \Rightarrow v = \frac{\omega R(R-r)}{l} .$$

Скорость атомов серебра оказалась очень большой, порядка $1000 \frac{м}{с}$.

Опыт Истермана

Принципиальная схема экспериментальной установки состоит в следующем (рис. 2.7). В объеме V помещен газ, находящийся в стационарном равновесном состоянии. Через отверстие l выходит пучок исследуемых молекул. Чтобы в процессе движения пучка распределение молекул в нем не изменялось, они должны двигаться практически без взаимодействия друг с другом. Поэтому на пути движения пучка создается высокий вакуум, а газ находится в сосуде V под

низким давлением. Отверстие l по размерам должно быть много меньше длины свободного пробега молекул, т.е. среднего расстояния между последовательными столкновениями. В эксперименте с молекулярными пучками диаметр отверстия d составляет сотые доли миллиметра.

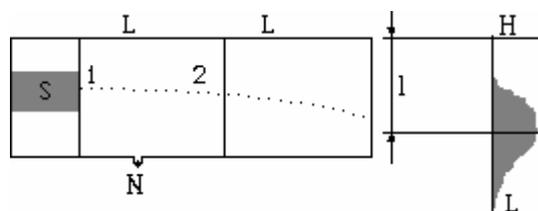


Рис. 2.7. Схема экспериментальной установки опыта Истермана

После выхода из отверстия l пучок проходит коллиматор 2, который выделяет движущиеся почти параллельно молекулы. Далее имеется устройство для сортировки молекул по скоростям (селектор C) и детектор D для регистрации молекул после сортировки. В опыте Истермана в качестве селектора молекул используется сила тяжести: более медленные молекулы, падая в гравитационном поле, отклоняются в направлении к земле на большее расстояние, чем быстрые молекулы. Можно рассчитать величину смещения молекул в зависимости от скорости:

$$l = \frac{g(\Delta t)^2}{2}, \text{ где } \Delta t = \frac{L}{v}, \text{ или в окончательном виде } l = \frac{gL^2}{2v^2}.$$

Отсюда можно вычислить скорость молекул $v = L\sqrt{\frac{g}{2l}}$.

В опыте Истермана смещения l были порядка десятых долей миллиметра, но измерения удалось надежно выполнить.

Были проведены и другие опыты. Проведенные эксперименты подтвердили справедливость распределения Максвелла.

Распределение Больцмана молекул по потенциальным энергиям

Если газ находится во внешнем силовом поле, то частицы газа обладают потенциальной энергией ϵ_n . Рассмотрим распределение молекул идеального газа по высоте в однородном гравитационном поле. В этом случае для газа имеет место барометрическая формула:

$$P = P_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}},$$

где P_0 — давление газа на поверхности Земли, P — давление газа на высоте h .

С учетом того, что

$$P = nkT, \quad P_0 = n_0kT,$$

$$\frac{Mgh}{RT} = \frac{N_A mgh}{N_A kT} = \frac{mgh}{kT},$$

получим распределение молекул по высоте в однородном гравитационном поле:

$$n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}.$$

Больцман показал, что полученное распределение применимо к идеальному газу, находящемуся в любом силовом поле:

$$n = n_0 e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}} \quad \text{— распределение Больцмана молекул по их потенциальным энергиям.}$$

На рис. 2.8 представлены распределения Больцмана для двух температур T при одинаковом давлении P .

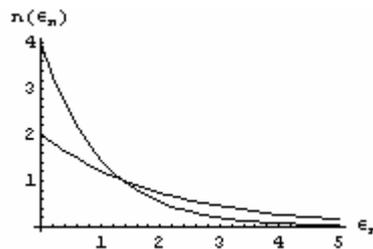


Рис. 2.8. Графики распределения Больцмана для двух температур

Если идеальный газ находится в силовом поле, то реализуются, вообще говоря, оба распределения: распределение Максвелла молекул по их кинетическим энергиям и распределение Больцмана молекул по их потенциальным энергиям. Для этого надо объединить оба распределения:

$$dn = n \frac{2}{\sqrt{\pi}(kT)^3} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \sqrt{\epsilon} d\epsilon \quad \text{— распределение Максвелла,}$$

$$n = n_0 e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}} \quad \text{— распределение Больцмана.}$$

Подставив n из второй формулы в первую, получим

$$dn = n_0 \frac{2}{\sqrt{\pi}(kT)^3} e^{-\frac{\epsilon_k + \epsilon_n}{kT}} \sqrt{\epsilon_k} d\epsilon_k \quad \text{— распределение Максвелла-Больцмана молекул по их кинетическим и потенциальным энергиям.}$$

3. Элементы квантовой статистики

В классической статистической физике волновыми свойствами частиц газа можно пренебречь, так как их длина волны де Бройля λ при обычных температурах оказывается меньше характерных пространственных параметров микро-частиц ($\lambda \ll r$). В случае квантовых объектов $\lambda \geq r$ и приходится описывать их поведение волновой функцией, определяющей квантовое состояние микро-частиц, обусловленное набором некоторых динамических параметров. Газ в этом случае называется *квантовым газом*.

Если взаимодействие между частицами газа настолько мало, что потенциальной энергией этого взаимодействия можно пренебречь по сравнению с кинетической энергией, то этот газ будет представлять собой идеальный квантовый газ, в котором частицы можно считать свободными, а их волновые функции – плоскими или сферическими волнами.

Квантовое состояние. Плотность числа квантовых состояний

Основным понятием квантовой статистики, которое играет главную роль при анализе распределения частиц по энергиям, является понятие о квантовых состояниях. *Квантовое состояние* характеризуется некоторым набором чисел, называемых квантовыми числами. Некоторые из квантовых чисел могут быть связаны с энергией частицы, а другие с энергией частицы не связаны. Имея одну и ту же энергию, частица может, вообще говоря, находиться в различных квантовых состояниях. Частицы в соответствии с определенными “правилами поведения” распределяются по квантовым состояниям, и в результате этого образуется распределение частиц по энергиям.

Частица может находиться в определенных квантовых состояниях не только в случае движения частицы в ограниченной области пространства (потенциальный ящик, атом водорода), но и в случае идеального газа, в котором отсутствует силовое взаимодействие между частицами. Это связано с тем, что в идеальном газе мы можем говорить о наборе проекций импульса частиц p_x, p_y, p_z только в пределах точности определения этих проекций, задаваемой соотношениями неопределенностей Гейзенберга. При этом импульсу, принимающему значение вблизи p ($p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$), будет соответствовать несколько квантовых состояний, отличающихся набором различных значений проекций, т. е. направлением вектора импульса в пространстве.

Квантование импульса и энергии частиц, составляющих квантовый газ, принято описывать в некотором многомерном пространстве. Поскольку состояние частицы определяется заданием трех координат x, y, z и трех проекций импуль-

са на оси координат p_x, p_y, p_z (с той или иной точностью), то удобно это состояние изображать в так называемом *фазовом пространстве*, т.е. в шестимерном пространстве с осями координат X, Y, Z, P_x, P_y, P_z . В классическом случае точные значения всех координат и проекций импульса могут быть определены одновременно, поэтому состояние частицы в этом случае изображается точкой в фазовом пространстве, а набор возможных состояний будет сплошным. Перемещаясь во времени по непрерывному ряду состояний в фазовом пространстве, классическая частица описывает фазовую траекторию.

На рис. 3.1 приведены фазовые траектории классической частицы, совершающей некоторые виды движения вдоль оси X :

- равномерное движение

$$x = v_x t; v = const; p_x = const; \text{ (прямая 1)}$$

- равноускоренное движение с ускорением a ($v_{t=0} = 0$)

$$x = at^2/2; v_x = at; p_x = m\sqrt{2a} \cdot \sqrt{x}; \text{ (кривая 2)}$$

- гармоническое колебание под действием квазиупругой силы

$$F = -kx; \quad \frac{p_x^2}{2m} + \frac{kx^2}{2} = E,$$

где E – полная энергия колебательного движения.

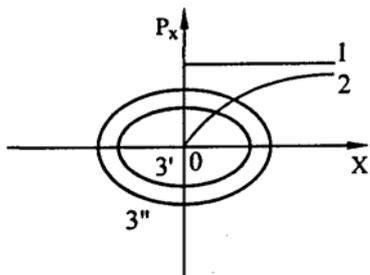


Рис. 3.1. Фазовые траектории частицы в двумерном фазовом пространстве

Фазовыми траекториями в этом случае будут эллипсы $\frac{p_x^2}{2mE} + \frac{x^2}{2E/k} = 1$, которые одновременно являются и кривыми равных энергий (кривые 3', 3'').

Если вблизи некоторой точки фазового пространства координаты и проекции импульса частицы могут изменяться в пределах $x, x + \Delta x, \dots; p_x, p_x + \Delta p_x, \dots$, то величина $\Delta\phi = \Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z$ называется *ячейкой фазового пространства*.

При этом $\Delta\phi = \Delta\phi_V \Delta\phi_p$, где $\Delta\phi_V$ – объем ячейки в геометрическом пространстве; $\Delta\phi_p$ – в пространстве импульсов.

Разница между коллективами классических и квантовых объектов проявляется, прежде всего, в конечности числа состояний, в которых может находиться микрочастица, движущаяся в ограниченной области фазового пространства. Конечность же числа состояний следует непосредственно из **соотношения не-**

определенностей, которое накладывает ограничение на максимальную точность одновременного определения координаты и импульса.

Действительно, в случае одномерного движения частицы вдоль оси X два состояния микрочастицы с импульсами p_1 и p_2 на участке длиной Δx могут быть различимы только в том случае, если $p_1 - p_2$ будет равно или больше значения неопределенности по импульсу Δp_x , задаваемому соотношением неопределенностей, т.е. $\Delta p_x = h / \Delta x$. Таким образом, для одномерного случая одному состоянию в фазовом пространстве соответствует так называемая *элементарная ячейка* размером $\Delta p_x \Delta x = h$ (фазовое пространство в этом случае двумерно, и h определяет элементарную площадку в этом пространстве).

Тогда число возможных состояний микрочастицы $Z = \Delta\phi / \Delta p_x \cdot \Delta x$, где $\Delta\phi$ – объем фазового пространства, соответствующий изменению ее импульса и координат в интервале $p_{x1} - p_{x2}$, $x_2 - x_1$, а $\Delta p_x \Delta x = h$ (рис. 3.2,а). Величина элементарной ячейки импульсного пространства при этом равна

$$\Delta p_x = \frac{h}{\Delta x}.$$

В трехмерном пространстве импульсов:

$$\Delta p_x = \frac{h}{\Delta x}; \quad \Delta p_y = \frac{h}{\Delta y}; \quad \Delta p_z = \frac{h}{\Delta z}.$$

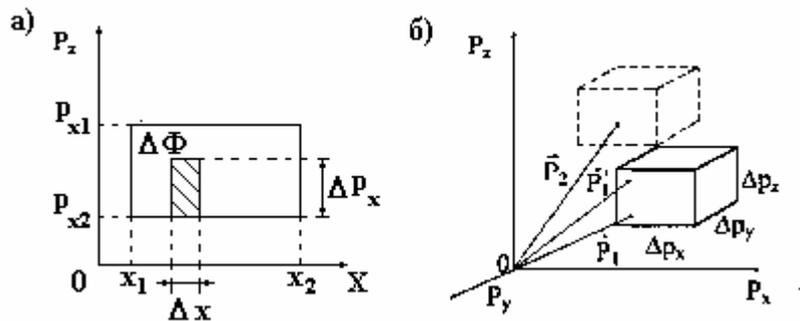


Рис. 3.2. Элементарная ячейка двумерного фазового пространства (P_x, X) (а) и ячейки трехмерного фазового пространства импульсов (б)

Перемножив эти неопределенности проекций импульса по координатам, получаем неопределенность в определении модуля вектора импульса:

$$\Delta p = \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = \frac{h^3}{V_0}, \quad (3.1)$$

т.е. величину объема элементарной ячейки импульсного пространства, соответствующего квантовому состоянию (см. рис. 3.2,б). Действительно, чтобы отли-

чить два состояния микрочастицы с импульсами \vec{p}_1 и \vec{p}_2 нужно, чтобы векторы \vec{p}_1 и \vec{p}_2 попадали в разные ячейки фазового пространства. В противоположном случае импульсы неразличимы, так как разница их значений лежит в пределах точности измерения (\vec{p}_1 и \vec{p}'_1 на рис. 3.2,б).

Здесь следует отметить, что с учетом спина микрочастицы на элементарную ячейку фазового пространства приходится не одно, а $(2s+1)$ состояний, где s – спиновое число микрочастицы.

Таким образом, если частицы находятся в ограниченном объеме фазового пространства, то из конечности объема элементарной ячейки непосредственно следует конечность числа состояний, в которых может находиться микрочастица (т.е. она может обладать конечным набором возможных значений импульса и энергии). При этом число состояний, в которых может находиться микрочастица в определенном интервале изменения импульса, зависит от значений импульса. Другими словами, можно ввести понятие *плотности числа состояний* в импульсном пространстве, т.е. функцию $g(p)$, показывающую сколько состояний находится в единичном интервале изменения импульса вблизи данного значения импульса p . Аналогично можно ввести понятие *плотности числа состояний* в энергетическом пространстве, т.е. функцию $g(E)$, показывающую сколько состояний находится в единичном интервале изменения энергии вблизи данного значения энергии E .

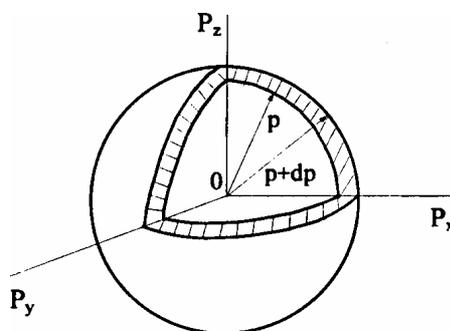


Рис. 3.3. К расчету плотности числа состояний

Для получения плотности числа состояний микрочастицы, движущейся свободно в объеме V_0 , рассмотрим в импульсном пространстве шаровой слой, заключенный между сферами с радиусами p и $p+\Delta p$, объем такого слоя равен $4\pi p^2 dp$ (см. рис. 3.3). Тогда число состояний в шаровом слое будет равно объему этого слоя, деленному на объем элементарной ячейки. Кроме того, для учета спиновых состояний это выражение необходимо умножить на $(2s+1)$. Таким образом, число возможных состояний, находящихся в интервале изменения импульса от p до $p+\Delta p$, равно

$$dZ(p) = \frac{4\pi p^2 dp}{h^3 / V_0} (2s+1)$$

где h^3 / V_0 - объем элементарной ячейки в пространстве импульсов.

Далее, разделив $dZ(p)$ на dp и V_0 , получим выражение для плотности числа состояний $g(p)$:

$$g(p) = (2s + 1) \frac{4\pi p^2}{h^3}. \quad (3.2)$$

Для получения плотности числа состояний $g(E)$ в энергетическом пространстве предположим, что микрочастицы являются свободными, т.е. связь между энергией и импульсом имеет вид: $E = \frac{p^2}{2m}$, где m – масса частицы (в случае электронов в твердом теле под m подразумевается их эффективная масса).

Подставив выражения $p^2 = 2mE$; $dp = \frac{1}{2}(2m)^{1/2} E^{-1/2} dE$ в формулу для $dZ(p)$ и разделив на dE и V_0 , имеем:

$$g(E) = (2s + 1) \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} E^{1/2}. \quad (3.3)$$

Эта формула дает число состояний в единичном интервале энергий около энергии E и единичном объеме; график соответствующей зависимости приведен на рис. 3.4.

Общее число состояний в интервале dE равно $dZ(E) = g(E)dE$.

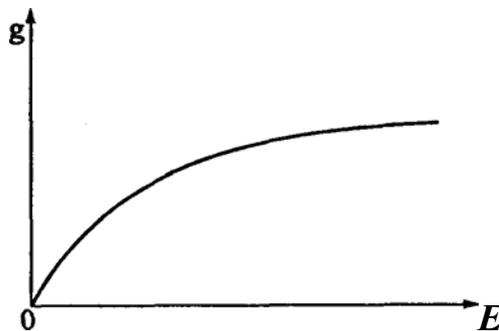


Рис. 3.4. Зависимость плотности числа состояний от энергии

Принцип тождественности. Фермионы и бозоны

Важнейшим принципом, используемым при описании квантовых газов, является **принцип тождественности**, т.е. *принцип неразличимости одинаковых по природе (обладающих одинаковой массой, зарядом, спином) микрочастиц, входящих в состав квантового газа.*

Этот принцип означает в случае квантовых объектов, что обмен местами двух частиц, находящихся в состояниях, описываемых волновыми функциями Ψ_1 и Ψ_2 , не является "физическим событием", т.е. не изменяет состояние системы. Если, например, после взаимодействия (столкновения) двух таких тожде-

ственных частиц мы обнаруживаем одну из них вблизи некоторой точки пространства, то не существует возможности указать, какая именно из них туда попала.

В простейшем случае системы двух слабо взаимодействующих микрочастиц частицы "1" и "2" можно считать свободными и описывать волновыми функциями, представляющими плоские волны:

$$\Psi_1 = C_1 e^{i\vec{k}_1 \vec{r}}, \quad \Psi_2 = C_2 e^{i\vec{k}_2 \vec{r}}$$

с волновыми векторами \vec{k}_1 и \vec{k}_2 . Предположим, что частицы имеют одинаковые энергии: $E_1 = E_2$, т.е. $|\vec{k}_1| = |\vec{k}_2| = k$ и примерно одинаковое направление движения в точки \vec{r}_1 и \vec{r}_2 , расположенные близко друг к другу. Поскольку вероятность одновременного обнаружения невзаимодействующих частиц "1" и "2" вблизи точек \vec{r}_1 и \vec{r}_2 , соответственно, равна произведению независимых вероятностей, то такая двухчастичная система будет описываться волновой функцией

$$\Psi(r_1, r_2) = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2).$$

Если частицы тождественны, то полная волновая функция, описывающая вероятность одновременного обнаружения их в точках \vec{r}_1 и \vec{r}_2 , должна быть определена как суперпозиция волновых функций, определяющих эти два тождественных состояния. При этом интерферирующие волновые функции, могут иметь некоторый сдвиг по фазе, поскольку физически измерима только вероятность обнаружения микрочастиц в указанных точках. Таким образом,

$$|\Psi(r_1, r_2)|^2 = |\Psi(r_2, r_1)|^2,$$

откуда следует, что

$$\Psi(r_1, r_2) = \pm \Psi(r_2, r_1). \quad (3.4)$$

Волновая функция, удовлетворяющая этому равенству с положительным знаком, называется *симметричной*, а с отрицательным знаком – *антисимметричной*.

Знак соотношения (3.4) определен фазовым множителем. Преобразуем соотношение (3.4) к виду:

$$\Psi(r_1, r_2) = \Psi(r_2, r_1) \cdot e^{i\varphi}.$$

Тогда знаку "плюс" соответствует $\varphi = 0$, а знаку "минус" $\varphi = \pi$, т.е. в первом случае Ψ -функции тождественных частиц интерферируют в фазе, а во втором – в противофазе.

Микрочастицы, для которых волновые функции тождественных состояний, интерферируют в фазе, т.е. являются симметричными, называются *бозонами*.

Микрочастицы, для которых волновые функции тождественных состояний, интерферируют в противофазе, т.е. являются антисимметричными, называются *фермионами*.

При этом оказывается, что фермионы обладают полуцелым спином, т.е. проекция спина на выделенное направление $s_z = \pm \frac{1}{2}\hbar, \pm \frac{3}{2}\hbar, \pm \frac{5}{2}\hbar, \dots$, а бозоны – целым спином, $s_z = 0, \pm\hbar, \pm 2\hbar, \pm 3\hbar, \dots$. К фермионам относятся: электрон, протон, нейтрон; к бозонам – фотон, фонон, α -частица, а также ядра, состоящие из четного числа нуклонов. (*Спин* – это собственный механический момент микрочастицы.)

Фермионы и бозоны вследствие их различного поведения в коллективе себе подобных микрочастиц подчиняются разным квантовым статистикам, т.е. функции распределения их по квантовым состояниям различны. Квантовое состояние микрообъекта однозначно определяется видом волновой функции (с учетом спина), которая, в свою очередь, однозначно определяет его динамические параметры через соответствующие квантовые числа. В случае идеального квантового газа, в котором волновые функции микрочастиц можно рассматривать как плоские (или сферические) волны $\Psi = C e^{i\vec{k}\vec{r}}$, квантовое состояние удобно задавать набором проекций k_x, k_y, k_z волнового вектора ($k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$) или импульса $p = \hbar k$, которые определяют величину полной энергии. Таким образом, в дальнейшем под выражением "попасть в одно и то же квантовое состояние" мы будем понимать "обладать одним и тем же набором проекций импульса" и соответственно одинаковой энергией, а также одинаковой проекцией спина.

Волновая функция системы двух тождественных частиц, как уже отмечалось, есть суперпозиция волновых функций, описывающих тождественные состояния, отличающиеся их перестановкой. Рассмотрим "попадание" двух частиц в одинаковое квантовое состояние. Если бы частицы были неразличимы, вероятность обнаружения в данной точке (в данном состоянии) одной из них не зависела бы от того, есть ли там другая частица. В случае же тождественных бозонов вероятность обнаружения в данном квантовом состоянии одного из них в присутствии другого увеличивается, т.е. присутствие одной частицы в данном состоянии влияет на другую, увеличивая вероятность "попадания" ее в это состояние в два раза по сравнению с тем случаем, когда состояние не занято. Другими словами, между тождественными частицами возникает некоторое взаимодействие, которое называется *обменным*. Оно не имеет аналогов в классической физике и формально вводится в квантово-механические соотношения через по-

тенциал взаимодействия, характеризующий "статистическое притяжение" бозонов.

В случае фермионов вероятность обнаружения в данном квантовом состоянии одного из них в присутствии другого равна нулю, т.е. в данном квантовом состоянии в данной точке нельзя обнаружить одновременно два фермиона (подразумевается, что они обладают одинаково направленными спинами, т.е. состояния полностью тождественны). Другими словами, полученный для фермионов результат означает, что они подчиняются

принципу Паули: *в данном квантовом состоянии в данный момент времени в данной точке может находиться не более одного фермиона.*

По аналогии со "статистическим притяжением" бозонов это можно рассматривать, как своеобразное "статистическое отталкивание" фермионов.

Распределение частиц по квантовым состояниям. Виды квантовых статистик

Основной задачей квантовой статистики является определение числа $dn(E)$ частиц квантового газа, обладающих значениями энергии от E до $E + dE$. Очевидно, что $dn(E)$ будет равно произведению числа состояний в dE на среднее число частиц, находящихся в каждом из этих состояний.

Обычно вводится функция распределения частиц по энергиям $f(E)$, которая и дает среднее число частиц в состояниях с энергией от E до $E + dE$. Тогда

$$dn(E) = g(E)f(E)dE . \quad (3.5)$$

Число частиц с данной энергией E и разными спинами учитывается множителем $(2s+1)$ в выражении для плотности состояний (3.3).

Как следует из предыдущего рассмотрения характер заполнения квантового состояния фермионами и бозонами различен, что определяет различие в их функциях распределения. Для бозонов – это функция распределения Бозе-Эйнштейна ($f_{Б-Э}$), а для фермионов – это функция распределения Ферми-Дирака ($f_{Ф-Д}$).

Квантовая статистика бозонов была создана в 1924-1925 гг. А. Эйнштейном и индийским физиком Ш. Бозе; квантовую статистику фермионов в 1925-1926 гг. независимо друг от друга разработали итальянский и английский физики-теоретики Э. Ферми и П. Дирак.

Для функций распределения Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака имеем, соответственно, следующие выражения:

$$f_{Б-Э} = \frac{1}{e^{\frac{(E-\mu)}{kT}} - 1} , \quad (3.6)$$

$$f_{\Phi-Д} = \frac{1}{e^{\frac{(E-\mu)}{kT}} + 1}, \quad (3.7)$$

где μ – химический потенциал, равный изменению внутренней энергии системы при изменении числа частиц на единицу (в условиях постоянства объема и энтропии).

Далее остановимся более подробно на каждом из двух типов квантовых газов.

1) Бозе-газ

В этом случае имеет место *распределение Бозе-Эйнштейна*:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{(E-\mu)}{kT}} - 1}, \quad (3.8)$$

где $f(E) \equiv \bar{n}_i(E_i)$ – среднее число частиц, находящихся в состоянии с номером i , E_i – энергия частиц в этом состоянии.

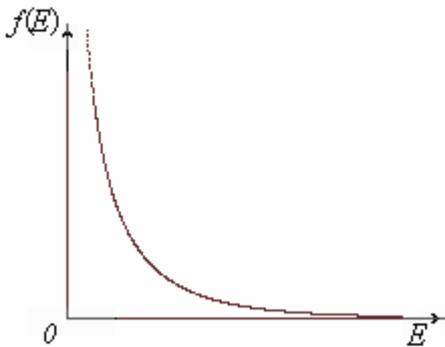


Рис. 3.5. Функции распределения Бозе-Эйнштейна в случае $\mu = 0, T > 0$

Значения химического потенциала μ в распределении (3.8) не могут быть положительными, т.е. $\mu \leq 0$, ибо в противном случае при $E < \mu$ среднее число \bar{n}_i оказалось бы отрицательным.

График функции распределения Бозе-Эйнштейна в случае $\mu = 0$ для температуры $T > 0$ представлен на рис. 3.5.

Как видно из рисунка, с уменьшением энергии функция распределения Бозе-Эйнштейна стремится к бесконечности, т.е. среднее число бозонов в квантовом состоянии быстро растёт. Поэтому можно сказать, что бозоны – “коллективисты”.

Интересный характер поведения имеет бозе-газ при $T \rightarrow 0$. Химический потенциал бозе-газа при $T = 0$ должен обращаться в нуль. В этом случае при приближении к абсолютному нулю числа частиц на квантовых уровнях E_i ($i \neq 0$) будут стремиться к нулю. Исключение составляют только частицы на нижнем квантовом уровне $E_0 = 0$. Для числа частиц на энергетическом уровне $E_0 = 0$ при $T = 0$ формула (3.8) приводит к неопределённому выражению $\bar{n}_0 = 1/(e^{0/0} - 1)$.

Таким образом, при приближении к абсолютному нулю бозе-частицы все более и более будут накапливаться на нижнем энергетическом уровне $E_0 = 0$ и, наконец, все они окажутся на нем при $T = 0$.

Это явление получило название *бозе-эйнштейновской конденсации*. Разумеется, такая «конденсация» не имеет ничего общего с конденсацией пара в жидкость.

2) Ферми-газ

В случае ферми-газа имеет место *распределения Ферми – Дирака*:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1}. \quad (3.9)$$

В отличие от (3.8), химический потенциал μ в распределении (3.9) может иметь и положительное значение (в данном случае это не приводит к отрицательным значениям чисел \bar{n}_i).

График функции распределения Ферми – Дирака $f(E)$ в случае $\mu > 0$ показан на рис. 3.6. При уменьшении энергии функция распределения Ферми-Дирака быстро принимает значение равное 1, т.е. среднее число фермионов в квантовом состоянии равно одному, что соответствует принципу Паули. Поэтому можно сказать, что фермионы – “индивидуалисты”.

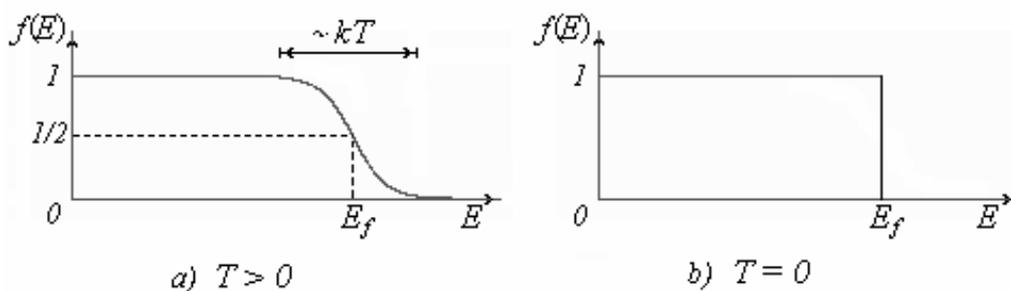


Рис. 3.6. Графики функции распределения Ферми-Дирака

При абсолютном нуле температуры $T = 0$

$$\begin{cases} f(E) = 1 & \text{при } E \leq \mu, \\ f(E) = 1/2 & \text{при } E = \mu, \\ f(E) = 0 & \text{при } E > \mu. \end{cases}$$

Это означает, что при $T = 0$ частицы ферми-газа заполняют все квантовые состояния с энергиями $E_i < \mu$. Квантовые состояния с более высокими энергиями не заполнены. Говорят, что при $T = 0$ ферми-газ находится в состоянии *полного вырождения*. Кривая, изображающая соответствующее распределение, вырождается в прямоугольник (рис. 3.6,б)

Таким образом, при $T = 0$ μ совпадает с верхним заполненным электронным уровнем. Этот уровень называется *уровнем Ферми или энергией Ферми* ($E_f = \mu$). Поэтому функцию распределения (3.9) можно ещё записать в виде:

$$f(E) = \frac{1}{\frac{(E-E_f)}{e^{kT}} + 1}. \quad (3.10)$$

В заключение заметим, что функции распределения бозе-газа и ферми-газа отличаются только знаком перед единицей в знаменателе дроби, но этот знак приводит к принципиальным физическим различиям в области малых значений энергии, когда $(E - \mu)$ сравнимо с kT .

В случае же больших энергий, когда $(E - \mu) \gg kT$ (что выполняется в области “хвоста” кривых распределения) единицей в знаменателе можно пренебречь. Тогда обе функции распределения по состояниям с различной энергией принимают вид:

$$f(E) = e^{-\frac{(E-\mu)}{kT}} = \text{const} e^{-\frac{E}{kT}},$$

т.е. переходят в классическое распределение Больцмана (см. рис. 3.7).

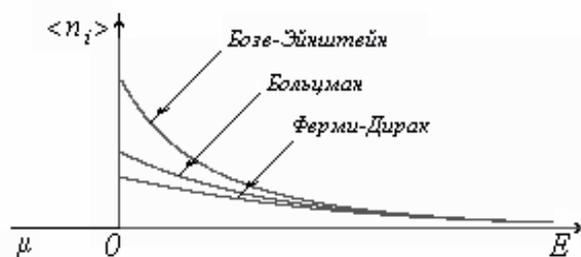


Рис. 3.7. Вид различных функций распределения частиц по энергиям в случае $(E - \mu) \gg kT$

4. Внутренняя энергия твердого тела

Пределы применимости классической теории твердого тела

В качестве примера применения квантовой статистики рассмотрим внутреннюю энергию кристаллического твердого тела. Расположение атомов в узлах кристаллической решетки отвечает минимуму их потенциальной энергии. При смещении атомов из положения равновесия в любом направлении появляется сила, стремящаяся вернуть его в первоначальное положение, вследствие чего возникают колебания атомов. Колебание вдоль произвольного направления можно представить как наложение колебаний вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений. Поэтому каждому атому в кристалле следует приписать три колебательные степени свободы.

Как было ранее выяснено, на каждую колебательную степень свободы в среднем приходится энергия, равная двум половинкам kT — одна в виде кинетической и одна в виде потенциальной энергии. Следовательно, на каждый атом приходится в среднем энергия, равная $3kT$. Энергию моля вещества в кристаллическом состоянии можно найти, умножив среднюю энергию одной частицы на число частиц, размещенных в узлах кристаллической решетки. Последнее число совпадает с числом Авогадро N_A только в случае химически простых веществ. В случае такого, например, вещества, как NaCl, число частиц будет равно $2N_A$, ибо в моле NaCl содержится N_A атомов Na и N_A атомов Cl.

Ограничившись рассмотрением химически простых веществ, образующих атомные или металлические кристаллы, для внутренней энергии моля вещества в кристаллическом состоянии можно написать выражение

$$U_M = N_A 3kT = 3RT.$$

Приращение внутренней энергии, соответствующее повышению температуры на один градус, равно теплоемкости при постоянном объеме. Следовательно,

$$C_V = 3R.$$

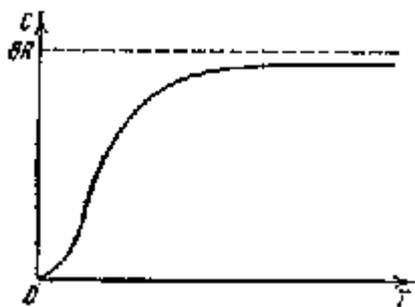


Рис. 4.1. Зависимость теплоемкости кристаллов от температуры

Поскольку объем твердых тел при нагревании меняется мало, их теплоемкость при постоянном давлении незначительно отличается от теплоемкости при постоянном объеме, так что можно положить $C_p \approx C_V$ и говорить просто о теплоемкости твердого тела.

Итак, теплоемкость моля химически простых тел в кристаллическом состоянии одинакова и равна $3R$. Это утверждение составляет содержание *закона Дюлонга и Пти*, установленного

опытным путем. Закон выполняется с довольно хорошим приближением для многих веществ при комнатной температуре. Однако, например, алмаз имеет при комнатной температуре теплоемкость, равную всего примерно $0,7R$.

Более того, теплоемкость кристаллов зависит от температуры, причем зависимость имеет характер, показанный на рис. 4.1. Вблизи абсолютного нуля теплоемкость всех тел пропорциональна T^3 , и только при достаточно высокой, характерной для каждого вещества температуре начинает выполняться закон Дюлонга и Пти. У большинства тел это достигается уже при комнатной температуре, у алмаза же теплоемкость достигает значения $3R$ лишь при температуре порядка 1000°C .

Таким образом, классическая теория теплоемкости кристаллов имеет границы своего применения, и при низких температурах необходимо квантовое рассмотрение. Применение квантовой теории позволило Эйнштейну уже в 1906 г. дать принципиальное объяснение падения теплоемкости кристаллов вблизи абсолютного нуля температуры. Эйнштейн рассматривал кристалл как совокупность N независимых гармонических осцилляторов, колеблющихся около положения равновесия с одной и той же частотой ω . В отличие от классического закона $\langle \varepsilon \rangle = kT$ распределения энергии по степеням свободы квантовая теория предполагает, что средняя энергия, приходящаяся на одну степень свободы, в этом случае определяется формулой Планка:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}, \quad (4.1)$$

в которой опущен член $\hbar\omega/2$, представляющий нулевую энергию осциллятора. Этот член надо учитывать в тех вопросах, когда существенна амплитуда колебаний, например в вопросе зависимости рассеяния рентгеновских лучей от температуры. В вопросе о теплоемкости нулевая энергия роли не играет, поскольку она не зависит от температуры.

При высоких температурах формула (4.1) переходит в классическое выражение $\langle \varepsilon \rangle = kT$, а поэтому в вопросе о теплоемкости приводит к закону Дюлонга и Пти. При низких температурах формула, полученная Эйнштейном, дает убывание теплоемкости с температурой, причем теплоемкость стремится к нулю. Однако согласие теории с опытом получается только качественное. Так, по формуле Эйнштейна вблизи абсолютного нуля теплоемкость кристалла должна убывать с температурой по экспоненциальному закону, тогда как опыт приводит к более медленному убыванию по степенному закону. Можно было думать, что такое расхождение теории с опытом связано не с принципиальными недостатками теории, а обусловлено грубостью примененной модели. В теории Эйнштейна осцилляторы считаются независимыми. Но будет гораздо ближе к действительности, если их рассматривать связанными. В таком случае в теле возбуждается не колебание с одной частотой, а получится целый спектр частот ω_i .

Число этих частот равно $3N$, т.е. числу степеней свободы N частиц, из которых состоит кристаллическое тело.

Фононы. Статистические свойства фононного газа

Если кристаллическое тело рассматривать как систему N связанных частиц, то смещение одного из атомов из положения равновесия влечет за собой смещение других соседних с ним атомов. В результате этого в кристалле возникает упругая волна. Дойдя до границы кристалла, волна отражается. При наложении прямой и отраженной волн образуется стоячая волна.

В соответствии с гипотезой Де Бройля с каждой бегущей монохроматической волной связаны энергия и импульс, определяемые соотношениями

$$\varepsilon = \hbar\omega, \quad \vec{p} = \hbar \vec{k}, \quad (4.2)$$

введенными по аналогии с теорией фотонов. Волна, несущая энергию и импульс, определяемые формулами (4.2), в каком-то отношении ведет себя как частица. Частица, уподобляемая звуковой волне в вышеуказанном смысле, называется *фононом*.

Фонон во многих отношениях ведет себя так, как если бы он был частицей с энергией и импульсом (4.2). Однако в отличие от обычных частиц (электронов, протонов, фотонов) фонон не может возникнуть в вакууме – для своего возникновения и существования фонон нуждается в некоторой среде. Подобного рода частицы называются квазичастицами.

Фононы хорошо приспособлены для описания слабых коллективных возбуждений атомов в кристалле. Между последовательными столкновениями фонон движется свободно, и если «длина свободного пробега» его достаточно велика по сравнению с постоянной кристаллической решетки, то возбужденное состояние кристалла можно в известном отношении рассматривать как *фононный газ*, подобно тому, как электромагнитное излучение можно представить как фотонный газ, заполняющий полость. Формально оба представления весьма схожи – и фотоны, и фононы подчиняются одной и той же статистике Бозе-Эйнштейна. Однако между фотонами и фононами имеется существенное различие: в то время как фотоны являются истинными частицами, фононы являются квазичастицами.

Так как волны, длина которых меньше удвоенного межатомного расстояния, не имеют физического смысла, то существует минимальная длина волны упругих волн в кристалле:

$$\lambda_{\min} \approx 2d,$$

где d – расстояние между соседними атомами в кристаллической решетке. Минимальной длине волны соответствует максимальная частота колебаний:

$$\omega_{\max} = \frac{2\pi v}{\lambda_{\min}},$$

где v – скорость упругих волн в кристалле.

Согласно этому энергетические уровни фононов в кристалле ограничены сверху уровнем с максимальной энергией фононов (рис. 4.2)

$$\varepsilon_{\max} = \hbar\omega_{\max}. \quad (4.3)$$

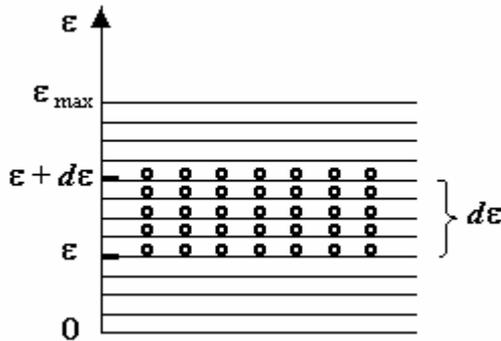


Рис. 4.2. Энергетические уровни фононов в кристалле

Для вычисления энергии фононного газа в кристалле воспользуемся статистическим методом. Для этого на схеме энергетических уровней фононов выделим узкую полосу с энергиями в интервале от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$, где $d\varepsilon$ – ширина полосы энергетических уровней.

Тогда энергия фононов в полосе $d\varepsilon$ равна:

$$dU = \varepsilon dn, \quad (4.4)$$

где dn – число фононов в полосе $d\varepsilon$.

Это число фононов dn определяется функцией распределения фононов по энергиям $f(\varepsilon)$ и числом состояний dZ в полосе $d\varepsilon$:

$$dn = f(\varepsilon)dZ. \quad (4.5)$$

Поскольку фононы подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна, то:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1}. \quad (4.6)$$

Число состояний dZ в полосе $d\varepsilon$ нам предстоит вычислить. Для этого рассмотрим фазовое пространство, характеризуемое шестью координатами (x, y, z, p_x, p_y, p_z) . Чтобы подсчитать число квантовых состояний в элементе объема данного фазового пространства, надо этот элемент объема разделить на объем элементарной ячейки равный $(2\pi\hbar)^3$. Тогда, если мы хотим подсчитать число состояний dZ в интервале импульсов от p до $p+dp$, надо объем, заключенный между двумя сферами с радиусами p и $p+dp$, умножить на V и разделить на $(2\pi\hbar)^3$

$$dZ = \frac{4\pi p^2 dp V}{(2\pi\hbar)^3}, \quad (4.7)$$

где V – объем кристалла. Учитывая связь между импульсом и энергией фонона $p = \frac{\varepsilon}{v}$, получим:

$$dZ = \frac{V\varepsilon^2 d\varepsilon}{2\pi^2 \hbar^3 v^3} . \quad (4.8)$$

Формула (4.8) не учитывает возможных видов поляризации волны. В твердой среде вдоль некоторого направления могут распространяться три разные волны с одним и тем же значением частоты ω , отличающиеся направлением поляризации: одна продольная и две поперечные со взаимно перпендикулярными направлениями колебаний. В соответствии с этим формулу (4.8) нужно видоизменить следующим образом:

$$dZ = \frac{V\varepsilon^2 d\varepsilon}{2\pi^2 \hbar^3} \left(\frac{1}{v_{\parallel}^3} + \frac{2}{v_{\perp}^3} \right) ,$$

где v_{\parallel} – фазовая скорость продольных, а v_{\perp} – поперечных упругих волн.

Положим для простоты $v_{\parallel} = v_{\perp} = v$, тогда

$$dZ = \frac{3V\varepsilon^2 d\varepsilon}{2\pi^2 \hbar^3 v^3} . \quad (4.9)$$

Максимальную энергию фононов ε_{\max} в кристалле можно найти, приравнявая полное число всех квантовых состояний числу степеней свободы, равному $3N$

$$3N = \int_0^{\varepsilon_{\max}} \frac{3V\varepsilon^2 d\varepsilon}{2\pi^2 \hbar^3 v^3} = \frac{V\varepsilon_{\max}^3}{2\pi^2 \hbar^3 v^3} .$$

Отсюда

$$\varepsilon_{\max} = \hbar v \sqrt[3]{\frac{6\pi^2 \hbar^3 N}{V}} . \quad (4.10)$$

Исключив из равенств (4.9) и (4.10) скорость v , получим для числа квантовых состояний dZ в полосе значений энергии $d\varepsilon$ следующее выражение:

$$dZ = \frac{9N\varepsilon^2 d\varepsilon}{\varepsilon_{\max}^3} . \quad (4.11)$$

Тогда энергия фононов в полосе значений энергий $d\varepsilon$ равна

$$dU = \varepsilon f(\varepsilon) dZ = \frac{9N}{\varepsilon_{\max}^3} \cdot \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} - 1} . \quad (4.12)$$

Внутренняя энергия и теплоемкость кристалла. Закон Дебая

С учетом (4.12) внутренняя энергия кристаллического твердого тела равна

$$U = \frac{9N}{\varepsilon_{\max}^3} \int_0^{\varepsilon_{\max}} \left(\frac{1}{2} \varepsilon + \frac{\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} - 1} \right) \varepsilon^2 d\varepsilon = U_0 + \frac{9N}{\varepsilon_{\max}^3} \int_0^{\varepsilon_{\max}} \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} - 1}, \quad (4.13)$$

где $U_0 = 3N \left(\frac{3}{8} \varepsilon_{\max} \right)$ – энергия нулевых колебаний атомов в кристалле.

Возьмем один моль вещества, тогда $N = N_A$, и производная от U по T даст молярную теплоемкость кристалла:

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{9N_A}{\varepsilon_{\max}^3} \int_0^{\varepsilon_{\max}} \frac{e^{\varepsilon/kT} \varepsilon^4 d\varepsilon}{\left(e^{\varepsilon/kT} - 1 \right)^2 kT^2}. \quad (4.14)$$

Величину θ , определяемую условием $\varepsilon_{\max} = k\theta$, называют характеристической температурой Дебая. По определению

$$\theta = \frac{\varepsilon_{\max}}{k}. \quad (4.15)$$

Температура Дебая указывает для каждого вещества ту область, где становится существенным квантование энергии колебаний.

Введем также переменную $x = \varepsilon/kT$. Тогда выражение для теплоемкости примет вид:

$$C = 9N_A k \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{x_{\max}} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2}, \quad (4.16)$$

где $x_{\max} = \frac{\varepsilon_{\max}}{kT} = \frac{\theta}{T}$.

Запишем также в этих обозначениях выражение для внутренней энергии кристалла

$$U = U_0 + \frac{9N k T^4}{\theta^3} \int_0^{x_{\max}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (4.17)$$

В общем случае вычисление интегралов в выражениях (4.16) и (4.17) представляет большую трудность, однако, существуют два предельных случая, где вычисление их возможно.

1) При $T \ll \theta$ верхний предел интеграла в (4.17) будет очень большим, так что его можно приближенно положить равным бесконечности ($x_{\max} \approx \infty$). Тогда этот интеграл будет представлять собой некоторое число, а именно

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15} .$$

Внутренняя энергия U в этом случае будет равна:

$$U = U_0 + \frac{3\pi^4 N k T^4}{5\theta^3} ,$$

а молярная теплоемкость окажется пропорциональной кубу температуры:

$$C = \frac{12\pi^4 R}{5\theta^3} T^3 . \quad (4.18)$$

Эта приближенная зависимость известна как *закон Дебая*. При достаточно низких температурах этот закон выполняется во многих случаях очень хорошо.

2) При $T \gg \theta$, т.е. при $\frac{\varepsilon_{\max}}{kT} \ll 1$, формулу (4.13) можно упростить, положив

$$e^{\varepsilon/kT} \approx 1 + \frac{\varepsilon}{kT} .$$

Тогда для внутренней энергии получается выражение:

$$U = U_0 + \frac{9N}{3} \int_0^{\varepsilon_{\max}} kT \varepsilon^2 d\varepsilon = U_0 + 3N kT ,$$

а для молярной теплоемкости значение

$$C = 3 N_A k = 3R , \quad (4.19)$$

фигурирующее в *законе Дюлонга и Пти*.

Рассмотренные случаи согласуются с графиком зависимости теплоемкости кристалла от температуры, показанным на рис. 4.1.

Формула Дебая (4.18) хорошо передает ход теплоемкости с температурой для тел с простыми кристаллическими решетками, т.е. для химических элементов и некоторых простых соединений.

Литература

1. Савельев, И.В. Курс общей физики: учеб. пособие для вузов: в 3 т. / И.В. Савельев. – М.: Наука, 1989. – Т. 1: Механика. Молекулярная физика. – 432 с.
2. Сивухин, Д.В. Общий курс физики: учеб. пособие для физ. спец. вузов: в 5 т. / Д.В. Сивухин. – М.: Наука, 1990. – Т. 2: Термодинамика и молекулярная физика. – 591 с.
3. Матвеев, А.Н. Курс общей физики: в 5 т. / А.Н. Матвеев. – М.: Высшая школа, 1976-1989. – Т. 2: Молекулярная физика.
4. Матвеев, А.Н. Молекулярная физика: учеб. для физ. спец. вузов / А.Н. Матвеев. – М.: Высшая школа, 1987. – 360 с.
5. Физика твердого тела: учебное пособие для вузов / И.К. Верещагин [и др.]; под ред. И.К. Верещагина. – М., Высшая школа, 2001. – 237 с.