И в этом случае среднее значение $\bar{v}_x=0$ из соображения симметрии, и (56) непосредственно равно дисперсии составляющей скорости v_x. Из формулы (56) сразу следует, что частица не остается в покое, а обладает флуктуирующей скоростью. Таким образом, существование броуновского движения, рассматривавшегося в п.1.4, является простым следствием нашей теории. Из формулы (56) следует также, что если масса частицы достаточно велика, флуктуации становятся столь малыми, что перестают быть практически наблюдаемыми.

Гармонический осциллятор. Рассмотрим частицу с массой m, совершающую одномерное гармоническое колебательное движение. Ее энергия равна

$$\varepsilon=\frac{1}{2m}p_x^2+\frac{1}{2}\alpha x^2. \tag{57}$$

Здесь первый член равен кинетической энергии частицы, импульс которой равен p, а второй член равен потенциальной энергии частицы, на которую действует восстанавливающая сила $-\alpha x$, пропорциональная смещению x. Постоянная α называется *коэффициентом упругости* (или *постоянной пружины*). Предположим, что осциллятор находится в равновесии с тепловым резервуаром при температуре T, достаточно высокой для того, чтобы можно было использовать классическое описание. Тогда, применяя теорему о равномерном распределении (48) к выражению (17), содержащему квадратичные члены, мы сразу получаем среднюю энергию осциллятора:

$$\bar{\varepsilon}=\frac{1}{2}kT+\frac{1}{2}kT=kT. \tag{58}$$

6.7. Удельная теплоемкость твердых тел

В качестве последнего приложения теоремы о равномерном распределении мы рассмотрим удельную теплоемкость твердых тел при температурах, достаточно высоких для того, чтобы классическое описание было справедливым. Рассмотрим любое твердое тело, состоящее из N атомов, например, медь, золото, алюминий, алмаз. Благодаря внутренним силам, действующим между соседними атомами, в состоянии стабильного механического равновесия твердого тела его атомы занимают определенное положение в кристаллической решетке. Каждый атом может, однако, испытывать небольшое смещение из положения равновесия. Восстанавливающая сила, действующая со стороны соседних атомов на такой смещенный атом, стремится вернуть его в положение равновесия и исчезает, когда атом займет это положение. Смещение атома из равновесного положения всегда очень мало, и поэтому в первом приближении восстанавливающая сила пропорциональна смещению. Такое приближение для многих целей оказывается достаточным, и из него следует, что атом совершает простые трехмерные гармонические колебания около положения равновесия.

Соответствующим выбором направления координатных осей x, y, z можно добиться того, что движение атомов вдоль любой из осей будет гармоническим колебательным движением. При этом, например, энергия, связанная с движением вдоль оси x, имеет вид (57), т. е.

$$\varepsilon_x = \frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{1}{2} \alpha x^2. \tag{59}$$

Здесь p_x обозначает x-компоненту импульса атома, а x — составляющую его смещения из положения равновесия: m — масса атома и α — коэффициент упругости. Из этой формулы следует, что угловая частота колебаний атома в направлении оси x равна

$$\omega = \sqrt{\frac{\alpha}{m}}. \tag{60}$$

Для движения атома в направлении осей y и z справедливы аналогичные формулы. Таким образом, полная энергия атома имеет вид

$$\varepsilon = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z. \tag{61}$$

Если тело находится в равновесии при абсолютной температуре T и если эта температура достаточно высока, чтобы использовать классическое рассмотрение, то к каждому члену суммы (59) можно применить теорему о равномерном распределении энергии, и мы получаем

$$\bar{\varepsilon}_x = \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT = kT. \tag{62}$$

Аналогично, $\bar{\varepsilon}_y = \bar{\varepsilon}_z = kT$. Из (61) следует, что средняя энергия всего атома равна

$$\bar{\varepsilon} = 3kT,$$

а средняя энергия одного моля твердого тела, состоящего из N_a атомов, равна

$$\bar{E} = 3N_a kT = 3RT, \tag{63}$$

где $R = N_a k$ — газовая постоянная. В соответствии с (5.23) удельная молярная теплоемкость при постоянном объеме для твердого тела равна

$$c_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V, \tag{64}$$

или

$$\boxed{c_V = 3R.}$$

Подставляя сюда численное значение R, мы получаем*)

$$c_V \approx 25 \ \textit{дж} \cdot \textit{моль}^{-1} \cdot \textit{град}^{-1}. \tag{65}$$

Отметим общий характер результата (64). Он не зависит ни от массы атома, ни от коэффициента упругости α. Результат (64)

*) В калориях $c_V \approx 6$ *кал·моль*$^{-1}$·*град*$^{-1}$.

остается справедливым и в том случае, если тело содержит атомы с различными массами и с различным значением коэффициента α. Если твердое тело не изотропно, то восстанавливающая сила атома зависит от направления и коэффициенты упругости для направлений x, y и z отличаются друг от друга. Однако среднее значение приходящейся на атом энергии остается равным $3kT$ и значение (65) не изменяется. Строгий математический анализ одновременных колебаний всех атомов твердого тела показывает, что описание этих колебаний в терминах индивидуальных смещений, испытываемых отдельными атомами, не является верным. В действительности простые гармонические колебания совершают группы атомов *). Но так как выражение (64) не зависит ни от массы, ни от постоянной упругости, оно остается верным. Единственное ограничение накладывается на температуру, которая должна быть достаточно высокой, чтобы классическое описание было возможно. Итак, мы можем на основании (64) утверждать, что

При достаточно высоких температурах молярная теплоемкость c_V всех твердых тел не зависит от температуры и равна $3R$.	(66)

Мы увидим, что у большинства твердых тел (алмаз является подозрительным исключением) классическое рассмотрение оказывается возможным, если температура достаточно высока.

Справедливость утверждения (66), известного под названием закона Дюлонга и Пти, была установлена эмпирически. В табл. 6.1

Таблица 6.1

Вещество	c_p	c_V	Вещество	c_p	c_V
Алюминий	24,4	23,4	Медь	24,5	23,8
Висмут	25,6	25,3	Натрий	28,2	25,6
Вольфрам	24,4	24,4	Олово (металлическое)	26,4	25,4
Германий	23,4	23,3	Платина	25,9	25,4
Золото	25,4	24,5	Свинец	26,8	27,8
Кадмий	26,0	24,6	Серебро	25,5	24,4
Кремний	19,8	19,8	Углерод (алмаз)	6,1	6,1

Значения молярных теплоемкостей c_p при постоянном давлении и c_V при постоянном объеме для некоторых простых веществ при температуре $T = 298°$ К. Значения c_V получены с помощью небольших поправок к непосредственно измеренным значением c_p. Все величины даны в *дж·град*$^{-1}$·*моль*$^{-1}$.

*) Это так называемые *нормальные моды* колебаний твердого тела.

перечислены измеренные на опыте значения молярной теплоемкости c_p (при постоянном *давлении*) для некоторых твердых тел при комнатной температуре. Величина c_V молярной теплоемкости (при постоянном *объеме*) может быть получена из этих данных с помощью небольших поправок *). Мы видим, что указанные в таблице значения c_V в общем находятся в хорошем согласии со значением (61), предсказываемым классической теорией. В случае кремния и особенно алмаза мы имеем, однако, сильное противоречие с теорией. Причиной такого расхождения являются квантовые эффекты, которые для этих веществ играют роль даже при столь высоких температурах, как 300° К.

Применимость классического приближения. Постараемся выяснить, при каких условиях произведенное выше классическое рассмотрение вопроса о теплоемкости твердых тел будет справедливым. Критерии справедливости опять следуют из условия (3). Пусть колеблющийся атом имеет энергию ε_x, соответствующую его движению в направлении оси x. Из теоремы о равномерном распределении следует, что среднее значение квадрата составляющей p_x импульса атома равно

$$\frac{1}{2m}\overline{p_x^2}=\frac{1}{2}kT.$$

Поэтому типичное значение p_0 импульса атома имеет порядок

$$p_0\approx\sqrt{\overline{p_x^2}}\approx\sqrt{mkT}. \tag{67}$$

Чтобы классическое описание было возможно, квантовые эффекты не должны препятствовать локализации атома на расстояниях порядка s_0, равных средней величине амплитуды колебаний атома. Теорема о равномерном распределении, примененная к (59), дает

$$\frac{1}{2}\alpha\overline{x^2}=\frac{1}{2}kT,$$

и типичное значение величины s_0 смещения атома оказывается равным

$$s_0\approx\sqrt{\overline{x^2}}\approx\sqrt{\frac{kT}{\alpha}}. \tag{68}$$

Таким образом, условие (3) того, что принцип неопределенности Гейзенберга не влияет существенным образом на классическое рассмотрение, имеет вид

$$s_0p_0\approx kT\sqrt{\frac{m}{\alpha}}\gg\hbar,$$

*) Легко измерить удельную теплоту твердого тела при постоянном атмосферном давлении, когда его объем может свободно меняться. Значительно труднее обеспечить такие условия опыта, когда объем твердого тела оставался бы неизменным при изменении температуры. Однако в случае твердого тела изменение объема при изменении температуры невелико и разность теплоемкостей c_p и c_V мала. Ее можно вычислить, зная некоторые макроскопические константы, характеризующие данное твердое тело.

или

$$\boxed{kT \gg \hbar\omega,} \tag{69}$$

где ω — типичная угловая частота колебаний атома в твердом теле. Условие (69) применимости классического приближения может быть записано в эквивалентном виде

$$T \gg \Theta, \tag{70}$$

где $\Theta \equiv \frac{\hbar\omega}{kT}$ — температурный параметр, характерный для данного вещества.

Численные оценки. Частоту ω колебаний атомов твердого тела можно оценить на основании его упругих свойств. Предположим, например, что твердое тело испытывает давление Δp, под действием которого объем тела *уменьшается* на небольшую величину ΔV. Величина

$$\varkappa \equiv -\frac{1}{V}\frac{\Delta V}{\Delta p} \tag{71}$$

называется *сжимаемостью* твердого тела (знак минус стоит для того, чтобы величина $\varkappa$ была положительной). Величина $\varkappa$ легко измерима и она позволяет получить некоторые сведения о силах между атомами твердого тела.

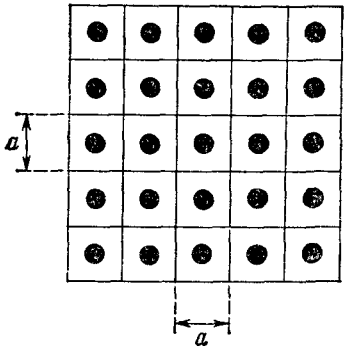

Рис. 6.14. Поверхность твердого тела, атомы которого образуют простую кубическую решетку.

Попытаемся теперь, зная сжимаемость, получить грубую оценку силы F, действующей на атом, смещенный из положения равновесия в твердом теле. Для простоты положим, что атомы твердого тела расположены в центре куба с длиной ребра a. Избыточное давление Δp соответствует силе $F = a^2\Delta p$, действующей на поверхность a^2, приходящуюся на один атом (рис. 6.14). Далее, относительное изменение объема всего тела под действием избыточного давления Δp должно быть равно относительному изменению объема, приходящегося на один атом,

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta(a^3)}{a^3} = \frac{3a^2\,\Delta a}{a^3} = 3\frac{\Delta a}{a}.$$

Используя определение сжимаемости (71), мы получаем

$$F = a^2\,\Delta p = a^2\left(-\frac{1}{\varkappa}\frac{\Delta V}{V}\right) = -\frac{a^2}{\varkappa}\frac{3\Delta a}{a},$$

или

$$F = -\alpha\Delta a,$$

где постоянная α, связывающая силу F и смещение Δa атома из положения равновесия, равна

$$\alpha = \frac{3a}{\varkappa}. \tag{72}$$

При нашем простом предположении об атомах твердого тела, расположенных в центрах кубической решетки, мы получаем следующую оценку частоты колебаний

атомов твердого тела:

$$\omega = \sqrt{\frac{\alpha}{m}} \approx \sqrt{\frac{3a}{\varkappa m}}. \tag{73}$$

Чтобы получить численную оценку соответствующих величин, рассмотрим случай меди. Этот металл имеет следующие константы:

атомный вес

$$\mu = 63{,}5;$$

плотность

$$\rho = 8{,}95\ г\cdot см^{-3};$$

сжимаемость

$$\varkappa = 7{,}3\cdot 10^{-13}\ см^2\cdot дин^{-1}.$$

Из этих констант мы получаем массу атома

$$m = \frac{\mu}{N} = \frac{63{,}5}{6{,}02\cdot 10^{23}} = 1{,}05\cdot 10^{-22}\ г.$$

Так как $\rho = m/a^3$, межатомное расстояние a равно

$$a = \left(\frac{m}{\rho}\right)^{1/3} = 2{,}34\cdot 10^{-8}\ см.$$

Теперь из (73) мы получаем угловую частоту колебаний

$$\omega \approx \left[\frac{3\,(2{,}34\cdot 10^{-8})}{(7{,}3\cdot 10^{-13})\,(1{,}05\cdot 10^{-22})}\right]^{1/2} = 3{,}02\cdot 10^{13}\ рад/сек,$$

которой соответствует частота колебаний

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} \approx 4{,}8\cdot 10^{12}\ сек^{-1}. \tag{74}$$

Эта частота лежит в инфракрасной области электромагнитного спектра.

Характеристическая температура Θ, определяемая формулой (70), равна

$$\Theta = \frac{\hbar\omega}{k} = \frac{(1{,}054\cdot 10^{-27})\,(3{,}02\cdot 10^{13})}{1{,}38\cdot 10^{-16}} \approx 230^\circ\ \text{K}. \tag{75}$$

Таким образом, для меди классический результат $c_V = 3R$ будет справедлив при $T \gg 230^\circ$ K, т. е. мы можем ожидать, что он начнет выполняться приблизительно при комнатной или более высокой температуре.

Рассмотрим теперь алмаз. Атомный вес углерода равен 12, следовательно, масса атома алмаза в пять раз меньше массы атома меди. Кроме того, алмаз гораздо тверже меди, и его сжимаемость приблизительно в три раза меньше, чем у меди ($\varkappa = 2{,}26\cdot 10^{-13} см^2\cdot дин^{-1}$). Поэтому частота ω колебания атомов углерода в алмазе [см. (73)] значительно больше частоты колебаний атомов меди в металле. Более точно, для алмаза (плотность $\rho = 3{,}52\ г\cdot см^{-3}$) оценка температурного параметра дает $\Theta \approx 830^\circ$ K. Таким образом, для алмаза при комнатной температуре классическое приближение не может быть справедливым и нас не должно удивлять низкое значение c_V для алмаза, приведенное в табл. 6.1.

Очевидно, что при низких температурах, когда (69) не выполняется, классический результат $c_V = 3R$ перестает быть верным. Из весьма общего результата (5.32) следует, что если температура уменьшается и неравенство (69) перестает выполняться, удельная теплоемкость c_V должна быстро уменьшаться, достигая нуля при $T \to 0$. Точные квантовомеханические вычисления подтверждают

этот предельный результат. Если предположить, что каждый атом твердого тела колеблется с частотой ω, то выполнить квантовомеханический расчет удельной теплоемкости c_V весьма просто. Мы получаем при этом значение c_V, пригодное для любых температур. (Подробности этих вычислений см. в задаче 6.21.)

Сводка определений

Фазовое пространство. Многомерное пространство, оси которого соответствуют координатам и импульсам системы. Точка в этом пространстве определяет все координаты и импульсы частиц системы.

Максвелловское распределение скоростей. Выражение

$$f(\mathbf{v})\, d^3\mathbf{v} \propto e^{-\frac{1}{2}\beta m v^2} d^3\mathbf{v},$$

дающее среднее число молекул, скорость которых лежит между $\mathbf{v}$ и $\mathbf{v}+d\mathbf{v}$, для газа при абсолютной температуре T.

Эффузия. Вытекание молекул из сосуда через небольшую щель, размеры которой значительно меньше средней длины пробега молекул.

Основные формулы

Если система, описываемая классически, находится в равновесии при абсолютной температуре T, то каждому независимому квадратичному члену ε_i в выражении для энергии отвечает среднее значение энергии

$$\bar{\varepsilon}_i = \frac{1}{2} kT. \tag{1}$$

Задачи

6.1. *Фазовое пространство классического гармонического осциллятора.* Энергия одномерного гармонического осциллятора равна

$$E = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{1}{2} \alpha x^2,$$

где x — смещение, p — импульс. Первый член суммы соответствует кинетической второй — потенциальной энергии осциллятора. Масса осциллирующей частицы обозначена через m, коэффициент упругости для восстанавливающей силы, действующей на частицу, равен α. Рассмотрим ансамбль таких осцилляторов, об энергии которых известно, что она лежит между E и $E+\delta E$. Укажите (рассматривая задачу классически) на двумерной диаграмме xp часть фазового пространства, доступную осциллятору.

6.2. *Идеальный газ в поле силы тяжести.* Идеальный газ, находящийся в равновесии при абсолютной температуре T, испытывает действие силы тяжести. Ускорение силы тяжести равно g и направлено вниз (в направлении $-z$). Масса молекулы равна m.

а) Найдите вероятность $\mathcal{P}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d^3\mathbf{r}\, d^3\mathbf{p}$ того, что координаты и импульс молекулы лежат в пределах от $\mathbf{r}$ до $\mathbf{r}+d\mathbf{r}$ и от $\mathbf{p}$ до $\mathbf{p}+d\mathbf{p}$ соответственно. (Воспользуйтесь каноническим распределением в его классической трактовке.)

б) Найдите (с точностью до постоянного множителя) вероятность того, что скорость молекулы лежит между $\mathbf{v}$ и $\mathbf{v}+d\mathbf{v}$ независимо от положения молекулы в пространстве. Сравните полученный результат с соответствующей вероятностью при отсутствии гравитационного поля.

в) Найдите (с точностью до постоянного множителя) вероятность $\mathcal{P}''(z)\, dz$ того, что молекула находится в интервале высот от z до $z+dz$ независимо от ее скорости и положения в горизонтальной плоскости.