ГЛАВА VII

НЕКОТОРЫЕ МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ КВАНТОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ

* *

§ 53. Возможные состояния частицы в ограниченном объеме

1. В § 82 т. II были изложены основы квантовых статистик Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака для идеального газа. Были получены выражения для среднего числа частиц в одном квантовом состоянии при заданной температуре T. Однако что́ это за состояния, которые может принимать частица, и каково их число в заданном интервале энергий — об этом до изложения основ квантовой механики, естественно, ничего не могло быть сказано. Теперь мы решим этот вопрос для произвольной нерелятивистской частицы, подобно тому как он был решен для фотона (см. т. IV, § 117).

Пусть частица находится внутри сосуда, который для простоты вычислений будем считать кубом со стороной L с непроницаемыми стенками. Стенка представляет собой потенциальный барьер: внутри сосуда потенциальная энергия частицы постоянна и принимается равной нулю, а при приближении к стенке неограниченно возрастает до бесконечности, оставаясь таковой при переходе через стенку. Такие предположения относительно потенциального барьера необходимо ввести, чтобы полностью исключить возможность выхода частицы из сосуда (см. §§ 24 и 28).

Сначала будем предполагать, что частица не обладает спином. Стационарное состояние такой частицы внутри сосуда описывается волновой функцией ψ, удовлетворяющей уравнению Шредингера

$$\nabla^2\psi + k^2\psi = 0, \tag{53.1}$$

где

$$k^2 = 2\mu\mathscr{E}/\hbar^2 = \boldsymbol{p}^2/\hbar^2. \tag{53.2}$$

На стенках сосуда функция ψ должна обращаться в нуль, чтобы частица не могла выйти из сосуда.

Частное решение уравнения (53.1) можно найти методом разделения переменных, полагая $\psi = \psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z)$, так что

$$\nabla^2\psi = \psi_x''(x)\psi_y(y)\psi_z(z) + \psi_x(x)\psi_y''(y)\psi_z(z) + \psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z''(z).$$

Подставив это значение в уравнение (53.1) и разделив его на ψ, получим

$$\frac{\psi_x''(x)}{\psi_x(x)} + \frac{\psi_y''(y)}{\psi_y(y)} + \frac{\psi_z''(z)}{\psi_z(z)} = -k^2.$$

Это уравнение должно выполняться, каковы бы ни были значения x, y, z. Первое слагаемое есть функция только x, а потому оно не зависит от того, какие значения имеют y и z. Если фиксировать y и z, то последние два слагаемых в левой части уравнения станут постоянными. Но тогда будет постоянным и первое слагаемое $\psi_x''(x)/\psi_x(x)$. Такое же рассуждение можно провести и в отношении остальных двух слагаемых. Таким образом, должны выполняться уравнения

$$\frac{\psi_x''(x)}{\psi_x(x)} = -k_x^2, \quad \frac{\psi_y''(y)}{\psi_y(y)} = -k_y^2, \quad \frac{\psi_z''(z)}{\psi_z(z)} = -k_z^2, \tag{53.3}$$

где k_x, k_y, k_z — постоянные, удовлетворяющие соотношению

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = k^2. \tag{53.4}$$

Все эти постоянные должны быть положительными; в противном случае нельзя удовлетворить граничным условиям, как это будет ясно из дальнейшего. Общее решение первого уравнения (53.3) имеет вид

$$\psi_x(x) = a \sin k_x x + b \cos k_x x.$$

Постоянная b должна равняться нулю, так как в силу граничного условия $\psi_x(0) = b = 0$. Граничное же условие на стенке $x = L$ дает $\psi_x(L) = a \sin k_x L = 0$, так что $\sin k_x L = 0$. Аналогичные соотношения имеют место и для k_y, k_z. Следовательно,

$$k_x = \frac{\pi}{L} n_x, \quad k_y = \frac{\pi}{L} n_y, \quad k_z = \frac{\pi}{L} n_z, \tag{53.5}$$

где n_x, n_y, n_z — целые числа: $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \ldots$ (отрицательные значения их не приводят к новым линейно независимым решениям, а значения $n_x = n_y = n_z = 0$ дают тривиальные решения $\psi_x = 0$, $\psi_y = 0$, $\psi_z = 0$ и, следовательно, $\psi = 0$).

Таким образом, получается частное решение уравнения (53.1)

$$\psi = \sin k_x x \sin k_y y \sin k_z z, \tag{53.6}$$

обращающееся в нуль на стенках сосуда. Соответствующая волновая функция, зависящая от времени, представляет собой стоячую волну. Суперпозиция таких стоячих волн с постоянными амплитудами и будет общим выражением для волновой функции внутри сосуда. Каждой тройке целых чисел n_x, n_y, n_z соответствует одна стоячая волна, т. е. одно стационарное квантовое состояние частицы.

2. Чтобы найти число $dZ(k)$ стационарных состояний в интервале волновых чисел от k до $k + dk$, вообразим пространственную кубическую решетку, ячейки которой являются кубиками со стороной π/L и объемом π^3/L^3. Тогда число $dZ(k)$ будет равно числу узлов в зазоре положительного октанта такой

решетки, который заключен между сферами с радиусами k и $k+dk$, т. е. отношению объема такого зазора к объему ячейки:

$$dZ(k)=\frac{1}{8}\frac{4\pi k^2\,dk}{\pi^3/L^3}=\frac{Vk^2\,dk}{2\pi^2}, \tag{53.7}$$

где $V=L^3$ — объем сосуда.

Для электронов (и вообще частиц со спином 1/2) выражение (53.7) следует удвоить, так как каждой пространственной волновой функции в этом случае соответствуют два спиновых состояния с противоположно ориентированными спинами. Для фотонов выражение (53.7) следует также удвоить, чтобы учесть возможность двух взаимно перпендикулярных поляризаций. В этих случаях

$$dZ_{\text{эл}}(k)=dZ_{\text{ф}}(k)=(Vk^2/\pi^2)\,dk. \tag{53.8}$$

Последняя формула, конечно, не может быть обоснована с помощью уравнения (53.1), так как уравнение Шредингера для фотонов неприменимо. Однако она уже была выведена нами с помощью уравнений Максвелла при рассмотрении вопросов теплового излучения (см. т. IV, § 117).

От волновых чисел можно перейти к импульсам, пользуясь формулой $p=\hbar k$ и, следовательно, $dp=\hbar\,dk$. В этих переменных

$$dZ_{\text{эл}}(p)=dZ_{\text{ф}}(p)=(Vp^2/\hbar^3\pi^2)\,dp. \tag{53.9}$$

Можно также в качестве переменной принять энергию частицы $\mathscr{E}$. Однако из-за различной связи энергии с импульсом в этом случае получаются различные выражения для электронов и для фотонов. Для электронов $\mathscr{E}=p^2/2\mu$,

$$dZ_{\text{эл}}=\left(V\sqrt{2\mu^3\mathscr{E}}/\pi^2\hbar^3\right)d\mathscr{E}. \tag{53.10}$$

Для фотонов $p=\mathscr{E}/c$,

$$dZ_{\text{ф}}=(V\mathscr{E}^2/\pi^2c^3\hbar^3)\,d\mathscr{E}. \tag{53.11}$$

§ 54. Теория Дебая теплоемкости твердых тел

1. Как было показано в т. II (см. §§ 69 и 85 указанного тома), применение квантовой теории позволило Эйнштейну уже в 1906 г. дать принципиальное объяснение падения теплоемкости твердых тел вблизи абсолютного нуля температур. Эйнштейн рассматривал твердое тело как совокупность N *независимых* частиц (гармонических осцилляторов), колеблющихся около положений равновесия с одной и той же частотой ω. Средняя энергия, приходящаяся на одну степень свободы, в этом случае определяется формулой Планка

$$\bar{\varepsilon}=\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT}-1}, \tag{54.1}$$