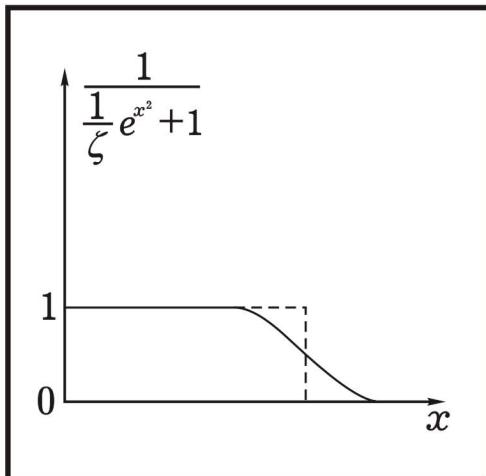


Э. Шредингер

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА



R&C
Dynamics

УДК 536

Библиотека «Физика. Лекционные курсы»

Том VII

Шредингер Э.

Статистическая термодинамика. Ижевск: Издательский дом
«Удмуртский университет». 1999. 96 с.

ISBN 5-7029-0340-4

Книга Шредингера «Статистическая термодинамика» представляет собой переработку лекций, прочитанных автором для физиков-теоретиков.

Книга не является общим курсом указанной дисциплины. Шредингер с единой точки зрения подвергает обсуждению только основные принципы, положенные в основу как классической, так и квантовой статистики, причем обращает внимание читателей на ряд физических «тонкостей», встречающихся в общепринятом изложении статистической механики, например, в трактовке теоремы Нернста.

Настоящая книга может быть использована в качестве дополнительной литературы при изучении общего курса статистической механики.

ISBN 5-7029-0340-4



Оригинал-макет подготовлен в редакции журнала
«Регулярная и хаотическая динамика»
<http://www.rcd.com.ru>

© Редакция журнала «Регулярная
и хаотическая динамика», 1999
© Издательский дом
«Удмуртский университет», 1999

Содержание

ГЛАВА 1. Общее введение	4
ГЛАВА 2. Метод наиболее вероятного распределения	8
ГЛАВА 3. Обсуждение теоремы Нернста	19
ГЛАВА 4. Примеры ко второй главе	22
ГЛАВА 5. Флуктуации	26
ГЛАВА 6. Метод средних значений	31
ГЛАВА 7. Проблема n частиц	46
ГЛАВА 8. Оценка формул. Предельные случаи	58
ГЛАВА 9. Излучение	87

ГЛАВА 1

Общее введение

Эта книга ставит своей задачей развить вкратце простой единый метод, применимый без изменения общего подхода ко всем случаям (классическому, квантовому, случаю Бозе–Эйнштейна, случаю Ферми–Дирака и т. д.) и к любой новой проблеме, способной в дальнейшем возникнуть. При этом интерес сосредотачивается на общем методе, а примеры разбираются лишь как иллюстрации.

Эта книга не может служить первым введением для начинающих, являясь скорее курсом повторения. Те вопросы, которые можно найти в любом из сотни учебников, рассматриваются здесь в максимально сжатой форме; с другой стороны, существенным моментам, излагаемым лишь в наиболее подробных монографиях (таких, как книги Фаулера и Толмена), уделяется большое внимание.

В статистической термодинамике имеется, в сущности, лишь одна проблема: распределение заданного количества энергии E между N тождественными системами. Или, точнее: требуется найти распределение ансамбля, состоящего из N тождественных систем, по состояниям, в которых этот ансамбль может находиться, при условии, что энергия ансамбля E является постоянной. При этом основная идея состоит в том, что между системами существует только слабое взаимодействие, настолько слабое, что энергией взаимодействия можно пренебречь, так что можно говорить о «частной» энергии каждой системы; сумма этих «частных» энергий должна быть равна E . Особая роль энергии заключается, следовательно, попросту в том, что она является интегралом движения — всегда существующим и, вообще говоря, единственным. Обобщение, рассматривающее также и другие интегралы (количество движения, момент количества движения), является очевидным; такое обобщение иногда делают, хотя в земной термодинамике, в противоположность астрофизической, оно до сих пор не приобрело сколько-нибудь существенного значения.

«Найти распределение» означает в принципе следующее: необходимо выяснить все возможные распределения энергии (или состояния ансамбля), классифицировать их соответствующим образом (т. е. в соот-

ветствии с поставленной задачей) и подсчитать числа в классах так, чтобы было возможно судить о вероятности тех или иных свойств ансамбля. Разнообразие вопросов, могущих возникнуть в этой связи, столь велико, что классификации, необходимые в каждом частном случае, могут чрезвычайно сильно различаться, в особенности в отношении степени их детальности. На одном конце шкалы мы сталкиваемся с общим вопросом о нахождении таких черт, которые были бы общими для почти всех возможных состояний ансамбля; это позволяет с уверенностью утверждать, что они имеют место «почти всегда». В этом случае мы получаем практически лишь один класс (в действительности имеются два класса, однако содержание второго исчезающе мало). На другом конце шкалы мы встречаемся с такой детализированной задачей, как нахождение объема (т. е. числа состояний ансамбля) «класса», один из элементов которого находится в заданном состоянии. Хорошо известным примером служит максвелловский закон распределения по скоростям.

Такова математическая сторона проблемы — всегда одна и та же. Мы дадим вскоре общее решение ее, из которого каждая частная классификация может быть получена как частный случай.

При физическом приложении этих математических результатов возможны два различных подхода. Позднее, в силу очевидных соображений, мы решительно предпочтем один из них; пока мы должны пояснить оба.

Более старым и более наивным является приложение этих результатов к N реально существующим физическим системам, находящимся в реальном физическом взаимодействии друг с другом, например к молекулам газа, к электронам, к планковским осцилляторам или к степеням свободы пустого пространства («осцилляторам эфира»). N таких элементов составляют рассматриваемую реальную физическую систему. Эта точка зрения связана с именами Максвелла, Больцмана и др.

Она применима, однако, лишь к очень ограниченному классу физических систем — в сущности только к газам. Она неприменима к системе, которая не состоит из большого числа тождественных частей, обладающих «частными энергиями». В твердом теле взаимодействие между соседними атомами настолько велико, что мы не можем представить полную энергию тела в виде суммы частных энергий его атомов. И даже «полость» (эфирный «ящик», рассматриваемый как пространство, в котором разыгрываются электромагнитные процессы) может быть разложена лишь на осцилляторы многих (бесконечно многих) различных

типов, так что в этом случае пришлось бы иметь дело по меньшей мере с ансамблем из бесконечного числа различных ансамблей, состоящих в свою очередь из различных частей.

В связи с этим была развита вторая точка зрения (или, точнее, другое приложение тех же математических результатов), которой мы обязаны Вилларду Гиббсу. Обладая большим внутренним изяществом, она применима самым общим образом к любой физической системе и имеет некоторые преимущества, о которых будет сказано далее. Здесь N тождественных систем являются мысленными копиями рассматриваемой системы — макроскопического объекта на нашем лабораторном столе. Что же это, в самом деле, физически означает — распределить заданное количество энергии E по этим N мысленным копиям? По моему мнению, идея состоит в допустимости представления о том, что мы действительно имеем N копий нашей системы и что они действительно находятся в слабом взаимодействии друг с другом, но изолированы от всего остального мира. Сосредоточив наше внимание на какой-либо одной системе, мы находим ее помещенной в своеобразный «тепловой резервуар», состоящий из $N - 1$ других систем.

Итак, с одной стороны, мы знаем, что при термодинамическом равновесии поведение физической системы, помещенной в тепловой резервуар, всегда одинаково, какова бы ни была природа теплового резервуара, поддерживающего температуру постоянной, при условии, разумеется, что тепловой резервуар химически нейтрален по отношению к нашей системе, т. е. что между ними не происходит ничего, кроме теплового обмена. С другой стороны, при статистическом расчете не принимается во внимание механизм взаимодействия; предполагается лишь, что он является «чисто механическим», т. е. что он не влияет на природу индивидуальных систем (например, не разбивает их на куски), а просто переносит энергию от одной системы к другой.

Эти рассуждения наводят на мысль о том, что поведение любой из этих N систем может служить прообразом поведения одной реально существующей системы, помещенной в тепловой резервуар с заданной температурой. Более того, поскольку все N систем одинаковы и находятся в сходных условиях, мы, очевидно, можем, на основании их одновременной статистики, судить о вероятности нахождения нашей системы, помещенной в тепловой резервуар с заданной температурой, в том или ином из ее частных состояний. Таким образом, все вопросы, относящиеся к системе, помещенной в тепловой резервуар, могут быть разрешены.

Эту точку зрения мы принимаем за основу; впрочем, все последующие рассуждения могут быть, с необходимыми предосторожностями, отнесены также и к первой из указанных точек зрения. Преимущество принятой точки зрения состоит не только в ее общей приложимости, но связано также со следующими двумя обстоятельствами:

1) N может быть сделано сколь угодно большим. Действительно, в затруднительных случаях мы всегда считаем, что $\lim N = \infty$ (бесконечно большой тепловой резервуар). Следовательно, приложимость, например, формулы Стирлинга для $N!$ или для факториалов «чисел заполнения», пропорциональных N (и, таким образом, обращающихся в бесконечность одновременно с N), не может вызвать никаких сомнений.

2) Вопрос об индивидуальности членов ансамбля, подобный вопросу об индивидуальности частиц в «новой статистике», здесь не возникает. Наши системы суть макроскопические системы, поддающиеся индивидуальному распознаванию. Таким образом, два состояния ансамбля, отличающиеся, например, тем, что система № 6 и система № 13 поменялись ролями, следует рассматривать как различные. Для двух одинаковых атомов системы № 6, поменявшихся своими ролями, этого различия может не быть. Впрочем, в последнем случае мы имеем дело лишь с вопросом правильной нумерации состояний отдельной системы, правильного описания ее квантово-механической природы.

ГЛАВА 2

Метод наиболее вероятного распределения

Рассмотрим ансамбль из N идентичных систем. Мы описываем природу любой из этих систем, перечисляя ее возможные состояния, обозначаемые нами через $1, 2, 3, 4, \dots, l, \dots$. В принципе мы всегда имеем в виду квантово-механическую систему, состояния которой должны описываться собственными значениями замкнутой системы коммутирующих переменных. Собственные значения энергии на этих состояниях мы будем обозначать через $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots, \varepsilon_l, \dots$, располагая их так, чтобы $\varepsilon_{l+1} \geq \varepsilon_l$. В случае необходимости эта схема может быть применена также и к «классической системе», состояния которой следует описывать как ячейки фазового пространства (p_k, q_k) , имеющие равный объем, причем независимо от того, являются они бесконечно малыми во всех направлениях или нет, они должны быть во всяком случае такими, чтобы энергия не менялась существенно в пределах ячейки. Впрочем, это применение является более или менее второстепенным, а более существенно следующее.

При рассмотрении состояния ансамбля мы будем всегда задавать его, указывая, что система №1 находится в состоянии, например l_1 , система №2 — в состоянии l_2, \dots , система № N — в состоянии l_N . Мы будем поступать так в дальнейшем, хотя в сущности делать этого нельзя, ибо квантово-механическая система не находится в том или ином состоянии, которое должно описываться замкнутой системой некоммутирующих переменных, выбранных раз и навсегда. Становясь на эту точку зрения, мы мыслим в строго «классическом» духе. При выбранной совокупности состояний можно считать, что индивидуальная система имеет лишь определенную амплитуду вероятности и, следовательно, определенную вероятность быть найденной при наблюдении в состояниях №1, №2, №3 и т. д. Я подчеркиваю: лишь амплитуду вероятности. Даже такая детерминированность отдельной системы является здесь излишней. Действительно, для приписывания отдельной системе «чистого состояния» вообще нет достаточных оснований.

Если бы мы углубились в рассуждения этого рода, то это завело бы нас в область очень тонких квантово-механических вопросов. Это было

сделано Нейманом, Вигнером и другими, однако их результаты не отличаются существенно от тех, которые получаются при указанных нами выше более простых и более наивных рассуждениях, которыми мы и воспользуемся. В таком случае некоторый класс состояний ансамбля будет характеризоваться тем, что $a_1, a_2, a_3, \dots, a_l$ систем из общего числа N систем находятся соответственно в состояниях 1, 2, 3, ..., l, \dots и все состояния ансамбля охватываются — без перекрытия — классами, описываемыми всеми различными допустимыми совокупностями чисел a_l :

№ состояния	1	2	3	...	l	...
Энергия	ε_1	ε_2	ε_3	...	ε_l	...
Число заполнения	a_1	a_2	a_3	...	a_l	...

(2.1)

Число отдельных состояний, относящихся к этому классу, равно, очевидно

$$P = \frac{N!}{a_1! a_2! a_3! \dots a_l!}. \quad (2.2)$$

Совокупность чисел a_l должна, разумеется, удовлетворять условиям

$$\sum_l a_l = N, \quad \sum_l \varepsilon_l a_l = E. \quad (2.3)$$

Выражениями (2.2) и (2.3) наш расчет в сущности заканчивается. Однако в этой форме результаты совершенно недоступны для исследования.

В настоящем методе предполагается, что, поскольку N чрезвычайно велико, общее число распределений (т. е. сумма всех P) почти полностью исчерпывается суммой тех P , для которых совокупности чисел a_l не отличаются существенным образом от совокупности, дающей максимальное значение P [разумеется, из числа тех, которые удовлетворяют соотношениям (2.3)]. Другими словами, считая, что такая совокупность чисел заполнения может быть получена всегда, мы пренебрегаем лишь очень малой долей всех возможных распределений, которая имеет «исчезающие малые шансы быть когда-либо реализованной».

Это предположение строго выполняется в пределе $N \rightarrow \infty$ (т. е. в применении к «мысленному» или «виртуальному» ансамблю, в сомнительных случаях мы всегда подразумеваем этот предельный переход, физически соответствующий «бесконечному тепловому резервуару»; мы еще раз убеждаемся в крупных преимуществах точки зрения Гиббса). Мы принимаем здесь это положение без доказательства; последнее

будет дано позднее при рассмотрении другого метода — «метода средних значений» Дарвина–Фаулера.

При большом, но конечном N это положение справедливо только приблизительно. Действительно, в больцмановском случае мы уже не можем пренебречь распределениями, в которых «числа заполнения» образуют совокупности, отклоняющиеся от совокупности, соответствующей максимуму. Они дают сведения о термодинамических флуктуациях больцмановской системы, поддерживаемой при постоянной энергии E , находящейся в условиях идеальной тепловой изоляции.

Мы не будем, однако, останавливаться на этом подробно — отчасти ввиду весьма ограниченной применимости самой больцмановской точки зрения, а также по следующей причине: поскольку условие идеальной тепловой изоляции практически не может быть осуществлено, результаты, полученные для термодинамических флуктуаций при этом нереализуемом условии, применимы к действительности лишь отчасти, а именно в той мере, в какой можно доказать или принять, что эти результаты таковы же, как и для случая теплового резервуара. Флуктуации системы, помещенной в тепловой резервуар при постоянной температуре, могут быть получены значительно проще — непосредственно из концепции Гиббса. Таким образом, нам незачем рассматривать более сложный случай, из которого могут быть получены данные, применимые лишь к идеальным, нереализуемым условиям.

Возвращаясь к (2.2) и (2.3), выберем в качестве функций, максимум которой мы ищем, логарифм P , учитывая дополнительные условия обычным методом множителей Лагранжа λ и μ , т. е. будем искать абсолютный максимум выражения

$$\log P - \lambda \sum_l a_l - \mu \sum_l \varepsilon_l a_l. \quad (2.4)$$

Для преобразования логарифмов факториалов воспользуемся формулой Стирлинга в виде:

$$\log(n!) = n(\log n - 1). \quad (2.5)$$

Разумеется, мы рассматриваем величины a_l как непрерывные переменные. Для вариации (2.4) имеем:

$$-\sum_l \log a_l \delta a_l - \lambda \sum_l \delta a_l - \mu \sum_l \varepsilon_l \delta a_l = 0,$$

причем мы должны приравнять нулю коэффициенты при каждом δa_l , так что (при любом l):

$$\log a_l + \lambda + \mu \varepsilon_l = 0$$

или

$$a_l = e^{-\lambda - \mu \varepsilon_l},$$

λ и μ должны быть определены из добавочных условий:

$$\sum_l e^{-\lambda - \mu \varepsilon_l} = N, \quad \sum_i \varepsilon_l e^{-\lambda - \mu \varepsilon_l} = E.$$

Путем почлененного деления мы исключаем λ , хотя можно получить $e^{-\lambda}$ также и непосредственно из первой формулы. Обозначив через $E/N = U$ среднюю долю энергии, приходящуюся на одну систему, мы можем выразить полученный нами результат следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \frac{E}{N} = U &= \frac{\sum \varepsilon_l e^{-\mu \varepsilon_l}}{\sum e^{-\mu \varepsilon_l}} = -\frac{\partial}{\partial \mu} \log \sum e^{-\mu \varepsilon_l}, \\ a_l &= N \frac{e^{-\mu \varepsilon_l}}{\sum e^{-\mu \varepsilon_l}} = -\frac{N}{\mu} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_l} \log \sum e^{-\mu \varepsilon_l}. \end{aligned} \right\} \quad (2.6)$$

Совокупность уравнений второй строки выражает распределение наших N систем по их энергетическим уровням. Можно сказать, что эти уравнения содержат в зародыше всю термодинамику, которая целиком зиждется на этом основном распределении. Само выражение совершенно прозрачно — экспонента $e^{-\mu \varepsilon_l}$ выражает число заполнения в виде доли общего числа N систем, а сумма в знаменателе является лишь «нормирующим множителем». Разумеется, μ следовало бы определять из первого уравнения в зависимости от средней энергии и от характера системы (т. е. величин ε_l). Естественно, что решить это уравнение в общем виде относительно μ невозможно. В самом деле, очевидно, что функциональная зависимость между μ и U не является универсальной, а целиком зависит от характера системы.

К счастью, однако, мы можем дать нашим соотношениям вполне удовлетворительную общую физическую интерпретацию, не решая это уравнение относительно μ , так как последняя величина (введенная первоначально лишь как множитель Лагранжа, т. е. как математическое вспомогательное средство) оказывается значительно более фундаментальной величиной, чем само U ; поэтому физик предпочитает получать

в каждом частном случае U как функцию μ , а не наоборот, что было бы совершенно нецелесообразным.

Чтобы объяснить это без излишних околичностей, мы решительно станем на точку зрения Гиббса, т. е. будем считать, что мы имеем дело с виртуальным ансамблем, отдельный элемент которого представляет собой самое рассматриваемую систему. Поскольку все отдельные элементы равноправны, мы можем, переходя к физической интерпретации, представлять себе a_l , или, вернее, $\frac{a_l}{N}$, как частоты, с которыми отдельная система, погруженная в большой тепловой резервуар, будет встречаться в состоянии ε_l ; U является в этих условиях средней энергией отдельной системы.

Применим наши результаты (2.6) к трем различным ансамблям систем:

$$\begin{array}{ccc} A & \quad B & \quad A + B \\ \text{уровни:} & \alpha_k & \beta_m \end{array} \quad \varepsilon_l = \alpha_k + \beta_m. \quad (2.7)$$

При этом мы подразумеваем, что в первом и втором случаях отдельные элементы будут являться любыми двумя рассмотренными ранее различными системами общего типа. В третьем же случае отдельный элемент будет состоять из одной системы A и одной системы B , находящихся в слабом энергетическом взаимодействии, так что общий энергетический уровень в третьем случае будет суммой любого α_k и любого β_m , (индекс l заменяет два индекса k и m). Нетрудно видеть, что в третьем случае сумма распадается на произведение двух сумм:

$$\sum_l e^{-\mu\varepsilon_l} = \sum_k \sum_m e^{-\mu(\alpha_k + \beta_m)} = \sum_k e^{-\mu\alpha_k} \sum_m e^{-\mu\beta_m}. \quad (2.8)$$

Тогда, на основании (2.6), — речь идет о третьем случае, — общее число заполнения a_l (которое может быть обозначено и как $a_{k,m}$) равняется

$$a_l \equiv a_{(k,m)} = N \frac{e^{-\mu(\alpha_k + \beta_m)}}{\sum_k e^{-\mu\alpha_k} \sum_m e^{-\mu\beta_m}}. \quad (2.9)$$

Продолжим рассмотрение третьего случая и будем искать число систем $A+B$, в которых A находится на определенном уровне α_k . Оно, очевидно, находится суммированием (2.9) по всем m . В результате $\sum e^{-\mu\beta_m}$

исчезает в числителе и в знаменателе, и мы получаем

$$\sum_m a_{(k, m)} = N \frac{e^{-\mu \alpha_k}}{\sum_k e^{-\mu \alpha_k}}.$$

Таким образом, мы видим, что общее статистическое распределение систем A в третьем случае (включающее среди многое другого среднее значение их энергий) в точности такое же, как и в ансамбле A (первый случай), при условии, что мы обеспечиваем (надлежащим выбором E/N в случае A) одинаковость значений μ в обоих случаях.

Поскольку те же рассуждения применимы и к системе B , то, согласно вышеизложенному, получается следующее: если привести системы A и B в слабое взаимодействие друг с другом и поместить их в тепловой резервуар, то обе системы будут вести себя в точности так, как если бы каждая из них в отдельности была помещена в тепловой резервуар, при условии, что все три тепловых резервуара выбираются такими, чтобы значения μ были во всех трех случаях одинаковыми. Иначе говоря, если это осуществлено, установившаяся энергетическая связь оказывается достаточно слабой, вследствие чего взаимное влияние или обмен энергией в среднем отсутствуют.

Равенство значений μ означает равенство температур. Вряд ли можно интерпретировать это иначе. А так как мы можем выбрать раз и навсегда стандартную систему A («термометр») и привести во взаимодействие с любой другой системой B , то μ должно быть универсальной функцией температуры T .

Это заключение может быть сделано значительно более убедительным, если нам удастся определить явный вид зависимости μ от температуры.

Для этой цели полезно обратить внимание на самоочевидный и в тоже время весьма существенный побочный результат наших предшествующих рассуждений. Мы видели, что в случае $A + B$

$$\sum_l e^{-\mu \varepsilon_l} = \sum_k e^{-\mu \alpha_k} \sum_m e^{-\mu \beta_m}.$$

Следовательно, функция от μ , играющая, как мы увидим, весьма важную роль, а именно функция

$$\log \sum_l e^{-\mu \varepsilon_l} \tag{2.10}$$

[ее значение яствует из рассмотрения последних членов (2.6)] является аддитивной для двух систем, находящихся в слабом энергетическом взаимодействии. В этом и состоит то очевидное, но существенное положение, о котором я упоминал выше.

Каково же функциональное соотношение между μ и T ? Чтобы выбрать из множества монотонных функций $f(T)$ ту, которая является «истинной» температурой T , имеется, как известно, лишь один критерий: $1/T$ является универсальным интегрирующим множителем бесконечно малого приращения тепла dQ в состоянии термодинамического равновесия — универсальным в том смысле, что он пригоден для любой системы. Других функций от T , обладающих этим свойством, не существует — в этом заключается определение T (Кельвин). Наша модель является еще недостаточной, чтобы мы могли воспользоваться этим определением, ибо если «природа» каждой системы (т. е. ее уровень ε_l) фиксирована раз и навсегда, все зависит от одного параметра: μ или U , или T . В случае одной переменной рушится понятие «интегрирующего множителя», так как при некотором dx любое $\varphi(x) dx$ также будет «полным дифференциалом». Поэтому, чтобы установить T , мы должны ввести в рассмотрение другие параметры или, что то же, ввести понятие о механической работе, совершаемой нашей системой.

Положим, для краткости,

$$\log \sum_l e^{-\mu \varepsilon_l} = F, \quad (2.11)$$

где F должно рассматриваться как функция μ и всех ε_l , и напишем, пользуясь (2.6), бесспорно правильное математическое соотношение, приводящее в дальнейшем к физическим приложениям:

$$dF = \frac{\partial F}{\partial \mu} d\mu + \sum_l \frac{\partial F}{\partial \varepsilon_l} d\varepsilon_l = -U d\mu - \frac{\mu}{N} \sum_l a_l d\varepsilon_l, \quad (2.12)$$

и, таким образом,

$$d(F + U\mu) = \mu \left(dU - \frac{1}{N} \sum_l a_l d\varepsilon_l \right). \quad (2.13)$$

Применим это к следующему физическому процессу, которому мы подвергаем наш ансамбль из N систем.

Пусть с каждой из этих систем связан в точности одинаковый «механизм» — цилиндры, поршни и прочие приспособления, с помо-

шью которых мы можем управлять системой и изменять ее характер (т. е. уровни ε_l).

При этом, разумеется, мы изменяем ε_l одинаковым образом во всех системах так, чтобы основное условие тождественности N систем (условие, на котором покоятся наши рассуждения) было выполнено. Кроме того, мы обеспечиваем также непосредственное «изменение температуры», связывая наш ансамбль с большим тепловым резервуаром (имеющим ту же температуру), изменения общую температуру очень медленно и затем снова изолируя ансамбль от теплового резервуара.

При применении (2.13) к этому процессу $a_l d\varepsilon_l$ является работой, которую мы должны совершить над поршнями и т. д. этих a_l систем, чтобы «поднять» эти системы со старого уровня ε_l на измененный уровень $\varepsilon_l + d\varepsilon_l$. $\sum a_l d\varepsilon_l$ есть работа, совершаемая при этом над ансамблем; $-\sum a_l d\varepsilon_l$ — работа, производимая ансамблем, и $-\frac{1}{N} \sum a_l d\varepsilon_l$ — средняя работа, производимая одним из членов ансамбля. Следовательно, поскольку dU является средним приращением энергии, выражение, стоящее в скобках в правой части (2.13), должно быть средним приращением тепла dQ , сообщаемого ансамблю. μ должно при этом рассматриваться как интегрирующий множитель. Одного этого уже вполне достаточно, чтобы заключить, что μ неизбежно должно равняться $1/T$, ибо не существует другой функции от T , обладающей этим свойством для всех систем. Таким образом, $F + U\mu$ должно представлять собой энтропию.

Для более прямого доказательства обозначим

$$F + U\mu = G. \quad (2.14)$$

Тогда, согласно общей математической теореме, отношение двух интегрирующих множителей $1/T$ и μ является функцией G :

$$\frac{1}{T\mu} = \varphi(G). \quad (2.15)$$

Тогда из (2.13)

$$\varphi(G) dG = \frac{dQ}{T} = dS, \quad (2.16)$$

где S — энтропия. Это дает, после интегрирования, G в виде некоторой функции от S :

$$G = \chi(S). \quad (2.17)$$

Далее, из (2.14), (2.11) и (2.6), функция

$$G = \log \sum_l e^{-\mu \varepsilon_l} - \mu \frac{\partial}{\partial \mu} \log \sum_l e^{-\mu \varepsilon_l}$$

оказывается «аддитивной» при комбинировании двух систем (вследствие аддитивности $\log \sum_l e^{-\mu \varepsilon_l}$). Обозначая функцию χ из (2.17) через χ_A в случае системы A , через χ_B в случае системы B и через χ_{AB} в случае системы $A+B$ и обозначая энтропии в этих трех случаях соответственно через S_A , S_B и S_{AB} , получим

$$\chi_A(S_A) + \chi_B(S_B) = \chi_{AB}(S_{AB}).$$

С другой стороны, энтропия также является аддитивной функцией или, во всяком случае,

$$S_{AB} = S_A + S_B + C,$$

где C не зависит от S_A и S_B . Следовательно,

$$\chi_A(S_A) + \chi_B(S_B) = \chi_{AB}(S_A + S_B + C).$$

Если продифференцировать это уравнение один раз по S_A и второй раз по S_B и сравнить результаты, то получим

$$\chi'_A(S_A) = \chi'_B(S_B) = \text{универсальная постоянная} = \frac{1}{k}.$$

Таким образом, из (2.17), (2.16) и (2.15).

$$\mu = \frac{1}{kT} \quad (2.18)$$

и

$$S = kG + \text{const} = k \log \sum_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}} + \frac{U}{T} + \text{const}, \quad (2.19)$$

где const во всяком случае не зависит от T и от «параметров» (объем и т. д.), от которых зависят ε_l .

Мы отбрасываем const, не вдаваясь пока в анализ того, что означает такое приравнивание нулю постоянной. Тогда

$$k \log \sum_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}} = S - \frac{U}{T} = \Psi. \quad (2.20)$$

Мы получили, таким образом, общее правило вывода термодинамики системы, исходя из ее механики. Это правило применимо ко всем случаям (включая так называемую «новую» статистику).

Образуем «функцию распределения» (называемую также «суммой по состояниям» или «статистической суммой»)

$$Z = \sum_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}}. \quad (2.21)$$

Тогда $k \log Z$ (где k — постоянная Больцмана) есть свободная энергия, взятая с обратным знаком и деленная на T . (Следуя Планку, мы обозначаем эту функцию буквой Ψ). Из замечаний, сделанных по поводу (2.13), легко видеть, что $k \log Z$ является термодинамической Ψ -функцией не только по отношению к изменению температуры, но также и по отношению к параметрам (например, объему V), от которых могут зависеть ε_l . Таким образом, средние силы, с которыми система стремится увеличить эти параметры (например, давление p в случае, когда в качестве параметра берется объем), находятся с помощью известных из термодинамики формул, прототипом которых является соотношение

$$p = T \frac{\partial \Psi}{\partial V} = kT \frac{\partial}{\partial V} \log \sum_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}}, \quad (2.22)$$

тогда как первое уравнение (2.6)

$$U = -\frac{\partial}{\partial \mu} \log \sum_l e^{-\mu \varepsilon_l} = T^2 \frac{\partial \Psi}{\partial I} \quad (2.23)$$

является столь же хорошо известной формулой общей термодинамики. (Во всем вышесказанном Ψ следует рассматривать как функцию от T и от параметров типа V , т. е. от которых могут зависеть ε_l ; макроскопически эти параметры должны удовлетворять тому требованию, что при поддержании их постоянными система не совершает механической работы¹). Таким образом, статистическая трактовка, давая в принципе Ψ как функцию T и параметров, подобных V , дает исчерпывающую

¹Против этой трактовки может быть выдвинуто то возражение, что экспериментально затруднительно поддерживать постоянство объема V и реализовать полную тепловую изоляцию. Статистическая трактовка, предпочитающая в качестве параметров вместо величин V такие величины, как p , вполне возможна, быть может, даже предпочтительна, однако значительно более сложна.

информацию о термодинамическом поведении объекта. [Как известно, термодинамическая функция дает полную информацию только в том случае, если она известна как функция некоторых определенных переменных. Этим свойством не обладают, например, функции $\Psi(T, p, \dots)$ или $S(T, V, \dots)$, в то время как $S(U, V, \dots)$, например, дает исчерпывающую информацию.]

ГЛАВА 3

Обсуждение теоремы Нернста

Обратимся к вопросу о том, каков смысл приравнивания нулю const в (2.19). Формально это означает, что мы во всех случаях выбираем определенный нулевой уровень энтропии. Элементарная термодинамика определяет энтропию (если отвлечься на время от теоремы Нернста) лишь в виде

$$dS = \frac{dQ}{T},$$

т. е. лишь с точностью до аддитивной постоянной. Более того, так установленный нулевой уровень является весьма простым и общим. Действительно, если мы напишем более подробно:

$$S = k \log \sum_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}} + \frac{1}{T} \frac{\sum_l \varepsilon_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}}}{\sum_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}}},$$

Но мы можем проследить поведение S вблизи $T = 0$. Полагая для общности, что первые n уровней одинаковы ($\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \dots = \varepsilon_n$) и что следующие m уровней также одинаковы ($\varepsilon_{n+1} = \varepsilon_{n+2} = \dots = \varepsilon_{n+m}$), мы, конечно, можем для отыскания предельного значения оборвать сумму на $(n+m)$ -м члене и получить:

$$S = k \log \left(n e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + m e^{-\frac{\varepsilon_{n+1}}{kT}} \right) + \frac{1}{T} \frac{n \varepsilon_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + m \varepsilon_{n+1} e^{-\frac{\varepsilon_{n+1}}{kT}}}{n e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + m e^{-\frac{\varepsilon_{n+1}}{kT}}}.$$

Учитывая, что второй экспоненциальный член становится вблизи предела очень малым по сравнению с первым, мы легко получим:

$$S = k \log n - \frac{\varepsilon_1}{T} + \frac{km}{n} e^{-\frac{(\varepsilon_{n+1}-\varepsilon_1)}{kT}} + \frac{\varepsilon_1}{T} + \frac{1}{T} \frac{m}{n} (\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_1) e^{-\frac{(\varepsilon_{n+1}-\varepsilon_1)}{kT}}$$

и, следовательно,

$$\lim_{T=0} S = k \log n.$$

Это выражение практически равно нулю, если только n не слишком велико. Приведем пример: если бы система представляла собой один моль газа (скажем, L молекул) и n имело бы лишь тот же порядок, что и L , то $k \log L$ равнялось бы практически нулю, так как порядок величин, с которым здесь следует считаться, равен kL (= газовой постоянной); по сравнению с ним $k \log L$ исчезающе мало. Однако, если мы положим, что каждая молекула газа может иметь два различных «наинизших» состояния с совершенно одинаковой энергией, то получим $n = 2^L$ и $S(0) = kL \log 2 = R \log 2$, т. е. получим уже вполне ощутимую величину. Современная теория газов считает этот случай невозможным.

Известно, что общепринятую и наиболее удобную формулировку знаменитой тепловой теоремы Нернста, называемой иногда третьим началом, получают, полагая для всех систем $S = 0$ при $T = 0$. Не дали ли мы в установленном нами уравнении (2.19) и последующих рассуждениях этой главы квантово-статистического обоснования тепловой теоремы? На первый взгляд может показаться, что нет, так как приравнивание $\text{const} = 0$ было вполне произвольным шагом.

Тем не менее, это так, ибо в действительности, вопреки нередко высказываемому обратному утверждению, численное значение этой постоянной не существенно и даже не имеет смысла. Существенно лишь то, что это — постоянная; другими словами, что та часть энтропии, которая не исчезает при $T = 0$, не зависит от «параметров». Это обстоятельство связывает тепловую теорему со статистикой (как мы сейчас объясним) в каждом частном случае, а тем самым и вообще, при условии, что мы всегда используем идею «изменяющихся параметров» в ее наиболее широком смысле.

Математическая часть доказательства достаточно проста: поскольку const не зависит от параметров, одна и та же система при охлаждении до нуля приближается к одному и тому же значению энтропии, каковы бы ни были значения параметров системы. Другими словами, разность энтропии двух термодинамических состояний одной и той же системы, отличающихся значениями параметров, стремится к нулю при $T \rightarrow 0$. Исчезновение же этой разности энтропии составляет единственное эмпирическое содержание теоремы Нернста. Однако во всех подлинно существенных применениях теоремы оба «термодинамические состояния» различаются столь сильно, что нужно некоторое мысленное усилие для того, чтобы представить себе, что эти состояния

могут быть охвачены понятием одной и той же системы с различными значениями параметров.

В качестве типичного примера можно было бы указать на систему, состоящую из L атомов железа¹ и L атомов серы. В одном из двух термодинамических состояний они образуют компактное тело, одну грамм-молекулу FeS; в другом состоянии, когда один грамм-атом Fe и один грамм-атом S разделены перегородкой таким образом, что они ни при каких обстоятельствах не могут объединиться, наиболее низкие энергетические уровни химического соединения становятся недоступными.

Во всех подобных случаях нам приходится допускать возможность перехода из одного состояния в другое малыми обратимыми ступенями; при этом система никогда не покидает состояния термодинамического равновесия, к которому относятся все наши рассуждения. Все небольшие медленные этапы этого процесса могут тогда рассматриваться как небольшие медленные изменения определенных параметров, приводящие к изменениям значений величин ε_l . При этом const во всех этих процессах изменяться не будет, и наше утверждение будет применимо.

Например, в рассмотренном случае следовало бы постепенно нагревать грамм-молекулу FeS до ее испарения, затем продолжать нагревание до тех пор, пока не будет достигнута сколь угодно полная диссоциация, затем разделить газы с помощью полупроницаемой перегородки, сконденсировать их по отдельности путем понижения температуры (введя, разумеется, между ними непроницаемую перегородку) и охладить их до нуля. После неоднократного повторения таких рассуждений мы можем не воспроизводить их более в деталях, а просто считать их «мыслимыми», и наше утверждение будет применимо.

Тщательно продумав вышесказанное, мы убеждаемся в том, что наиболее простой способ подытожить это раз и навсегда получится, конечно, путем приравнивания постоянной нулю для всех случаев. Возможно, что это единственный путь избежать путаницы — иные возможности не усматриваются. Не следует, однако, рассматривать это «приравнивание нулю» как существенный момент, так как это, несомненно, способно лишь спутать и отвлечь внимание от действительного существа дела.

¹Под L мы понимаем число Лошмидта, называемое часто числом Авогадро, т. е. число молекул в одном моле. Мы обозначаем его через L , так как буква N нами уже использована.

ГЛАВА 4

Примеры ко второй главе

Начнем с одного простого, но полезного замечания. Мы установили, что функция

$$Z = \sum_l e^{-\mu \varepsilon_l}$$

является «мультипликативной» и, следовательно,

$$\Psi = k \log Z = k \log \sum_l e^{-\mu \varepsilon_l}$$

и все прочие термодинамические функции строго аддитивны при условии, что рассматриваемая система состоит из двух (или большего числа) систем, связанных между собой небольшой энергией взаимодействия, так что ее уровни ε_l являются суммами любого уровня первой системы (α_n) и любого уровня второй системы (β_m) и т. д.

Математически тривиальным, но физически существенным является следующее замечание: такая же «мультипликативная», или «аддитивная», схема получается также и в том случае, когда уровни суть суммы двух или более уровней различных родов, взятых во всех возможных комбинациях, хотя бы даже сама система и не представляла собой реального соединения двух или более систем.

Например, если система представляет собой одну молекулу газа, энергия которой является суммой ее трансляционной, ротационной и вибрационной энергий, то все термодинамические функции построены аддитивно из трансляционных, ротационных и вибрационных частей: с математической стороны это будет то же самое, как если бы эти три типа энергии относились к трем независимым системам, соединенным друг с другом.

Подобным же образом мы можем трактовать идеальный газ (L молекул с малой энергией взаимодействия), рассматривая сначала в тех же условиях одну молекулу и умножая затем термодинамические функции на L . Впрочем, это является не чем иным, как приложением

первоначальной идеи «аддитивности» к двум или более слабо взаимодействующим системам.

Приводимые ниже простые примеры охватывают далеко не всю область применимости этих замечаний.

a) *Свободная материальная точка*
(идеальный одноатомный газ)

Рассмотрим материальную точку «классически», рассуждая обычным старомодным образом. Не заботясь о возможном квантовании, выберем в качестве уровней ячейки фазового шестимерного пространства

$$x, y, z, p_x, p_y, p_z.$$

Энергия равна $\frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$, где m — масса точки.

Z является статистическим интегралом (заменяющим здесь статистическую сумму) от

$$e^{-\frac{\mu(p_x^2+p_y^2+p_z^2)}{2m}} dx dy dz dp_x dp_y dp_z$$

по всему фазовому пространству (и сокращенно обозначает $\frac{1}{kT}$). Интеграл по первым трем переменным равен объему V , по остальным переменным интегрирование производится от $-\infty$ до $+\infty$.

Тогда

$$Z = V \iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\mu(p_x^2+p_y^2+p_z^2)}{2m}} dp_x dp_y dp_z$$

и после очевидного преобразования переменных:

$$Z = V \left\{ \frac{2m}{\mu} \right\}^{\frac{3}{2}} \iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} d\xi d\eta d\zeta.$$

Интеграл является постоянной величиной, которая нас не интересует, поскольку сейчас нам нужны лишь производные от логарифма Z .

Итак,

$$\Psi = k \log Z = k \log V + \frac{3k}{2} \log T + \text{const.}$$

Эти формулы относятся к одному атому. Для L атомов ($kL = R$)

$$\Psi = R \log V + \frac{3}{2}R \log T + \text{const.}$$

Отсюда, с помощью (2.23) и (2.22), получаем хорошо известные формулы

$$U = T^2 \frac{\partial \Psi}{\partial T} = \frac{3}{2}RT, \quad p = T \frac{R}{V}.$$

Эта трактовка в настоящее время считается ошибочной. Современная трактовка будет приведена ниже. Она требует математических методов, которые будут развиты в следующей главе.

b) *Оscиллятор Планка*

Уровни суть:

$$\varepsilon_l = \left(l + \frac{1}{2}\right)h\nu \quad (l = 0, 1, 2, 3, \dots).$$

Отсюда

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{l=0}^{\infty} e^{-\mu h\nu} \left(l + \frac{1}{2}\right) = (\text{если положить } \mu h\nu = \frac{h\nu}{kT} = x) = \\ &= e^{-\frac{1}{2}x} \sum_{l=0}^{\infty} e^{-lx} = e^{-\frac{1}{2}x} \frac{1}{1 - e^{-x}} = \frac{1}{2 \operatorname{sh} \frac{1}{2}x}. \end{aligned}$$

Далее,

$$\Psi = k \log Z = -k \log \operatorname{sh} \frac{1}{2}x - k \log 2,$$

$$U = T^2 \frac{\partial \Psi}{\partial T} = -kT^2 \frac{\operatorname{ch} \frac{1}{2}x}{\operatorname{sh} \frac{1}{2}x} \cdot \frac{1}{2} \left(-\frac{h\nu}{kT^2}\right) =$$

$$= \frac{h\nu}{2} \frac{e^{\frac{1}{2}x} + e^{-\frac{1}{2}x}}{e^{\frac{1}{2}x} - e^{-\frac{1}{2}x}} = \frac{h\nu}{2} \frac{e^x + 1}{e^x - 1} = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

В этих хорошо известных выражениях «нулевая энергия» $\frac{1}{2}h\nu$ обычно опускается.

с) *Осциллятор Ферми*

Эта система является особенно простой (как мы увидим далее, она создана для того, чтобы сформулировать статистику Ферми). Этот осциллятор может иметь лишь один из двух уровней — 0 или ε . Тогда

$$Z = 1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}, \quad \Psi = k \log \left(1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \right),$$

$$U = T^2 \frac{\partial \Psi}{\partial T} = kT^2 \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}} \frac{\varepsilon}{kT^2} = \frac{\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} + 1}.$$

Сравним это выражение со вторым членом правой части последнего уравнения раздела b) (полагая там $\varepsilon = h\nu$). Различие заключается лишь в знаке перед единицей в знаменателе. В дальнейшем мы увидим, что это является основой существенного различия между статистикой Эйнштейна–Бозе и статистикой Ферми–Дирака.

Термодинамические функции системы, состоящей из L осцилляторов Планка или из L осцилляторов Ферми, могут быть, разумеется, получены умножением на L .

ГЛАВА 5

Флуктуации

Для того чтобы сделать совершенно удовлетворительным вышеиспользованный нами «метод наиболее вероятного распределения», который зарекомендовал себя своей простотой, следует привести строгое доказательство того, что заключающееся в нем молчаливое допущение справедливо, т. е. что, по крайней мере в пределе $N \rightarrow \infty$ (рассматривая виртуальные гиббсовские ансамбли, мы всегда имеем в виду этот предел), отклонениями от «наиболее вероятного распределения» можно пренебречь без какой-либо погрешности.

Стоит привести одно очень правдоподобное, но не вполне безупречное доказательство. (Даже весьма солидные учебники преподносят его как полное, маскируя его недостатки более тщательно, чем это будет сделано здесь.)

Возвращаясь к формулам (2.1), (2.2) и (2.3), заметим, что среднее значение любого a_m во всех распределениях равно

$$\bar{a}_m = \frac{\sum a_m P}{\sum P}, \quad (5.1)$$

где суммирование ведется по всем совокупностям a_l , совместным с (2.3). Величины $a_m P$ в числителе означают, что каждое P должно быть умножено на определенное значение, которым обладает число заполнения a_m при данном P .

Дадим теперь P формально иное определение, написав

$$P = \frac{N!}{a_1! a_2! \dots a_m! \dots} \omega_1^{a_1} \omega_2^{a_2} \dots \omega_m^{a_m} \dots \quad (5.2)$$

и подразумевая, что все ω должны быть, в конечном счете, приравнены единице. Тогда (5.1) может быть написано в виде

$$\bar{a}_m = \omega_m \frac{\partial \log \sum P}{\partial \omega_m} \quad (5.3)$$

(с той же оговоркой) и

$$\begin{aligned}\overline{a_m^2} &= \frac{\sum a_m^2 P}{\sum P} = \frac{\omega_m}{\sum P} \frac{\partial}{\partial \omega_m} \left(\omega_m \frac{\partial \sum P}{\partial \omega_m} \right) = \\ &= \omega_m \frac{\partial}{\partial \omega_m} \left(\frac{\omega_m}{\sum P} \frac{\partial \sum P}{\partial \omega_m} \right) + \left(\frac{\omega_m}{\sum P} \frac{\partial \sum P}{\partial \omega_m} \right)^2.\end{aligned}$$

Тогда, на основании (5.3),

$$\overline{a_m^2} - (\bar{a}_m)^2 = \omega_m \frac{\partial}{\partial \omega_m} \left(\omega_m \frac{\partial \log \sum P}{\partial \omega_m} \right) = \omega_m \frac{\partial a_m}{\partial \omega_m}. \quad (5.4)$$

(Здесь снова все ω_m должны быть, в конце концов, приравнены единице.)

Все это является совершенно строгим. Теперь, однако, мы должны составить суждение о производной $\frac{\partial \bar{a}_m}{\partial \omega_m}$, т. е. о характере изменения \bar{a}_m при изменении ω_m . Для этой цели мы должны рассмотреть предыдущую формулу также и со значениями ω , отличными от единицы (по крайней мере, с ω , немного отличающимися от единицы). Выражение (5.2) для P часто используется в рассуждениях, подобных тем, которые приводились во второй главе, причем величины ω означают веса, приписываемые различным уровням в соответствии с их предполагаемой вырожденностью. Если бы мы поступали так во второй главе, то это привело бы к незначительному формальному изменению, — что величинам $e^{-\mu\varepsilon_l}$ сопутствовали бы всегда величины ω_l , т. е. «наиболее вероятные» a_l выражались бы в виде:

$$a_m = N \frac{\omega_m e^{-\mu\varepsilon_m}}{\sum_l \omega_l e^{-\mu\varepsilon_l}} \quad (5.5)$$

[вместо второй строки в (2.6)].

Предыдущее уравнение позволяет предположить, что если все $\omega_l = 1$, кроме ω_m (которое слегка меняется в окрестности единицы), то a_m с весьма хорошим приближением пропорционально ω_m . Если принять это предположение, то из (5.4) вытекает, что при переходе к пределу $N \rightarrow \infty$ имеем

$$\bar{a}_m = a_m$$

(где вторая величина является «наиболее вероятной»). Действительно, тогда

$$\omega_m \frac{\partial \bar{a}_m}{\partial \omega_m} = \omega_m \frac{\partial a_m}{\partial \omega_m} = a_m = \bar{a}_m \quad (5.6)$$

и

$$\overline{a_m^2} - (\bar{a}_m)^2 = \bar{a}_m. \quad (5.7)$$

Это значит, что «дисперсия» или флуктуация является «нормальной» и практически исчезает, когда N и тем самым все \bar{a}_m стремятся к бесконечности.

В большинстве случаев интуиция подсказывает нам с очевидностью, что среднее число заполнения с большой точностью пропорционально весу уровня даже при больших изменениях в весе уровня, например, когда он удваивается или утраивается. Действительно, в случае большой системы последнее означает такое изменение системы в целом, которым можно пренебречь; два или три уровня одного и того же сорта примут на себя в два или три раза большее число членов ансамбля. Неполная строгость наших заключений выявляется, однако, из рассмотрения первой строки (5.4), а именно:

$$\overline{a_m^2} - (\bar{a}_m)^2 = \omega_m \frac{\partial \log \sum P}{\partial \omega_m} + \omega_m^2 \frac{\partial^2 \log \sum P}{\partial \omega_m^2} = \bar{a}_m + \omega_m^2 \frac{\partial^2 \log \sum P}{\partial \omega_m^2}. \quad (5.8)$$

Здесь мы видим член, которым мы пренебрегли. (Достаточно было бы показать: либо что он отрицателен, либо что он имеет, самое большое, порядок величины \bar{a}_m .)

Примером (впрочем, тривиальным) системы, для которой (5.7) не имеет места, когда дисперсия еще меньше, может служить отдельный осциллятор Ферми (он образует систему, а N таких осцилляторов образуют ансамбль Гиббса). Мы имеем в этом случае:

$$P = \frac{N!}{a_0! a_1!}, \quad (5.9)$$

при

$$a_0 + a_1 + N \quad \text{и} \quad 0 \cdot a_0 + \varepsilon \cdot a_1 = E,$$

откуда

$$a_1 = \frac{E}{\varepsilon} \quad \text{и} \quad a_0 = N - \frac{E}{\varepsilon}.$$

Поскольку числа являются фиксированными, дисперсия в точности равна нулю. Ясно, что если система будет состоять из двух или четырех, или пяти осцилляторов Ферми, соотношение (5.7) все еще не

будет выполняться в точности, будучи справедливым лишь по порядку величины.

Метод средних значений, излагаемый в следующей главе, дает еще одно доказательство этого «соотношения порядка величин», т. е. того, что дисперсия или флуктуация исчезают в пределе $N \rightarrow \infty$.

Следует тщательно различать эти (исчезающие в пределе) флуктуации состава гиббсовского ансамбля от флуктуаций, происходящих среди членов ансамбля. Адекватным представлением этих флуктуаций служит сам ансамбль, поскольку он содержит системы, находящиеся во всевозможных различных состояниях $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_l, \dots$

Простейшим и наиболее важным случаем является флуктуация энергии или, попросту говоря, тот факт, что различные системы обладают различными энергиями $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_l, \dots$, не все из которых равны U . Мы имели¹

$$U = \frac{\sum \varepsilon_l e^{-\mu \varepsilon_l}}{\sum e^{-\mu \varepsilon_l}} = \bar{\varepsilon}_l \quad (\mu = \frac{1}{kT}).$$

Продифференцируем это выражение по μ (при постоянных ε_l «без внешней работы»):

$$\frac{\partial U}{\partial \mu} = -\frac{\sum \varepsilon_l^2 e^{-\mu \varepsilon_l}}{\sum e^{-\mu \varepsilon_l}} - \left(\frac{\sum \varepsilon_l e^{-\mu \varepsilon_l}}{\sum e^{-\mu \varepsilon_l}} \right)^2.$$

Это дает

$$\bar{\varepsilon}_l^2 - (\bar{\varepsilon}_l)^2 = -\frac{\partial U}{\partial \mu} = kT^2 \frac{\partial U}{\partial T}$$

или

$$\sqrt{\bar{\varepsilon}_l^2 - (\bar{\varepsilon}_l)^2} = \sqrt{kT \cdot CT},$$

где мы обозначили через

$$C = \frac{\partial U}{\partial T}$$

теплоемкость «при отсутствии внешней работы».

Уравнение (5.10) для средней квадратичной флуктуации дает обильную пищу интуиции. Для многих макроскопических систем при

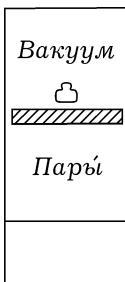
¹Черточка ($\bar{\varepsilon}_l$) имеет теперь совершенно иной смысл; читатель поймет его и без введения нового обозначения.

не слишком низкой температуре CT может рассматриваться как величина, грубо указывающая на «теплосодержание»; последнее по порядку величины примерно равно nkT , где n — число степеней свободы системы. Мы видим, что в этих случаях флуктуации имеют, грубо говоря, порядок $kT\sqrt{n}$, что вполне понятно для всякого занимающегося статистикой.

Слова «при отсутствии внешней работы» будут, как правило, обозначать: «при постоянстве таких параметров, как объем». Я сформулировал это таким образом для того, чтобы иметь возможность рассмотреть один интересный случай с «бесконечной» теплоемкостью и, следовательно, с «бесконечными» флуктуациями.

Если мы заключим жидкость и находящийся над ней насыщенный пар в цилиндр (рис. 1), закрытый поршнем, нагруженным таким образом, чтобы уравновесить давление пара, и скользящим без трения внутри цилиндра, и поместим цилиндр в термостат, то мы будем вправе считать, что поршень и груз составляют часть того, что мы называем системой; тогда, даже при передвижении поршня, внешняя работа производиться не будет. При этих условиях $C \rightarrow \infty$, так как любое количество тепла, воспринятое или отданное системой, не изменит ее температуры, а будет вызывать, соответственно, лишь испарение или конденсацию. Таким образом, в системе смогут происходить флуктуации любой величины, пока все вещество не сконденсируется или не испарится.

Рис. 1



ГЛАВА 6

Метод средних значений

Вернемся теперь к задаче, поставленной во второй главе, и рассмотрим ее, пользуясь новым методом. Мы делаем это по ряду причин. Во-первых, потому, что рассуждения в пятой главе показали, что «метод наиболее вероятных значений» не является вполне строгим; настоящий метод, которым мы обязаны Дарвину и Фаулеру, многим представляется более убедительным, может быть, даже совершенно точным. Во-вторых, всегда заманчиво и поучительно видеть, что в точности тот же результат может быть получен путем совершенно иных рассуждений, в особенности, если дело идет о весьма общей теореме, имеющей фундаментальное значение. В-третьих, развивающий здесь математический метод окажется очень полезным также и в других приложениях.

Нашей целью является вычисление средних значений a_l в ансамбле Гиббса, определяемых соотношением (5.1). Воспользуемся приемом, который мы применили в (5.2), (5.3) и (5.4) и в силу которого все, что мы хотим знать, может быть получено из величины

$$\sum P = \sum_{(a_l)} \frac{N!}{a_1! a_2! \dots a_l! \dots} \omega_1^{a_1} \omega_2^{a_2} \dots \omega_l^{a_l} \dots, \quad (6.1)$$

где суммирование производится по всем совокупностям величин a_l , удовлетворяющим (2.3). Таким образом, нам достаточно вычислить эту сумму.

Если бы единственным ограничением для a_l являлось условие $\sum a_l = N$, то эта задача решалась бы немедленно с помощью формулы для полинома, и сумма, по крайней мере формально, была бы равна

$$(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \dots + \omega_l + \dots)^N.$$

(Чтобы результат был конечным, следует обрывать ряды уровней на каком-либо очень высоком уровне.) Второе условие $\sum a_l \varepsilon_l = E$ автоматически ограничивает число членов в (6.1), в силу невозможности

существования уровня $\varepsilon_l > E - (N - 1)\varepsilon_1$; однако в то же самое время оно же и определяет трудность задачи, состоящую в необходимости выбора лишь тех членов, которые удовлетворяют этому условию.

Чтобы преодолеть эту трудность, мы воспользуемся следующим ухищрением. Не принимая во внимание второго из указанных ограничений, вычислим такую сумму:

$$\begin{aligned} \sum P z^{a_1\varepsilon_1 + a_2\varepsilon_2 + \dots + a_l\varepsilon_l + \dots} &= \\ = \sum \frac{N!}{a_1! a_2! \dots a_l! \dots} (\omega_1 z^{\varepsilon_1})^{a_1} (\omega_2 z^{\varepsilon_2})^{a_2} \dots (\omega_l z^{\varepsilon_l})^{a_l} \dots &= \quad (6.2) \\ = (\omega_1 z^{\varepsilon_1} + \omega_2 z^{\varepsilon_2} + \dots + \omega_l z^{\varepsilon_l} + \dots)^N = f(z)^N, \end{aligned}$$

где

$$f(z) = \omega_1 z^{\varepsilon_1} + \omega_2 z^{\varepsilon_2} + \dots + \omega_l z^{\varepsilon_l} + \dots \quad (6.3)$$

Если бы все ε_l и E были целыми числами, то искомая сумма $\sum P$ была бы, очевидно, коэффициентом при z^E в функции от z в (6.2); она может быть вычислена методом теории вычетов в комплексной плоскости z .

Чтобы осуществить этот план, мы должны — в этом и заключается наше ухищрение — объявить с самого начала выбранную нами единицу энергии столь малой, что можно считать с любой желаемой степенью точности все уровни ε_l , и заданную полную энергию E целыми кратными этой единицы или, если угодно, даже заменить их целыми кратными этой единицы, не меняя сколько-нибудь существенно самой физической задачи. Имеются, конечно, случаи, в которых это оказывается невозможным, в частности, когда густота уровней ε_l становится бесконечной вблизи некоторой конечной энергии ε ; это, например, имеет место для электронных уровней свободного атома водорода. Мы исключаем такие случаи, которые, как можно показать, вообще недоступны статистическому исследованию без специальных предосторожностей (например, атом водорода должен был бы быть заключен в большой, но конечный ящик, препятствующий удалению электрона в бесконечность).

Представляется удобным ввести два дальнейших ограничения, касающиеся ε_l . Во-первых, если $\varepsilon_1 \neq 0$, то мы пользуемся вместо уровней $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_l, \dots$ уровнями $0, \varepsilon_2 - \varepsilon_1, \varepsilon_3 - \varepsilon_1, \dots, \varepsilon_l - \varepsilon_1, \dots$, заменяя одновременно E на $E - N\varepsilon_1$. Рассмотрение (6.3) и следующей формулы (6.4) убеждает нас в том, что это не вносит никаких изменений, являясь лишь более удобным математическим способом выражения.

Предположим, для простоты, что $\varepsilon_1 = 0$. Во-вторых, мы предполагаем, что величины ε_l не имеют общего делителя. (Этого всегда можно достичнуть, так как в противном случае E также должно было бы его содержать, чтобы условие $\sum a_l \varepsilon_l = E$ могло бы в точности быть выполнено.) Таким образом, если общий наибольший делитель равен τ , то мы выбираем единицу энергии в τ раз большей, что уничтожает делитель, оставляя, однако, все значения целыми числами.

Приняв это условие, получаем простое и очевидное решение

$$\sum P = \frac{1}{2\pi i} \oint z^{-E-1} f(z)^N dz. \quad (6.4)$$

Здесь интегрирование ведется вдоль любого замкнутого контура (рис. 2), охватывающего начало координат в комплексной плоскости z и, кроме того, лежащего внутри круга сходимости $f(z)$, что позволяет избежать аналитического продолжения. Интеграл оценивается методом наиболее крутого спуска (метод седловидной точки). Рассмотрим поведение подынтегрального выражения, двигаясь от нуля до бесконечности вдоль действительной положительной оси и учитывая, что все ω в (6.3)

виртуально равны единице и что $0 = \varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \varepsilon_3$. Первый сомножитель в подынтегральном выражении z^{-E-1} убывает быстро и монотонно, начиная с бесконечного положительного значения. Второй множитель $f(z)^N$, начиная со значения 1 при $z = 0$, монотонно возрастает, стремясь к бесконечности по мере приближения z к границе круга сходимости $f(z)$, где бы она ни была расположена. Кроме того, относительное уменьшение первого сомножителя

$$\frac{E+1}{z}$$

само убывает монотонно от $+\infty$ при $z = 0$ до нуля при $z = \infty$; относительное возрастание второго сомножителя

$$N \frac{f'(z)}{f(z)} = N \frac{\sum_l \varepsilon_l z^{\varepsilon_l}}{\sum_l z^{\varepsilon_l}}$$

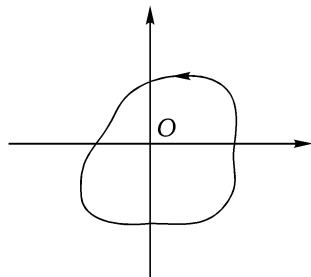


Рис. 2

обнаруживает противоположное поведение. Эта величина равна нулю при $z = 0$ и монотонно возрастает. В самом деле,

$$\frac{d}{dz} \left(N \frac{f'(z)}{f(z)} \right) = N \frac{\sum_l \varepsilon_l^2 z^{\varepsilon_l} \sum_k z^{\varepsilon_k} - \left(\sum_m \varepsilon_m z^{\varepsilon_m} \right)^2}{\left(\sum_s z^{\varepsilon_s} \right)^2}.$$

Числитель этого выражения может быть переписан в виде

$$\sum_l z^{\varepsilon_l} \left(\varepsilon_l \sqrt{\left(\sum_k z^{\varepsilon_k} \right)} - \frac{\sum_m \varepsilon_m z^{\varepsilon_m}}{\sqrt{\left(\sum_k z^{\varepsilon_k} \right)}} \right)^2 > 0,$$

откуда видно, что он положителен.

При этих обстоятельствах подынтегральная функция обнаруживает один и только один минимум (не принимая других экстремальных значений) внутри круга сходимости $f(z)$. Этот минимум, как можно ожидать и как будет показано в дальнейшем, является очень острым, что вытекает из того, что обе экспоненты, т. е. $E + 1$ и N — весьма большие числа; действительно, не следует забывать, что нас интересует переход к пределам $N \rightarrow \infty$, $E \rightarrow \infty$ при сохранении постоянства отношения $\frac{E}{N}$, поскольку последнее выражает среднюю энергию, которой обладает одна система, входящая в ансамбль.

Другими словами, в этой точке на действительной положительной оси (обозначим ее пока через z_0 , опустив впоследствии индекс 0) первая производная подынтегральной функции обращается в нуль, вторая же производная должна быть положительной, и можно думать, что она очень велика. Следовательно, если мы будем двигаться от этой точки в направлении, перпендикулярном действительной оси, давая чисто мнимые приращения, подынтегральная функция будет проходить (оставаясь вначале действительной) через очень острый максимум. Возьмем в качестве контура интегрирования в (6.4) окружность с центром в точке O , проходящую через точку $z = z_0$, рассчитывая, что основную долю в значение интеграла будет вносить только непосредственная окрестность этого чрезвычайно острого максимума. В свое время мы это докажем.

Определим прежде всего значение z_0 , полагая первую производную равной нулю, и определим значение второй производной при $z = z_0$. При этом будет удобно воспользоваться логарифмическими производными. Пусть на действительной положительной оси

$$z^{-E-1} f(z)^N = e^{g(z)} \quad (6.5)$$

[мы берем, разумеется, главную ветвь, т. е. действительную часть $g(z)$]. Тогда z_0 будет определяться выражением

$$g'(z_0) = -\frac{E+1}{z_0} + N \frac{f'(z_0)}{f(z_0)} = 0; \quad (6.6)$$

и, далее,

$$g''(z_0) = \frac{E+1}{z_0^2} + N \left(\frac{f''(z_0)}{f(z_0)} - \frac{f'(z_0)^2}{f(z_0)^2} \right). \quad (6.7)$$

Это показывает, во-первых, что при достаточно больших E и N z_0 не будет изменяться при пропорциональном возрастании E и N ; во-вторых, поскольку величина $g''(z_0)$ в этом случае изменяется пропорционально E и N , она может быть сделана, таким образом, сколь угодно большой (то, что она положительна, не нуждается в доказательстве, так как это вытекает из общих соображений).

Следовательно, для очень малого, чисто мнимого приращения $i y$, сообщаемого z вблизи $z = z_0$, подынтегральное выражение может быть написано следующим образом:

$$z_0^{-E-1} f(z_0)^N e^{-\frac{1}{2} y^2 g''(z_0) + \dots}, \quad (6.8)$$

и ближайшая окрестность окружности, по которой производится интегрирование, приведет [с любой желательной точностью, если с увеличением N величина $g''(z_0)$ делается достаточно большой] к результату:

$$\begin{aligned} \left[\sum P \right] &= \frac{1}{2\pi i} z_0^{-E-1} f(z_0)^N \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2} y^2 g''(z_0)} i dy = \\ &= z_0^{-E-1} f(z_0)^N \frac{1}{\sqrt{\{2\pi g''(z_0)\}}}. \end{aligned} \quad (6.9)$$

Мы заключили $\sum P$ в скобки, ибо нам предстоит еще доказать, что вычисление можно считать оконченным, т. е. что долей, вносимой оставшейся частью окружности, можно пренебречь при больших N .

Образно говоря¹, это происходит потому, что отдельные члены ряда (6.3), «усиливающие» друг друга на действительной оси, будут, по мере перемещения z по окружности, «поворачиваться» вокруг начала координат с различными скоростями, определяемыми различными целыми числами ε_l ; в результате $|f(z)|$ будет, вообще говоря, значительно меньше, чем $f(z_0)$ (если не рассматривать область, лежащую непосредственно вблизи $z = z_0$, что мы уже оговорили). Отношение абсолютного значения подынтегральной функции, взятой в произвольной точке z на окружности, к значению ее в $z = z_0$ равно

$$\left\{ \frac{|f(z)|}{f(z_0)} \right\}^N, \quad (6.10)$$

и становится для больших N сколь угодно малым по сравнению с последним (тоже малым) множителем в (6.9), т. е. с $[2\pi g''(z_0)]^{-\frac{1}{2}}$, порядок малости которого равен $N^{-\frac{1}{2}}$. Чтобы сделать это заключение строгим, мы должны показать, что максимальное значение $|f(z)|$, скажем, M существенно меньше, чем $f(z_0)$:

$$M < f(z_0).$$

Действительно, при этом доля, вносимая в интеграл остальной частью окружности, наверное, не превышает величины

$$\frac{1}{2\pi} z_0^{-E} M^N 2\pi = z_0^{-E} f(z_0)^N \left(\frac{M}{f(z_0)} \right)^N, \quad (6.12)$$

которой, при $N \rightarrow \infty$ можно пренебречь по сравнению с (6.9).

Чтобы доказать (6.11), обратим внимание на то, что равенство $M = f(z_0)$ могло бы иметь место только в том случае, если в какой-нибудь точке окружности z , существенно отличной от z_0 , все члены (6.3) снова складывались бы наиболее благоприятным образом. Поскольку первый член действителен и положителен ($\varepsilon_1 = 0$), то и все остальные должны были бы быть действительными и положительными в этой точке. Пусть $\varphi (\leqslant 2\pi)$ — фазовый угол в этой точке. Тогда все произведения

$$\varepsilon_1 \varphi, \varepsilon_2 \varphi, \dots, \varepsilon_l \varphi, \dots$$

должны были бы быть целыми кратными 2π , а все целые числа ε_l — целыми кратными $\frac{2\pi}{\varphi}$; т. е.

$$\varepsilon_l = n_l \frac{2\pi}{\varphi}.$$

¹ Читатель при желании может полностью не знакомиться с этим растянутым доказательством (набранным петитом).

Однако это возможно только, если $\varphi = 2\pi$ (т. е. при $z = z_0$), ибо если $\frac{2\pi}{\varphi}$ больше единицы, то оно должно быть рациональной дробью $\frac{p}{q}$ с числителем больше единицы, даже если эта дробь образована наименьшими целыми числами p и q . Тогда p было бы общим делителем всех ε_l что противоречит нашему предположению об отсутствии такого.

Это доказательство довольно искусственно и не очень импонирует физику, которому трудно поверить, что отдельный уровень ε_l может испортить все дело. Действительно, мы можем себе представить, что все уровни, кроме одного, имеют довольно большой общий делитель p , который не может быть устранен вследствие того, что один уровень им не обладает. Приходится удовлетвориться тем, что даже один единственный «нарушитель» может воспрепятствовать неограниченному приближению максимума M к $f(z_0)$. Действительно, поскольку не все ε_l , имеют общий делитель, они должны приобретать это свойство (не иметь делителя) в некоторой конечной точке ряда, например ε_m . Предполагаемый «нарушитель» может тогда оказаться лишь членом ряда с $\varepsilon_l \leq \varepsilon_m$, что, очевидно, устанавливает также верхний предел величины предполагаемого общего делителя p остальной части. Не полностью действительный (частично мнимый) член ряда будет обладать фазовым углом, равным, по крайней мере, $\frac{2\pi}{p}$, и будет выражаться в виде

$$\omega_l z_0^{\varepsilon_l} e^{\frac{2\pi i}{p}}.$$

Это, очевидно, вызывает конечные отклонения $|f(z)|$ от $|f(z_0)|$, хотя при достаточно больших ε_l и p отклонение может быть достаточно малым; остальное может быть учтено путем перехода к пределу $N \rightarrow \infty$ в (6.10) или (6.12).

Вернемся теперь к нашим основным результатам (6.6), (6.7) и (6.9). Перепишем их, отбросив для краткости индекс в z_0 , так как нас будет интересовать именно это действительное положительное значение z . В уравнении (6.3) мы также будем подразумевать под z эту величину. Таким образом, подводя итог нашим результатам, получаем:

$$f(z) = \omega_1 z^{\varepsilon_1} + \omega_2 z^{\varepsilon_2} + \dots + \omega_l z^{\varepsilon_l} + \dots, \quad (6.13)$$

$$g'(z) = -\frac{E+1}{z} + N \frac{f'(z)}{f(z)} = 0, \quad (6.14)$$

$$g''(z) = \frac{E+1}{z^2} + N \left(\frac{f''(z)}{f(z)} - \frac{f'(z)^2}{f(z)^2} \right), \quad (6.15)$$

$$\sum P = z^{-E-1} f(z)^N \frac{1}{\sqrt{\{2\pi g''(z)\}}}, \quad (6.16)$$

$$\log \sum P = -(E+1) \log z + N \log f(z) - \frac{1}{2} \log(2\pi g''(z)). \quad (6.17)$$

Даже последний член в последней формуле оказывается пренебрежимо малым, и мы могли бы опустить его на том основании, что он имеет лишь порядок $\log N$. Однако для осторожности мы все же удержим его на некоторое время.

Теперь мы получим из (5.3) средние числа заполнения

$$\bar{a}_l = \omega_l \frac{\partial \log \sum P}{\partial \omega_l} = \omega_l g'(z) \frac{\partial z}{\partial \omega_l} + \frac{\omega_l N z^{\varepsilon_l}}{f(z)} - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \omega_l} \log g''(z). \quad (6.18)$$

Первый член равен нулю в силу (6.14). (Нам следовало, конечно, принять во внимание неявную зависимость z от ω_l .) Рассматривая последний член, введем среднюю энергию

$$\frac{E}{N} = U, \quad (6.19)$$

которая не меняется при предельном переходе $N \rightarrow \infty$, $E \rightarrow \infty$. Тогда (6.15) принимает вид:

$$g''(z) = N \left(\frac{U}{z^2} + \frac{f''}{f} - \frac{f'^2}{f^2} \right). \quad (6.20)$$

Следовательно, последний член в (6.18) при предельном переходе является также постоянным, и мы получаем (полагая, согласно намеченному плану, все ω_l равными единице):

$$\bar{a}_l = N \frac{z^{\varepsilon_l}}{z^{\varepsilon_1} + z^{\varepsilon_2} + \dots + z^{\varepsilon_l}}. \quad (6.21)$$

Если учесть (6.19) и положить все ω равными 1, то уравнение (6.14), определяющее z , может быть написано следующим образом:

$$U = \frac{\varepsilon_1 z^{\varepsilon_1} + \varepsilon_2 z^{\varepsilon_2} + \dots + \varepsilon_l z^{\varepsilon_l} + \dots}{z^{\varepsilon_1} + z^{\varepsilon_2} + \dots + z^{\varepsilon_l} + \dots} \quad (6.22)$$

Если мы положим

$$\log z = -\mu, \quad (6.23)$$

то последние два уравнения будут тождественными копиями основного соотношения (2.6), исходя из которого мы начали построение термодинамической теории. Отличие состоит лишь в том, что средние значения \bar{a}_l заменены теперь наиболее вероятными значениями. Наша $f(z)$

играет роль статистической суммы, таким образом, мы можем теперь утверждать, что мы обосновали теорию новым, независимым способом. Посмотрим теперь, что дает (5.4) для флуктуаций. Используя (6.18), образуем

$$\overline{a_l^2} - (\bar{a}_l)^2 = \omega_l \frac{\partial}{\partial \omega_l} \left\{ \omega_l g'(z) \frac{\partial z}{\partial \omega_l} + \frac{\omega_l N z^{\varepsilon_l}}{f(z)} - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \omega_l} \log g''(z) \right\}.$$

Первый член не дает здесь ничего, так как $g'(z) = 0$. Уравнение (6.14) следует считать выполняющимся тождественно относительно ω_l . Последний член может быть опущен, так как, согласно (6.20), он имеет «нулевой порядок» относительно N , и члены, имеющие порядок N , окажутся преобладающими. Дифференцируя средний член, мы снова должны принять во внимание, что z зависит от ω_l (хотя, как правило, не очень сильно и, согласно (6.14) и (6.19), независящим от N образом). Мы получаем:

$$\overline{a_l^2} - (\bar{a}_l)^2 = \omega_l N \frac{z^{\varepsilon_l}}{f(z)} + \omega_l^2 N \left\{ \frac{\partial z}{\partial \omega_l} \left(-\frac{z^{\varepsilon_l} f'(z)}{f(z)^2} + \frac{\varepsilon_l z^{\varepsilon_l-1}}{f(z)} \right) - \frac{z^{2\varepsilon_l}}{f(z)^2} \right\}.$$

Полагая все ω равными единице и пользуясь (6.14), (6.19) и (6.21), без труда получаем:

$$\overline{a_l^2} - (\bar{a}_l)^2 = \bar{a}_l \left[1 + (\varepsilon_l - U) \frac{\partial \log z}{\partial \omega_l} - \frac{\bar{a}_l}{N} \right]. \quad (6.24)$$

Поскольку в квадратных скобках несомненно нет членов, имеющих порядок N , среднее квадратичное отклонение если и не является в точности «нормальным», то во всяком случае имеет «нормальный порядок», т. е. порядок \bar{a}_l . Таким образом, относительная флуктуация стремится к нулю, когда N и все \bar{a}_l стремятся к бесконечности. Распределение становится бесконечно острым. Средние значения, наиболее вероятные значения и вообще любые значения с неисчезающей вероятностью все становятся одними и теми же.

Можно, впрочем, дать среднему члену в (6.24) точную оценку. Это довольно поучительно, хотя и не имеет особенно важного значения. Этот член оказывается всегда отрицательным. Для этой цели представляется несколько более удобным перейти от величин z к величинам μ или T , пользуясь соотношением (6.23):

$$\log z = -\mu = -\frac{1}{kT}.$$

Тогда

$$\frac{\partial \log z}{\partial \omega_l} = -\frac{\partial \mu}{\partial \omega_l} \left(= \frac{1}{kT} \frac{\partial \log T}{\partial \omega_l} \right).$$

Эта зависимость μ от одного из ω_l вычисляется из (6.14), которое может быть переписано в виде:

$$U = \frac{\sum \varepsilon_l \omega_l e^{-\mu \varepsilon_l}}{\sum \omega_l e^{-\mu \varepsilon_l}}.$$

При этом подразумевается, что $U = \text{const}$. Следовательно,

$$d \log U = \frac{ds_1}{s_1} - \frac{ds_0}{s_0} = 0,$$

где мы полагаем для краткости,

$$s_k = \sum \varepsilon_l^k \omega_l e^{-\mu \varepsilon_l}.$$

Далее, варьируя только μ и одну из величин ω_l :

$$ds_1 = \varepsilon_l e^{-\mu \varepsilon_l} d\omega_l - s_2 d\mu, \quad ds_0 = e^{-\mu \varepsilon_l} d\omega_l - s_1 d\mu.$$

Тогда

$$\frac{\varepsilon_l e^{-\mu \varepsilon_l} d\omega_l - s_2 d\mu}{s_1} - \frac{e^{-\mu \varepsilon_l} d\omega_l - s_1 d\mu}{s_0} = 0.$$

Отсюда мы легко получаем:

$$\frac{\partial \mu}{\partial \omega_l} = \frac{\left(\varepsilon_l - \frac{s_1}{s_0} \right) e^{-\mu \varepsilon_l}}{\left(\frac{s_2}{s_0} - \frac{s_1^2}{s_0^2} \right) s_0}.$$

Принимая во внимание смысл входящих сюда величин, можно написать¹:

$$\frac{\partial \mu}{\partial \omega_l} = \frac{\varepsilon_l - U}{\widetilde{(\varepsilon_l - U)^2}} \frac{\bar{a}_l}{N}.$$

¹ Волнистая черта указывает на усреднение по членам ансамбля: об этом уже говорилось в конце предыдущей главы.

Таким образом из (6.24) получаем:

$$\overline{a_l^2} - (\bar{a}_l)^2 = \bar{a}_l \left[1 - \frac{(\varepsilon_l - U)^2}{\widetilde{(\varepsilon_l - U)}^2} \frac{\bar{a}_l}{N} - \frac{a_l}{N} \right].$$

Будем называть дисперсию нормальной, если средний член равен нулю. Это имеет место для уровней, достигающих средней энергии ($\varepsilon_l - U$). Во всех прочих случаях дисперсия является, субнормальной¹.

Одной из привлекательных сторон статистической термодинамики является то, что величины и функции, введенные первоначально как чисто математические понятия, почти неизменно приобретают фундаментальный физический смысл. Примером этого являются множитель Лагранжа μ , максимум z , статистическая сумма (или функция распределения). Каков же смысл $\sum P$? Мы установим его, рассмотрев выражение (6.17). Откинем последний член этого выражения как малый, используем обозначения (6.19) и (6.23) и, вспомнив, что $\mu = \frac{1}{kT}$, получим

$$\frac{1}{N} \log \sum P = \frac{U}{kT} + \log f(z) = \frac{U}{kT} + \frac{1}{k} \left(S - \frac{U}{T} \right) = \frac{1}{k} S.$$

Тогда

$$\frac{k}{N} \log \sum P = S \quad (6.25)$$

будет энтропией отдельной системы. Этот результат уже сам по себе достаточно интересен, однако он оказывается еще более заслуживающим внимания, если вернуться на некоторое время ко второй главе и вычислить логарифм максимума P (мы могли сделать это там же, но не воспользовались этой возможностью). Из (2.2) и формулы Стирлинга имеем:

$$\log P = N(\log N - 1) - \sum_l a_l (\log a_l - 1) = N \log N - \sum_l a_l \log a_l.$$

Пользуясь величинами a_l , соответствующими «максимуму», —

$$a_l = N \frac{e^{-\mu\varepsilon_l}}{\sum_l e^{-\mu\varepsilon_l}}$$

¹Напомним случай отдельного осциллятора Ферми, где флуктуации \bar{a}_l оказались в точности равными нулю.

и логарифмируя их:

$$\log a_l = \log N - \mu \varepsilon_l - \log \sum_l e^{-\mu \varepsilon_l},$$

получим

$$\begin{aligned} \log P_{\max} &= N \log N - \sum_l a_l \log N + \mu \sum_l a_l \varepsilon_l + \sum_l a_l \log \sum_l e^{-\mu \varepsilon_l} = \\ &= \mu E + N \log \sum_l e^{-\mu \varepsilon_l} \end{aligned}$$

и, далее,

$$\log P_{\max} = \frac{E}{kT} + N \frac{1}{k} \left(S - \frac{U}{T} \right).$$

Умножая на $\frac{k}{N}$ и вспоминая, что $\frac{E}{N} = U$, получим:

$$\frac{k}{N} \log P_{\max} = \frac{U}{T} + S - \frac{U}{T} = S. \quad (6.26)$$

Сравнивая это с (6.25), видим, что энтропия может быть вычислена с равным успехом либо как $\log \sum P$, либо как $\log P_{\max}$. Дело в том, что хотя число тех P , которые сравнимы с P_{\max} , и очень велико, оно, тем не менее, исчезающе мало по сравнению с величиной самого P_{\max} . Следовательно, разница логарифмов исчезающе мала. На это обстоятельство указал Г. А. Лорентц в своем знаменитом мемуаре «Нечувствительность термодинамических функций».

Существуют и другие статистические аналогии энтропии, не имеющие, однако, столь общей применимости. Понятие энтропии, выведенное из статистической суммы, приложимо к любой системе как большой, так и малой, как к отдельному осциллятору, так и к газу, твердому телу или гетерофазной системе.

Один из аналогов, на котором следует остановиться (указанный В. Гиббсом), предполагает, что система, будучи помещена в тепловой резервуар, обнаруживает лишь малые флуктуации энергии, что, как мы знаем, свойственно любой большой системе. Заняты лишь уровни, весьма близкие к средней энергии U . Но что же показывает статистическая сумма

$$e^{-\mu \varepsilon_1} + e^{-\mu \varepsilon_2} + \dots + e^{-\mu \varepsilon_l} + \dots ?$$

Поскольку ε расположены в арифметическом порядке, экспоненты непрерывно убывают. А ведь они являются мерой частоты заполнения!

На первый взгляд кажется удивительным — как может возникнуть острый максимум, да и почему он вообще возникает?

Объяснение этого кроется в характере увеличения ε_l , при увеличении l , а именно — в том, что по мере передвижения по ряду это увеличение становится все более и более медленным, притом с чудовищно возрастающим замедлением. Другими словами, число уровней, приходящихся на единичное приращение ε_l , т. е. плотность уровней колоссально возрастает. Максимум возникает в результате компромисса между возрастающей плотностью уровней и убыванием экспонент.

Обсудим результат с этой точки зрения. Мы можем рассматривать ε_l как функцию индекса l , т. е. как $\varepsilon(l)$, и, следовательно, также и l как функцию ε , $l(\varepsilon)$, выражющую число уровней, достигших предела ε . Рассмотрим теперь

$$l(U),$$

где U — средняя энергия (отклонения от которой очень малы). Тогда

$$k \log l(U)$$

является энтропией.

Нетрудно разобраться в том, что это значит; однако приведем сначала еще одно определение энтропии. Выберем какое-нибудь подходящее малое приращение $\Delta\varepsilon$ и соберем вместе все уровни, лежащие внутри этого приращения, обозначив их число через Δl . Тогда статистическая сумма может быть написана в виде:

$$\sum e^{-\mu\varepsilon} \Delta l,$$

где ε — значение энергии внутри интервала Δl . Мы можем также написать

$$\sum e^{-\mu\varepsilon} \frac{\Delta l}{\Delta\varepsilon} \Delta\varepsilon.$$

Область максимального заполнения, т. е. область, в которой $\varepsilon \sim U$, определяется максимумом подынтегральной функции или, если угодно, ее логарифма

$$-\varepsilon\mu + \log \frac{\Delta l}{\Delta\varepsilon}.$$

Итак,

$$-\mu + \left(\frac{d}{d\varepsilon} \log \frac{\Delta l}{\Delta \varepsilon} \right)_{\varepsilon=U} = 0, \quad \frac{1}{T} = \left(k \frac{d}{d\varepsilon} \log \frac{\Delta l}{\Delta \varepsilon} \right)_{\varepsilon=U},$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{dk \log \frac{\Delta l}{\Delta \varepsilon}}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon=U}.$$

Отсюда, разумеется, следует, что

$$S = \left(k \log \frac{\Delta l}{\Delta \varepsilon} \right)_{\varepsilon=U}$$

играет роль энтропии.

Причина, по которой мы можем брать саму функцию $l(U)$ вместо

$$\frac{\Delta l}{\Delta \varepsilon} \quad \text{или} \quad \frac{dl(U)}{dU},$$

заключается в том, что $l(U)$ практически возрастает всегда как чрезвычайно высокая степень U :

$$l(U) = CU^n, \quad \frac{dl}{dU} = nCU^{n-1}, \quad \log l = \log C + n \log U,$$

$$\log \frac{dl}{dU} = \log(nC) + (n-1) \log U.$$

Как видно, практически разницы нет никакой.

Мне хотелось бы указать путь к интуитивному пониманию причин экспоренциальной зависимости частоты заполнения от ε в условиях теплового резервуара.

Пусть $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_l$ и т. д. суть энергетические уровни системы, а b_1, b_2, \dots, b_k и т. д. — уровни теплового резервуара. Тогда полная энергия (E) (сумма энергии системы и энергии резервуара) будет постоянной, а уровни объединенного целого (т. е. системы и резервуара) будут равны $\varepsilon_l + b_k$.

Поскольку полная энергия постоянна, обмен происходит только между вырожденными уровнями, т. е. в случае

$$\varepsilon_l + b_k = (\text{почти}) \text{const} = E$$

(«почти» — ввиду наличия энергии связи!). Все эти уровни $\varepsilon_l + b_k$ для всех комбинаций (l, k) имеют, конечно, равную частоту заполнения, что попросту означает равную априорную вероятность для любого отдельного уровня. Причина уменьшения частоты заполнения для более высоких ε_l заключается в том, что число уровней теплового резервуара, обозначаемых через

$$b_k = E - \varepsilon_l,$$

экспоненциально убывает с уменьшением $E - \varepsilon_l$, т. е. с уменьшением энергии, приходящейся на долю теплового резервуара. Это становится совершенно ясным в случае, когда число уровней резервуара равно, например,

$$C(E - \varepsilon_l)^n = CE^n \left(1 - \frac{\varepsilon_l}{E}\right)^n \approx CE^n e^{-\frac{n\varepsilon_l}{E}} \quad (n \text{ — очень велико}).$$

Этот вывод не претендует на строгость (строгий вывод был дан ранее), однако он поясняет суть дела: чем большая часть общей энергии (E) приходится на долю самой системы (ε_l), тем меньше ($E - \varepsilon_l$) приходится на долю теплового резервуара. А это экспоненциальным образом уменьшает число используемых уровней теплового резервуара (даже в случае бесконечного теплового резервуара или, вернее, именно в этом случае). Характеризующий это уменьшение экспоненциальный множитель является не чем иным, как уже знакомым нам соответствующим членом статистической суммы, другими словами, относительной вероятностью нахождения нашей системы в состоянии ε_l условиях теплового резервуара.

ГЛАВА 7

Проблема n частиц

Итак, начиная с этого момента мы можем (рассматривая гиббсовский ансамбль, $N \rightarrow \infty$) не проводить различия между методом наиболее вероятных значений и методом средних значений, ибо они привели к совершенно одинаковому результату. Более того, поскольку результат, будучи найден, может быть применен самым общим образом к любой системе, можно вообще не прибегать ни к одному из этих методов! Оглядываясь назад, мы убеждаемся в том, что можно было бы вовсе откинуть первый метод, который, так сказать, узаконивается лишь вторым методом. Единственной причиной, по которой я не отбросил первый метод, является то, что математическая его сторона, заключающаяся в сущности в двух-трех строках, несравненно более доступна обозрению; это обстоятельство играет немаловажную роль в области, представляющей столь большие трудности для понимания. Однако, несмотря на только что данное мной обещание не возвращаться к этим двум методам, все же математическая идея Дарвина–Фаулера,правляющаяся с трудностью, вносимой добавочным условием, путем образования вычета, является столь изумительной находкой, что мы воспользуемся ею вновь, на этот раз для того, чтобы оценить статистическую сумму в тех случаях, когда другие методы не позволяют преодолеть возникающие трудности. Тем не менее, я прошу читателя не смешивать эти две вещи; с общим доказательством мы уже покончили. Когда мы будем пользоваться в дальнейшем интегрированием в комплексной плоскости, то будем делать это не для того, чтобы привести пример применения общего метода, а лишь для того, чтобы воспользоваться сходным математическим приемом для оценки некоторых статистических сумм. Это обстоятельство необходимо подчеркнуть, ибо когда, после изложения общего метода, начинают многократно пользоваться тем же математическим приемом, разбирая частные примеры, то почти всегда создается впечатление, что дело идет о приложении общего метода к частному случаю!

Перейдем теперь к проблеме n частиц (простейший случай — идеальный газ).

Согласно современным воззрениям, газ не может рассматриваться как состоящий из n тождественных, слабо взаимодействующих систем, поскольку энергетические уровни газа не являются суммами энергетических уровней n его составляющих, взятых во всех комбинациях. Численно они, разумеется, равны им¹. Однако любые два уровня в газе, отличающиеся только тем, что два (или более) из n тождественных атомов или молекул поменялись местами, должны рассматриваться как один и тот же уровень газа. Краткое размышление подскажет, что это приводит к совершенно отличной статистической сумме газа как целого.

Лежащая в основе этого физическая идея заключается в том, что частицы суть кванты энергии, лишенные индивидуальности; первым «квантовым физиком» был не Макс Планк, а Демокрит из Абдеры! Отложим несколько обсуждение физического смысла этой совершенно новой точки зрения и тех экспериментальных фактов, которые вынудили нас принять ее. Займемся сначала построением с помощью нашей общей теории новой термодинамики системы n частиц. Если обозначить через

$$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots,$$

уровни одной частицы, то определенный уровень (а не класс уровней!) ε_l , системы n частиц (мы будем называть ее, для краткости, газом) задается числами

$$n_1, n_2, n_3, \dots, n_s, \dots$$

частиц, находящихся, соответственно, на уровнях $\alpha_1, \alpha_2, \dots$, и этот уровень ε_l , равен

$$\varepsilon_l = n_1\alpha_1 + n_2\alpha_2 + \dots + n_s\alpha_s + \dots = \sum n_s\alpha_s.$$

(Не следует путать эту схему со схемой, приведенной ранее для величин α_l и ε_l , — между ними существует лишь формальное сходство.)

Следовательно, статистическая сумма равна ($\mu = \frac{1}{kT}$):

$$Z = \sum_{\{n_s\}} e^{-\mu \sum n_s \alpha_s}. \quad (7.1)$$

¹В случае отсутствия взаимодействия между частицами. Мы рассматриваем здесь только этот случай.

Знак $\sum_{\{n_s\}}$ означает, что суммирование ведется по всем допустимым совокупностям чисел n_s . Это выражение охватывает ряд различных физических случаев: теорию обычных бозе-Эйнштейновских газов и тем самым теорию так называемой химической постоянной, а также теорию ферми-дираковского газа, важнейшим приложением которой является электронная теория металлов. Вычислим величину Z для всех этих случаев. Из $\log Z$ получим искомую термодинамику. Другой интересующей нас величиной является среднее значение n_s . Заметим для дальнейшего, что оно всегда равно

$$\bar{n}_s = -\frac{1}{\mu} \frac{\partial \log Z}{\partial \alpha_s}, \quad (7.2)$$

в чем можно убедиться с первого взгляда. Следует, однако, иметь в виду, что если система конечна, то флуктуациями этих n_s пренебрегать полностью нельзя. Этот случай совершенно отличен от случая флуктуации величин a_l в виртуальном ансамбле.

При вычислении Z возможны следующие различные случаи:

- 1) n_s могут принимать следующие значения:
 - a) $n_s = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ (газ Бозе-Эйнштейна),
 - b) $n_s = 0, 1$ (газ Ферми-Дираха, запрет Паули).
- 2) Условие постоянства общего числа частиц

$$\sum_s n_s = n \quad (7.3)$$

может выполняться или не выполняться. Известен, впрочем, лишь один случай, когда это условие не выполняется, — это случай Бозе-Эйнштейна, т. е. случай излучения абсолютно черного тела (фотоны). Разумеется, этот случай наиболее прост.

Положим

$$z_s = e^{-\mu \alpha_s}, \quad (7.4)$$

что справедливо для всякого случая. Тогда

$$Z = \sum_{\{n_s\}} z_1^{n_1} z_2^{n_2} \dots z_s^{n_s} \dots \quad (7.5)$$

должно суммироваться по всем допустимым совокупностям чисел n_s .

Принимая во внимание сначала лишь ограничения случая 1, а) или, соответственно, случая 1, б), легко получим

$$\begin{aligned} 1) \quad a) \quad Z &= \prod_s \frac{1}{1 - z_s} \quad (\text{Бозе--Эйнштейн}), \\ b) \quad Z &= \prod_s (1 + z_s) \quad (\text{Ферми--Дирак}). \end{aligned}$$

Удобно объединить эти формулы следующим образом:

$$Z = \prod_s (1 \mp z_s)^{\mp 1}. \quad (7.6)$$

В этой формуле следует брать либо оба верхних знака, либо оба нижних; верхний знак относится к случаю Бозе--Эйнштейна.

До сих пор мы не обращали внимания на (7.3). Как я уже указывал, это допустимо только в одном частном случае (тепловое излучение; верхний знак). Можно было бы рассмотреть в первую очередь этот простейший случай. Это кажется заманчивым, однако изложение при этом удлинилось бы.

Если наложить условие (7.3), то результат (7.6) оказывается еще не окончательным, так как исходное выражение (7.5) показывает, что мы должны выбрать из (7.6) только однородные члены с показателем однородности n во всех z_s . Это осуществляется удобнее всего методом теории вычетов. Положим

$$f(\zeta) = \prod_s (1 \mp \zeta z_s)^{\mp 1}. \quad (7.7)$$

Тогда точное значение Z выражается совершенно строго следующим интегралом:

$$Z = \frac{1}{2\pi i} \oint \zeta^{-n-1} f(\zeta) d\zeta, \quad (7.8)$$

где контур интегрирования расположен вокруг начала координат в комплексной плоскости ζ и проведен так, что внутрь него попадает лишь одна сингулярность подынтегрального выражения в точке $\zeta = 0$.

Не представляет особого труда показать, что в обоих случаях подынтегральное выражение имеет при $\zeta = 0$ большое положительное значение, а его логарифмическая производная — большое отрицательное значение, которое по мере продвижения вдоль действительной положительной оси непрерывно возрастает, становясь, в конце концов,

положительным. Следовательно, подынтегральная функция имеет на этом пути один и только один минимум, что позволяет попытаться применить метод наиболее крутого спуска.

Полагая на действительной положительной оси

$$\zeta^{-n-1} f(\zeta) = e^{g(\zeta)}, \quad (7.9)$$

получаем следующие два выражения:

$$g'(\zeta) = -\frac{n+1}{\zeta} + \frac{f'(\zeta)}{f(\zeta)} = 0, \quad (7.10)$$

$$g''(\zeta) = \frac{n+1}{\zeta^2} + \frac{f''(\zeta)}{f(\zeta)} - \frac{f'(\zeta)^2}{f(\zeta)^2}, \quad (7.11)$$

первое из которых определяет действительный положительный корень ζ , (мы опускаем индекс 0), а второе дает величину $g''(\zeta)$ в этой точке. Тогда мы имеем

$$Z = \zeta^{-n-1} f(\zeta) \frac{1}{\sqrt{\{2\pi g''(\zeta)\}}}, \quad (7.12)$$

$$\log Z = -(n+1) \log \zeta + \log f(\zeta) - \frac{1}{2} \log(2\pi g''(\zeta)). \quad (7.13)$$

Остается доказать, что $g''(\zeta)$ весьма велико также и в этом случае.

Хотя в настоящем случае строгий переход к пределу $n \rightarrow \infty$ осуществить нельзя, мы можем совершить его виртуально. Заменим прежде всего в (7.10) $n+1$ на n и получим с помощью (7.7) и (7.9),

$$n = \sum \frac{1}{\frac{1}{\zeta} e^{\mu \alpha_s} \mp 1} \quad \left(\mu = \frac{1}{kT} \right). \quad (7.14)$$

В дальнейшем мы заменим эту сумму интегралом, который окажется пропорциональным объему V вследствие того, что для достаточно больших n число уровней α_s , расположенных между какими-либо близкими значениями энергии, пропорционально V . Следовательно, характеристический корень ζ зависит только от объемной плотности частиц $\frac{n}{V}$. Это не является строго справедливым для конечного n , но мы претендуем лишь на то, чтобы исследовать предельный характер поведения

достаточно больших «газовых тел». Если ζ фиксировано указанным образом, то (7.11) показывает, что $g''(\zeta)$ действительно сколь угодно велико при неограниченно большом n . Это оправдывает, следовательно, не только тот способ, каким были получены выражения (7.12) и (7.13), но также и отбрасывание последнего члена в (7.13), поскольку он имеет лишь порядок $\log n$; таким образом

$$\log Z = -n \log \zeta + \log f(\zeta) = -n \log \zeta \mp \sum_s \log(1 \mp \zeta e^{-\mu \alpha_s}). \quad (7.15)$$

(Если бы мы отказались от виртуального перехода к пределу $n \rightarrow \infty$), то это вовлекло бы нас в рассмотрение не интересующих нас в настоящий момент газовых тел, имеющих столь малую величину, что их термодинамическое поведение зависит от их размеров и формы. Экспериментатор назвал бы наблюдаемые при этом своеобразные явления «поверхностными».) Параметр ζ в (7.15) определяется выражением (7.10), которое удобнее исследовать в форме (7.14). С другой стороны, убеждаемся, что мы поступили целесообразно с точки зрения экономии времени, не рассматривая отдельно случай, когда общее число частиц не задается заранее, а когда ему позволяют установиться самому по себе. В этом случае Z получалось прямо из (7.6) с помощью (7.4). Легко видеть, что этот случай формально охватывается только что полученной формулой для $\log Z$, а именно — (7.15), в которой достаточно положить $\zeta = 1$ [вместо того, чтобы определить ее, как прежде, посредством (7.14)]. Это не делает, однако, полностью бесполезным последнее уравнение; оно дает нам число n наличных частиц, которое может изменяться.]

Частная производная от (7.15) по ζ исчезает согласно (7.10). Следовательно [хотя ζ , как показывает (7.10), зависит от α_s], из (7.2) имеем:

$$n_s = -\frac{1}{\mu} \frac{\partial \log Z}{\partial \alpha_s} = \frac{1}{\frac{1}{\zeta} e^{\mu \alpha_s} \mp 1}. \quad (7.16)$$

Это выражение раскрывает смысл уравнения (7.14).

Согласно последнему уравнению, средняя энергия нашего газового тела, очевидно, равна:

$$U = \sum_s \frac{\alpha_s}{\frac{1}{\zeta} e^{\mu \alpha_s} \mp 1}. \quad (7.17)$$

Читатель может сам убедиться в том, что этот результат может быть также получен из (7.15) с помощью общего соотношения:

$$U = T^2 \frac{\partial \Psi}{\partial T} = kT^2 \frac{\partial \log Z}{\partial T}. \quad (7.18)$$

Если не считать одного любопытного исключения (случай бозе-эйнштейновской конденсации, который мы подробно рассмотрим в дальнейшем), суммы в выражениях (7.14), (7.15) и (7.17) и им подобные могут быть заменены интегралами. При этом мы можем не беспокоиться о точных значениях уровней α_s ; нас интересует лишь их плотность на единицу приращения энергии.

Ограничимся случаем, когда α_s представляет собой лишь трансляционную энергию. (При низких температурах, когда «новая» статистика дает результаты, отличные от «старой», все газы становятся «одноатомными», так как колебания и молекулярные вращения полностью «замерзают», и их можно не учитывать.)

Число состояний (отдельной частицы), присущих «физически бесконечно-малому» элементу фазового пространства, равно

$$\frac{dxdydz dp_x dp_y dp_z}{h^3}.$$

Интегрируя первые три переменные по объему V и, кроме того, интегрируя по всем телесным углам (4π) импульса, получим

$$\frac{4\pi V}{h^3} p^4 dp, \quad (7.19)$$

где p — абсолютное значение импульса. Если частицы обладают спином, это число должно быть, кроме того, помножено на небольшое целое число, 2 или 3, соответственно различным возможным направлениям спина [2 — для спина $\frac{1}{2}$, а при отсутствии массы покоя также и для спина 1 (фотон); 3 — для спина 1 при наличии массы покоя (мезон)].

Выражение (7.19) является распределением состояний отдельной частицы по оси импульсов p . Нам же для оценки наших сумм необходимо знать распределение по оси энергий α . Общее соотношение между α и p для свободной частицы, очевидно, имеет вид:

$$\alpha = c\sqrt{m^2c^2 + p^2}. \quad (7.20)$$

Это выражение распространяется на все случаи. Наличие квадратного корня делает его, однако, неудобным. Это неудобство, впрочем, не является существенным, поскольку практически приходится иметь дело лишь с двумя предельными случаями:

1) $m = 0$ (фотоны),

2) $p \ll mc$ для всех занятых уровней. (Это имеет место для всех частиц, кроме фотонов, при практически встречающихся температурах.)

В первом случае имеем

$$\alpha = cp \quad (\text{фотоны.}) \quad (7.21)$$

Во втором случае с превосходным приближением получим:

$$\alpha = mc^2 + \frac{p^2}{2m}. \quad (7.22)$$

Энергия покоя mc^2 может быть опущена, поскольку она постоянна, а нулевая энергия нас не интересует.

Величина (7.19) может быть получена совершенно сходным образом из волновой механики. Согласно асимптотической формуле, данной Г. Вейлем, для любого волнового движения, происходящего в объеме V , определяемом любыми граничными условиями, число собственных колебаний с длиной волны $> \lambda$ будет равно выражению:

$$\frac{4\pi}{3} \frac{V}{\lambda^3}. \quad (7.23)$$

Эта величина должна быть умножена на небольшое целое число, 1, 2 или 3, в зависимости от того, каковы тензорные свойства волн, определяемые различными состояниями поляризации плоской волны. Термин «асимптотическая» означает, что формула становится точной в пределе $\frac{V}{\lambda^3} \rightarrow \infty$. С помощью данного де Бройлем универсального соотношения между импульсом и длиной волны

$$p = \frac{\hbar}{\lambda}$$

из (7.23) получаем

$$\frac{4\pi}{3} \frac{V}{\hbar^3} p^3,$$

что дает для числа состояний между p и $p + dp$ выражение (7.19).

Итак, мы можем рассматривать (7.19), во-первых, как выражение, дающее число квантовых состояний частицы, и, во-вторых, как выражение, дающее число волново-механических собственных колебаний внутри ящика. Эти два эквивалентных способа интересуют нас здесь по следующей причине: вторая из этих точек зрения позволяет нам трактовать « n_s частиц, находящихся в состоянии α_s » как собственное колебание (или осциллятор полого пространства, если пользоваться принятым термином) на своем n_s -м квантовом уровне. (Эта точка зрения соответствует так называемому вторичному квантованию или квантованию поля.) n_s становится квантовым числом, и наше утверждение о том, что система квантовых чисел

$$n_1, n_2, n_3, \dots, n_s,$$

определяет одно-единственное состояние газа, а не класс из

$$\frac{n!}{n_1! n_2! \dots n_s! \dots}$$

состояний, перестает казаться нововведением, укладываясь в обычные представления о квантовых состояниях и их статистическом весе (одинаковом для любых двух состояний).

Часто употребляемый термин «новая статистика» возник именно в связи с первой точкой зрения, основанной на представлении о частицах. Этому же соответствует и то обстоятельство, что идея новой статистики не возникла первоначально в связи с тепловым излучением, так как в этом случае волновая точка зрения была исторической, классической, — никто и не думал вначале о чем-либо ином. Волновая картина считалась (и исторически действительно была) классическим описанием явлений. Квантование волн выступило, таким образом, в роли «первичного» квантования, и никто и не помышлял о чем-либо вроде «вторичного» квантования.

Только после того, как идея фотонов стала достаточно обоснованной, Бозе (около 1924 г.) указал, что наряду со статистикой «осцилляторов полого пространства» можно говорить о статистике фотонов. Эта другая статистика и есть статистика Бозе. Вскоре после этого Эйнштейн сделал то же для частиц идеального газа. Поэтому я и указал, что можно также и в этом случае говорить об обычной статистике, примененной к волново-механическим собственным колебаниям, соответствующим движению частиц газа.

В связи с волновой точкой зрения в обоих случаях или, по крайней мере, во всех «случаях Бозе» возникает еще один интересный вопрос. Поскольку в случае Бозе мы, очевидно, встречаемся с простым осциллятором планковского типа, для которого n_s служит квантовым числом, мы вправе спросить, не следует ли нам выбрать для n_s не целые, а полуунечетные значения

$$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots n + \frac{1}{2}, \dots$$

Вопрос этот, по моему мнению, следует признать открытым. По аналогии с предыдущим было бы весьма желательно остановить выбор на полуунечетных числах, так как нулевая энергия планковского осциллятора $\frac{1}{2}\hbar\nu$ не только вытекает из непосредственного исследования кристаллических решеток, но связана настолько тесно с соотношением неопределенностей Гейзенберга, что было бы крайне нежелательно расстаться с ней. С другой стороны, приняв ее безоговорочно, мы попадаем в затруднительное положение, в особенности при рассмотрении изменений объема (например, при рассмотрении адиабатического сжатия заданного объема черного излучения), так как в этом процессе приращения (бесконечной) нулевой энергии оказываются бесконечно большими! Поэтому мы не приписываем нулевой энергии значение $\frac{1}{2}\hbar\nu$ и продолжаем считать n_s целыми, начиная с нуля.

После этого отступления вернемся к нашей проблеме. Мы не будем рассматривать случай фотонов, он слишком хорошо известен, и читатель легко может познакомиться с ним сам. Поэтому мы воспользуемся выражением (7.22) [совместно с (7.19)], опуская в нем несущественную постоянную mc^2 . Это дает $\frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp$ состояний отдельной частицы с импульсом, лежащим между p и $p + dp$. $\alpha = \frac{p^2}{2m}$ — кинетическая энергия отдельной частицы.

Используя эти выражения, превращаем суммы (7.14), (7.15) и (7.16) в интегралы; при этом сразу же вводим повсюду безразмерную переменную интегрирования

$$x = p \sqrt{\frac{\mu}{2m}} = \frac{p}{\sqrt{2mkT}},$$

так что интегралы сводятся к функции одного параметра ζ . При этом

получаем

$$n = \frac{4\pi V}{h^3} (2mkT)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{\frac{1}{\zeta} e^{x^2} \mp 1}, \quad (7.24)$$

$$\Psi = k \log Z = -nk \log \zeta \mp \frac{4\pi V k}{h^3} (2mkT)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \log(1 \mp \zeta e^{-x^2}) x^2 dx, \quad (7.25)$$

$$u = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}} \int_0^\infty \frac{x^4 dx}{\frac{1}{\zeta} e^{x^2} \mp 1}. \quad (7.26)$$

Сразу же видно, что первое из этих уравнений (определенное ζ как функцию $(\frac{V}{n})T^{\frac{3}{2}}$) выражает тот факт, что частная производная от Ψ по ζ исчезает.

Заметим, что с помощью интегрирования по частям интеграла, содержащего логарифм, для Ψ может быть получено следующее выражение:

$$\Psi = k \log Z = -nk \log \zeta + \frac{8\pi V k}{3h^3} (2mkT)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{x^4 dx}{\frac{1}{\zeta} e^{x^2} \mp 1}. \quad (7.27)$$

Отсюда (используя замечание относительно $\frac{\partial \Psi}{\partial \zeta} = 0$) легко доказать справедливость (7.26), если образовать

$$U = T^2 \frac{\partial \Psi}{\partial T}. \quad (7.28)$$

Столь же просто может быть вычислено и давление

$$p = T^2 \frac{\partial \Psi}{\partial V}. \quad (7.29)$$

Из (7.24) и (7.25) сразу видим, что ζ , а следовательно, и Ψ являются лишь функциями от $VT^{\frac{3}{2}}$ (при постоянном n). Отсюда и из предыдущих двух уравнений без труда заключаем, что

$$pV = \frac{2}{3}U \quad (7.30)$$

имеет место в обоих случаях, а также, между прочим, и в классической теории идеального одноатомного газа (для теплового излучения $pV = \frac{1}{3}U$; это означает, что p относительно очень велико, так как в случае теплового излучения U представляет собой полную энергию, а в случае газа — только кинетическую). Из (7.27) вытекает еще одно общее соотношение:

$$\Psi = -nk \log \zeta + \frac{pV}{T},$$

а так как это эквивалентно

$$S - \frac{U}{T},$$

то

$$nkT \log \zeta = U - TS + pV;$$

другими словами, $nkT \log \zeta$ является термодинамическим потенциалом. (Еще один пример вспомогательной математической величины, приобретающей физический смысл! В то же самое время это подтверждает то обстоятельство, что наши рассуждения не являются простым применением физического метода Дарвина и Фаулера, так как в последнем $\log z$ был равен $-\frac{1}{kT}$.)

ГЛАВА 8

Оценка формул. Предельные случаи

Чтобы определить истинное поведение вырожденного газа, необходимо дать численную оценку двум определенным интегралам при различных значениях ζ . Укажем общий план этой процедуры.

Прежде всего из (7.24),

$$1 = \frac{4\pi(2mk)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{V}{n} T^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{\frac{1}{\zeta} e^{x^2} \mp 1}, \quad (8.1)$$

получаем функциональную зависимость между

$$\frac{V}{n} T^{\frac{3}{2}} \quad \text{и} \quad \zeta. \quad (8.2)$$

Далее, из (7.26) и (7.30) получаем:

$$\frac{2}{3} \frac{U}{nkT} = \frac{pV}{nkT} = \frac{2}{3} \frac{4\pi(2mk)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{V}{n} T^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{x^4 dx}{\frac{1}{\zeta} e^{x^2} \mp 1}. \quad (8.3)$$

Выражение в правой части дает нам отклонение от обычных законов газов, ибо в случае последних оно равно единице. Действительно, если разделить почленно (8.3) на (8.1),

$$\frac{2}{3} \frac{U}{nkT} = \frac{pV}{nkT} = \frac{2}{3} \frac{\int_0^\infty \frac{x^4 dx}{\frac{1}{\zeta} e^{x^2} \mp 1}}{\int_0^\infty \frac{x^2 dx}{\frac{1}{\zeta} e^{x^2} \mp 1}}. \quad (8.4)$$

При очень малом ζ получаем для отношения двух интегралов:

$$\frac{\int_0^\infty e^{-x^2} x^4 dx}{\int_0^\infty e^{-x^2} x^2 dx} = \frac{3}{2} \quad (8.5)$$

Итак, при очень малом ζ приходим (в обоих случаях) к классическому поведению (ζ также носит название параметра вырождения). Оба интеграла при этом очень малы, а это, согласно (8.1), означает, что

$$\frac{V}{n} T^{\frac{3}{2}} \text{ очень велико.}$$

Это значит: высокие температуры, низкие плотности. Полученный результат способен в одно и то же время удовлетворить, разочаровать и удивить.

Удовлетворяет потому, что при высоких температурах и низких плотностях мы должны прийти к классическому поведению (по крайней мере, в случае Бозе) для того, чтобы не вступить в противоречие со старыми, прочно установленными экспериментальными фактами.

Разочаровывает, ибо для получения заметных отклонений необходимы столь высокие плотности и столь низкие температуры, что вандер-ваальсовы поправки сливаются с возможными эффектами вырождения, причем перспективы возможности разделения обоих эффектов весьма сомнительны.

Удивительным является то, что «новая статистика», заменяющая единицей множитель

$$\frac{n!}{n_1! n_2! \dots n_s! \dots}$$

(который в «старой статистике» очень велик, и это ее характерная черта), приводит к тому же результату, что и старая (этого еще можно было, пожалуй, ожидать при $T \rightarrow 0$, когда множитель в старой теории приближается к единице).

Разрешение этого парадокса заключается в том, что этот множитель, если вычислять его, применяя классическую статистику к квантовым уровням отдельных частиц, равен не единице, а $n!$. В этом еще «нет беды», поскольку он постоянен (в чем заключается «беда» мы вскоре увидим). Другими словами, при высоких температурах и низких

плотностях квантовые ячейки столь многочисленны, что в среднем, даже в «наиболее населенных» областях, лишь $\frac{1}{10\,000}$ или $\frac{1}{100\,000}$ их числа оказывается занятой. Числа n_s равны либо нулю (большинство из них), либо единице, либо, в очень редких случаях, двум. В этом и заключается причина того, почему, независимо от того, исключается ли последняя возможность вовсе (Ферми–Дирак), или же ей приписывается значительный статистический вес (Бозе–Эйнштейн), ею все равно можно пренебречь. Вышеприведенное утверждение относительно чисел заполнения подкрепляется следующими рассуждениями. Напомним выражение для среднего числа заполнения n_s (7.16):

$$\overline{n_s} = \frac{1}{\frac{1}{\zeta} e^{\mu\alpha_s} \mp 1}. \quad (8.6)$$

Поскольку $e^{\mu\alpha_s} > 1$, то для $\zeta \ll 1$ мы можем опустить ∓ 1 и получить

$$\overline{n_s} = \zeta e^{-\mu\alpha_s} \leq \zeta,$$

откуда сразу можно видеть, что $\overline{n_s} \ll 1$ при $\zeta \ll 1$, что доказывает наше утверждение. Более того, поскольку в «действительно наиболее населенной» области, определяемой условием $\mu\alpha_s = \frac{\alpha_s}{kT} \approx 1$, экспонента имеет все еще порядок единицы (но не меньше), мы можем утверждать, что

$$\overline{n_s} \approx \zeta \quad (8.7)$$

дает правильный порядок величины также и во всей интересующей нас области. Проверим теперь, насколько эта величина мала в действительности. (Выше я утверждал, что она составляет около $\frac{1}{10\,000}$ или $\frac{1}{100\,000}$.)

Ответ на этот вопрос легко получить из (8.1):

$$1 = \frac{4\pi(2mk)^{\frac{3}{2}}}{h^3} V T^{\frac{3}{2}} \cdot \zeta \overbrace{\sqrt{\pi}}^{\text{Значение интеграла}}$$

или

$$\frac{1}{\zeta} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{n}. \quad (8.8)$$

Следует ожидать, что это число велико. Вычислим его при нормальных условиях (0°C и одна атмосфера) для гелия, наиболее легкого из одноатомных газов, взяв для удобства 1 моль:

$$\begin{array}{ll}
 \log 2\pi & = 0,79\,818 \\
 \log m_{\text{H}} & = 0,22\,337 - 24 \\
 \log \frac{m_{\text{He}}}{m_{\text{H}}} & = 0,60\,206 \\
 \log k & = 0,14\,003 - 16 \\
 \log 273,16 & = 2,43\,642 \\
 \hline
 & 0,20\,006 - 36 \\
 & 0,64\,226 - 53 \\
 \hline
 & 0,55\,780 + 16 \\
 & 0,27\,890 + 8 \\
 \hline
 & 0,83\,670 + 24
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{ll}
 \log h & = 0,82\,113 - 27 \\
 \log h^2 & = 0,64\,226 - 53 \\
 \hline
 \log V & = 4,35\,054 \\
 \log n & = 23,77\,973 \\
 \hline
 & 0,57\,081 - 20 \\
 & 0,83\,670 + 24 \\
 \hline
 & 5,40\,751 \\
 \text{Число} & 255\,570
 \end{array}$$

Примечание:

$$\left. \begin{array}{l}
 m_{\text{H}} = 1,6\,725 \times 10^{-24} \\
 \frac{m_{\text{He}}}{m_{\text{H}}} = 3,9\,716 \\
 k = 1,3\,805 \times 10^{-16} \\
 h = 6,6\,242 \times 10^{-27} \\
 V = 2,2\,415 \times 10^4 \\
 n = 6,0\,228 \times 10^{23}
 \end{array} \right\} \text{C. G. S. } ^{\circ}\text{C}$$

Следовательно, при этих условиях,

$$\frac{1}{\zeta} = 255\,570. \tag{8.9}$$

Заполнение будет оставаться крайне редким даже при сильном сжатии и значительно более низкой температуре [см. (8.7) и (8.8)]¹. В то же самое время, однако, можно подсчитать, что если бы сжатие до $\frac{1}{100}$ объема и охлаждение в 100 раз (т. е. до $2 \div 3^{\circ}\text{K}$) могли быть осуществлены без сжижения, то множитель равнялся бы $\frac{1}{100\,000}$, и мы достигли бы области, в которой ζ перестает быть «очень малым». Таким образом, область заметного вырождения газа безусловно находится в пределах

¹ Следует заметить, что относительная флуктуация этих небольших чисел заполнения $n_s \sim \zeta$ исключительно велика, а именно $\frac{1}{\sqrt{\zeta}} \sim 500$ или 50 000 %.

возможностей опыта, однако эти эффекты вырождения (как я уже сказал) неотделимы от ван-дер-ваальсовых поправок.

Постоянная энтропия. Уравнение (8.8) находит себе также прямое и важное практическое применение. Оно используется для вычисления так называемой постоянной энтропии или химической постоянной, или же, более конкретно, для получения формулы давления пара, рассматриваемого как идеальный газ. При этом тот факт, что уравнение дает правильный результат (тогда как классическая теория приводит к чистой бессмыслице), является прямым подтверждением новой точки зрения.

Вспомним, что мы получили:

$$nkT \log \zeta = \text{термодинамический потенциал} = U - TS + pV, \quad (8.10)$$

откуда энтропия

$$S = nk \log \left(\frac{1}{\zeta} \right) + \frac{U + pV}{T} = nk \log \frac{1}{\zeta} + \frac{5}{2} nk. \quad (8.11)$$

[Таким образом, оказывается, что в (8.9) мы виртуально вычислили энтропию; именно поэтому мы вычислили ее точно, вместо того, чтобы ограничиться простой ее оценкой.] Теперь же нас интересуют общие соотношения и, пользуясь (8.8), получаем

$$S = nk \log \left(\frac{V}{n} \right) + \frac{3}{2} nk \log T + nk \log \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} + \frac{5}{2} nk. \quad (8.12)$$

Прежде всего обращаем внимание на то, что это выражение зависит разумным образом от V и n ; при помножении n и V на некоторый множитель S возрастает во столько же раз. Это замечание может показаться тривиальным, однако (в этом как раз и заключается его главное значение) именно в этом пункте классическая точка зрения, как мы увидим, терпит фиаско.

Отметив разумный характер полученной зависимости, перейдем к рассмотрению одной граммолекулы; в этом случае $nk = R$ (газовая постоянная). Помножим аргумент первого логарифма на $\frac{1}{k}$ (внося соответствующую поправку в постоянную) и воспользуемся соотношением

$$\frac{V}{nk} = \frac{V}{R} = \frac{T}{p},$$

так как в этой связи (а именно, в случае насыщенного пара, к которому мы сейчас перейдем) более привычно говорить не об объеме, а о давлении. Тогда

$$S = -R \log p + \frac{5}{2} R \log T + R \log \frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}} k^{\frac{5}{2}}}{h^3} + \frac{5}{2} R.$$

Если измерять R в кал/град и приравнять полученную величину S теплу Λ_p , необходимому для испарения (эта величина берется из эксперимента)¹, разделенному на T :

$$S = \frac{\Lambda_p}{T}, \quad (8.13)$$

то получаем знаменитую формулу Саккур–Тетроде, справедливую для температур столь низких, что энтропией конденсированного состояния можно пренебречь. Переходим к области более высоких температур, где эта формула перестает быть справедливой, поскольку газ перестает вести себя как «одноатомный» в результате возникающих вращений и колебаний. Проследим теоретически или экспериментально ход теплоемкостей как газа, так и конденсированного состояния. Эти теплоемкости характеризуют все дальнейшие изменения соответствующих энтропий и теплот испарения. Все это относится к классической термодинамике, из которой хорошо известно, каким образом можно предсказать, исходя из давлений пара, любые химические равновесия, включающие газовую фазу. Существенным моментом явилось здесь нахождение значения постоянной для любого газа. Эта постоянная зависит только от массы частицы, что дает возможность предсказать эти равновесия из чисто тепловых или энергетических измерений (без необходимости опытного осуществления хотя бы одного равновесия).

Теплота испарения при заданной температуре должна быть, разумеется, взята из опыта, сводящегося, впрочем, лишь к измерению разности энергий, что не требует обязательного осуществления обратного перехода. Эта разность энергий может быть получена при любой температуре и затем пересчитана на любую другую температуру с помощью данных, получаемых из тепловых измерений; она может быть получена каким угодно способом, в том числе, например, взрывом в бомбе калориметра; ее можно оценить даже теоретически из любых

¹ Индекс p указывает, что p остается постоянным в процессе испарения. Сообщаемое тепло включает также и ту часть, которая идет на работу $pV (= RT)$, совершающую при испарении.

имеющихся в распоряжении данных о силах, удерживающих атомы в кристаллической решетке (рассматриваемого конденсированного тела).

Следует, однако, предостеречь от одной возможной ошибки. В самом деле, казалось бы, можно сказать так: «при тех низких температурах, о которых мы говорим, энергия твердой фазы практически равна нулю, и пар ведет себя как идеальный (невырожденный) одноатомный газ, так что его энергия равна $\frac{3}{2}RT$ и теплота испарения равна, следовательно, $\frac{3}{2}RT + RT = \frac{5}{2}RT$.

Это было бы, однако, ошибкой, связанной с установившейся терминологией, что, впрочем, вряд ли порочит последнюю. Дело заключается в следующем. Говоря, что энергия конденсированной фазы равна нулю¹ или говоря, что энергия пара равна $\frac{3}{2}RT$, мы пользуемся различными нулевыми уровнями энергии. Мы не учитываем того, что частицы газа должны были высвободиться из сфер взаимного притяжения. Это та часть теплоты испарения, которая, разумеется, не может быть получена из какой-либо общей теории.

Крах классической теории. Парадокс Гиббса. Приведем вкратце соответствующие классические рассуждения, которые при поверхностном рассмотрении приводят, казалось бы, почти к тем же самым результатам. Для этого достаточно повторить рассуждения четвертой главы, относящиеся к свободной материальной точке. Там нашей целью являлось получение элементарных классических результатов для идеального газа; в качестве меры числа квантовых состояний мы брали сам фазовый объем и вовсе не оценивали аддитивную постоянную в $\log Z$. Вводя теперь множитель, получаем для статистической суммы отдельной материальной точки:

$$Z_{\text{омд}} = \frac{V}{h^3} (2mkT)^{\frac{3}{2}} \underbrace{\iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} d\xi d\eta d\zeta}_{(\sqrt{\pi})^3} = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}},$$

$$\Psi_{\text{омд}} = k \log Z_{\text{омд}} = k \log V + \frac{3k}{2} \log T + k \log \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (8.14)$$

¹Это, кстати говоря, уже само по себе не вполне точно, так как кристалле имеются значительные колебания в нулевой точке.

Следовательно, для n материальных точек, образующих газ, мы получим (в согласии с установленными там несомненными принципами):

$$\Psi_{\text{газ}} = nk \log V + \frac{3nk}{2} \log T + nk \log \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (8.15)$$

Далее, совершенно общим образом, $\Psi = S - \frac{U}{T}$, а так как в нашем случае $U = \frac{3}{2}nkT$, то:

$$S_{\text{газ}} = nk \log V + \frac{3nk}{2} \log T + nk \log \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} + \frac{3}{2}nk. \quad (8.16)$$

Укажем сразу на одно, могущее возникнуть ложное возражение, связанное с тем, что при $T \rightarrow 0$ это выражение стремится к $-\infty$, а не к нулю. Это возражение столь же мало обосновано, как и в случае (8.12). Выражение (8.16) не претендует на справедливость при очень низких температурах, так как простой подсчет числа квантовых уровней при этом уже недостаточен. Напротив, мы убедились в том, что рассматриваемая «больцмановская» точка зрения точно так же, как и более новый взгляд, приводит к $S = 0$ при $T \rightarrow 0$, когда все частицы опускаются на свои низшие состояния. Действительно,

$$\frac{n!}{n_1! n_2! \dots n_s! \dots} \quad (8.17)$$

обращается в этом случае в единицу, а логарифм этой величины — в нуль.

Подлинным недостатком выражения (8.16), делающим его совершенно непригодным, несмотря на большое сходство с (8.12), является то, что оно дает неправильную зависимость от n и V . Постоянная не удваивается, когда n и V увеличиваются вдвое. В то же время она удваивается при удвоении одного лишь n . Пытаясь применить это выражение, как ранее, для получения формулы, определяющей давление пара, мы пришли бы к ошеломляющему результату: мы не только не получили бы правильного значения для давления пара — мы его не получили бы вовсе! Действительно, пусть теплота испарения, приходящаяся на одну частицу, равна λ и пусть (8.16) равно

$$\frac{n\lambda}{T};$$

тогда мы можем повсюду сократить n , в результате чего получится (при заданной температуре) не давление пара, а его объем, абсолютный объем пара, не зависящий от того, каково число n частиц, образующих пар. В заданный таким образом «правильный» объем может испариться любое количество жидкости или, наоборот, сконденсироваться из объема в жидкость любое количество пара, причем равновесие не будет нарушаться!

Производя сравнение выражений (8.12) и (8.16), устанавливаем, что лишний аддитивный член в последнем из них имеет вид:

$$nk \log n - nk = kn(\log n - 1) = k \log n! \quad (8.18)$$

Ясно, что это не что иное, как умноженный на k логарифм числа перестановок (8.17), получаемого при условии, что все n_s , равны либо 0, либо 1. Это показывает, что «новая статистика» не повторяет ошибки старой или, если угодно, исправляет эту ошибку, делая важный шаг, именно — отказываясь подсчитывать перестановки и полагая этот множитель всегда равным единице. (На стр. 56 мы упомянули, что $n!$ не портит уравнения состояния и т. д., и обещали указать, в чем именно заключаются вносимые им неудобства.)

Следует указать также и на некоторые другие интересные стороны рассматриваемого вопроса. Наличие излишнего члена (8.18) приводит к тому, что если, скажем, соединить две граммолекулы газа, не производя с ними никаких других операций, то энтропия возрастает не в два раза, а несколько более. Это добавочное увеличение, как легко убедиться, равно $2R \log 2$. Это обстоятельство очень интересно, ибо добавочное увеличение энтропии равно в точности увеличению энтропии при соединении двух граммолекул двух различных, химически не реагирующих газов, осуществляя путем удаления разделяющей их перегородки. При этом с течением времени происходит диффузия, и, как известно, увеличение энтропии каждого из газов будет таково, как если бы каждый из газов удваивал

В. Гиббс впервые показал, что это приводит к парадоксу, состоящему в том, что такое возрастание энтропии не должно приниматься во внимание в том случае, когда обе граммолекулы являются граммолекулами одного и того же газа, хотя (согласно наивным газокинетическим взглядам) диффузия происходит также и в этом случае, впрочем, незаметным для нас образом, так как все частицы газов равнозначны. Современная точка зрения находит разрешение этого парадокса в том, что

во втором случае реальная диффузия не имеет места, поскольку взаимозамена тождественных частиц не является реальным событием — в противном случае мы должны были бы учесть его статистически. Всегда считалось, что парадокс Гиббса таит в себе глубокий смысл, однако то, что он оказывается тесно связанным с чем-то чрезвычайно важным и совершенно новым, едва ли можно было предвидеть.

После железнодорожной катастрофы, пожара или другого подобного бедствия всегда принято задавать вопрос: как это могло случиться?

Как могло случиться, что, даже пользуясь неверной моделью газа, мы пришли к неаддитивному результату (8.16) для энтропии? Вспомним, что, развивая нашу теорию совершенно общим образом, мы приняли все меры предосторожности для того, чтобы логарифм статистической суммы и, следовательно, все термодинамические функции были строго аддитивными. Даже сама формула, приведшая нас к катастрофе, была выведена из $\log Z_{\text{отд}}$ простым умножением его на n . Как же она может не быть пропорциональной n ?

Взглянув на нее, видим, что она, конечно, пропорциональна n , однако при постоянном объеме! Что произойдет, если мы удвоим теперь также и объем? Мы непроизвольно изменяем дозволенные квантовые состояния отдельной частицы, ибо мы удваиваем их плотность вдоль всей шкалы энергий. Но в наших общих рассуждениях, с помощью которых мы доказали, что при соединении двух систем A и B (с квантовыми уровнями α_m и β_k) их термодинамические функции оказываются аддитивными, мы молчаливо предполагали, что сами α_m и β_k не изменяются при этом соединении и что поэтому совокупная система имеет квантовые уровни

$$\varepsilon_l = \alpha_m + \beta_k.$$

Это объясняет причину неудачи. Правда, в новой теории это своеобразное изменение уровней, относящихся к отдельной частице (при соединении двух объемов одного и того же газа) также имеет место. Однако здесь отдельные уровни являются лишь вспомогательными представлениями, удобным способом обозначения уровней газа. Что касается последних, то хотя требование того, чтобы уровни совокупной системы получались аддитивно из уровней составных частей во всевозможных комбинациях, выполняется и не строгим образом¹, но все же, очевид-

¹ Все комбинации совокупности $n_1, n_2, \dots, n_s, \dots$ с совокупностью $n'_1, n'_2, \dots, n'_s, \dots$ являются, разумеется, уровнями совокупной системы. Кроме этих, однако, существуют и другие уровни, так как после соединения требование постоянства предъявляется не к отдельным суммам $\sum_s n_s$ и $\sum_s n'_s$, а лишь к сумме их сумм.

но, с достаточным приближением, чтобы объяснить аддитивность всех термодинамических функций.

Отступление. Аннигиляция вещества? В этом месте, пожалуй, будет наиболее своевременно поговорить об одном интересном аспекте соотношения (8.1), возникающем, когда мы опускаем условие $\sum_s n_s = \text{const}$ в случае частиц с неисчезающей массой покоя, что позволяет частицам, так сказать, возникать или аннигилироваться в результате столкновений, причем энергия $\pm mc^2$ либо заимствуется из кинетической энергии, либо идет на ее пополнение. В этом случае, разумеется, следует пользоваться выражением (7.22) в его полном виде:

$$\alpha = mc^2 + \frac{p^2}{2m}.$$

Легко видеть, что это дает добавочный множитель $e^{\frac{mc^2}{kT}}$ перед величиной $\frac{1}{\zeta}$ как в (8.1), так и в (8.2). Если бы мы не отбросили условие для $\sum_s n_s$, то получили бы лишь несущественное изменение в определении ζ (поэтому-то мы и смогли отбросить mc^2 в предыдущих формулах). Но теперь мы отбрасываем это условие. Тогда $\zeta = 1$. Уравнение (8.1) определяет уже не ζ , а n или $\frac{n}{V}$, т. е. плотность частиц. Кроме того, формально (8.1) остается тем же, что и прежде, только вместо ζ стоит $e^{-\frac{mc^2}{kT}}$. Для всех интересующих нас температур эта величина чрезвычайно мала; она значительно меньше, чем число, указываемое формулой (8.9), а именно $\zeta = \frac{1}{255\,570}$. Поэтому мы должны быть готовы к тому, что отбрасывание упомянутого условия будет означать при обычной температуре крайнюю степень разрежения. Мы получаем, вполне аналогично (8.8),

$$e^{\frac{mc^2}{kT}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{n}. \quad (8.19)$$

[Логарифмируя и умножая на nk , получаем формально, по аналогии с (8.12) и (8.13), формулу для давления пара вещества с огромной теплотой испарения, равной величине nmc^2 , деленной на механический эквивалент теплоты.] В качестве примера воспользуемся случаем гелия при нормальных условиях, точными данными для которого мы уже пользовались ранее. Число частиц в кубическом сантиметре $\frac{n}{V}$ будет

теперь, очевидно, меньше за счет множителя¹:

$$255\,570 e^{-\frac{mc^2}{273k}} \quad (8.20)$$

Вычисление экспоненты дает:

$$10^{-6,9\,343\dots\times 10^9}. \quad (8.21)$$

Другим множителем, 255 570, следует пренебречь, так как вычисление экспоненты в (8.21) не производится с точностью до 9-го десятичного знака. В пределах полученной точности оказывается даже несущественным, говорим ли мы о плотности в «граммомолекулах на литр» или в «отдельных атомах на вселенную», так как получающиеся значения будут отличаться лишь в $\sim 10^{110}$ раз.

Подобный же типичный результат получаем и при рассмотрении любых других возможностей аннигиляции весомой материи, например при рассмотрении перехода материи в тепловое излучение. Если не считать такие переходы невозможными, то остается только удивляться, как могло остаться во вселенной так много весомой материи. Единственный выход из этого затруднения заключается, повидимому, в предположении, что переход является очень медленным процессом и что сравнительно недавно режим вселенной сильно отличался от теперешнего.

Отступление, касающееся соотношения неопределенностей. Прежде чем перейти к случаю собственно вырождения (т. е. когда нельзя считать, что $\zeta \ll 1$), рассмотрим с новой точки зрения величину, стоящую в правой части выражения (8.8):

$$\frac{1}{\zeta} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{n};$$

последнее, как мы помним, является формой, которую принимает (8.1) при $\zeta \ll 1$. Заметное отклонение от классического поведения начинается при тех температурах и объемах, при которых член в правой части уже не является очень большим числом, а становится сравнимым с единицей. Еще более близким к единице будет при этом кубический корень из этой величины,

$$\frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h} \sqrt[3]{\frac{V}{n}}. \quad (8.22)$$

¹Меньше, чем 6×10^{23} в 22 литрах.

Это выражение допускает очень простую интерпретацию, поскольку среднее значение энергии имеет порядок величины

$$\frac{\overline{p^2}}{2m} \sim \frac{3}{2}kT,$$

а средний квадрат импульса — порядок величины

$$\overline{p^2} \sim 3mkT.$$

Квадратный корень последней величины является, несомненно, верхним пределом неопределенности импульса или, скорее, в известном смысле самой неопределенностью импульса частицы, выхваченной наугад¹. Следовательно, из соотношения неопределенностей Гейзенберга нижний предел неопределенности Δx в координате частицы будет

$$\Delta x > \frac{\hbar}{2\pi\sqrt{3mkT}}.$$

Таким образом, (8.22) является по порядку величины отношением среднего расстояния между частицами $\sqrt[3]{\frac{V}{n}}$ к величине максимальной точности, с которой частица может быть локализована,

$$\frac{1}{\Delta x} \sqrt[3]{\frac{V}{n}}. \quad (8.23)$$

Когда эта величина перестает быть большой, т. е. когда она по порядку величины становится равной единице, мы можем, как мне кажется, сказать, что частицы полностью расплываются и что корпускулярный аспект теряет силу; мы не можем более говорить о гранулированной структуре материи.

Это замечание может быть отнесено к области гораздо более широкой, чем та, о которой мы здесь говорили. Я берусь утверждать, что оно непосредственно подтверждается экспериментом. Везде, где при интерпретации опыта корпускулярный аспект выявляется бесспорным образом (например, в опытах с камерой Вильсона или при счете космических частиц), мы имеем дело с крайне разреженными частицами,

¹ Независимо от того, верно последнее или нет, утверждение относительно верхнего предела неоспоримо, так как если бы неопределенность была большей, то $\overline{p^2}$ также было бы больше, а это означало бы, что температура выше, чем в действительности.

обладающими большой скоростью. Дело в том, что присущий частице импульс всегда устанавливает верхний предел величины неопределенности импульса и тем самым устанавливает предел точности локализации, а также предел сгущенности тождественных частиц, если эта сгущенность не такова, чтобы вообще воспрепятствовать индивидуальному распознаванию частиц.

Что же можно сказать о сгущенности частиц в жидкостях и твердых телах? Объем, приходящийся на одну частицу $\left(\frac{V}{n}\right)$ здесь, грубо говоря, в 1000 раз меньше, чем в газе при нормальных условиях. Следовательно, если рассматривать кристалл при температуре примерно в 100 раз меньшей (т. е. между 2 и 3° К), то эти два обстоятельства уменьшают значение (8.8) примерно в миллион раз по сравнению с полученным ранее численным значением (8.9). Это уменьшение частично компенсируется за счет массы m в том случае, если последняя превышает $4m_{\text{H}}$ [вспомним, что (8.9) было вычислено для гелия]. Все же ситуация в целом складывается не в пользу корпускулярного аспекта. Не опровергается ли в таком случае точка зрения, выдвинутая в предыдущих абзацах, тем, что корпускулярные модели строения кристаллических решеток отнюдь не перестают быть пригодными при очень низких температурах? — Скорее как раз наоборот.

Мне кажется, что можно указать на две причины, по которым это противоречие не имеет места. Во-первых, как из теории, так и из эксперимента¹ следует, что колебательная энергия частиц кристалла, становясь все менее и менее зависящей от температуры, все же не стремится к нулю при $T \rightarrow 0$. Энергия эта приближается по порядку величины к $k\theta$ (на одну частицу), где θ (так называемая дебаевская температура) — параметр, которым пользуются для теоретического описания быстрого падения теплоемкости от значения, предписываемого формулой Диюонга и Пти, до значения, практически равного нулю. Этот параметр грубо указывает ту область температур, в которой происходит основное спадание кривой теплоемкости.

θ всегда значительно больше, чем те низкие температуры T , которые мы рассматривали выше. Она варьирует от 88 (Pb) примерно до 2000 (C), причем существуют вполне объяснимые основания к то-

¹Относящегося к распределению интенсивности в лаузограммах, снятых при очень низкой температуре; пятна, полученные в результате рассеяния под тупыми углами, остаются более слабыми, чем пятна, полученные при рассеянии под острыми углами (углы отсчитываются от направления падающего луча).

му, чтобы она была мала лишь в случае тяжелых атомов и особенно рыхлых решеток (например, K, для которого $\theta = 99$ при постоянной решетке, равной $4,5 \text{ \AA}$) и велика для легких атомов. [Это дает дополнительную компенсацию в нашем выражении (8.8), в котором T должно быть теперь заменено на θ и которое должно давать, конечно, лишь порядок величины.]

Во-вторых, следует указать еще на одно обстоятельство. Несмотря на ценность моделей кристаллических решеток, термодинамика кристаллов обязана своими значительными успехами не корпускулярной, а волновой точке зрения. Эти успехи связаны с работами П. Дебая, который в своей упомянутой выше теории теплоемкостей твердых тел приписал определенные квантовые уровни не отдельным частицам, а собственным колебаниям решетки как целого. (В свое время это казалось ошеломляющим приемом!) При очень низких температурах энергия кристалла и его теплоемкость выражаются формулами, выводы из которых почти тождественно совпадают с выводами из формул теории излучения абсолютно черного тела. Я имею в виду известный закон T^3 или T^4 .

Если рассматривать ту весьма точную локализацию атомов внутри кристалла, которая достигается с помощью рентгеновских методов (речь идет об измерениях постоянной решетки и так называемых «параметров»), как локализацию индивидуальных атомов, то следует признать, что пределы точности далеко превосходят те пределы, которые ставятся соотношением неопределенностей. Однако мы не имеем права рассматривать эти данные как относящиеся к отдельным атомам. Эти весьма точные измерения межатомных расстояний становятся возможными и целиком определяются лишь тем фактом, что расстояния эти повторяются в кристалле миллионы и миллионы раз, совершенно подобно тому, как расстояния между соседними гребнями волн снова и снова воспроизводятся вдоль направления распространения волн. Я склонен, в самом деле, рассматривать все строение кристаллической решетки как нечто весьма родственное стоячей де-бройлевской волне. По-видимому, решетка и может трактоваться подобным образом; однако такая задача необыкновенно сложна вследствие очень сильного взаимодействия между этими волнами. (При обычном подходе учитывается взаимодействие в виде сил, действующих между частицами, строится кристаллическая решетка, исходя из корпускулярной точки зрения, а затем рассматриваются и квантуются звуковые волны, установившиеся в этой решетке и весьма слабо взаимодействующие друг с другом.)

Некоторые соотношения, однако, могут быть намечены уже сейчас. Например, вторичные пучки, выявляемые на рентгенограммах, определяются квантами импульса, которые могут быть сообщены световой волне кристаллической решеткой благодаря периодической структуре последней, если рассматривать ее как стоячую волну. (Это не новая математическая теория дифракции рентгеновских лучей, а просто иная интерпретация, допускаемая существующей теорией.)

Вырождение газа как таковое. Количественное изучение отклонений от классических газовых законов, отклонений имеющих место при не очень малых ζ , не представляет большого практического интереса, если не считать одного случая электронной теории металлов. Следует, однако, указать вкратце на математические методы решения этой задачи; они очень просты и легко применимы ко всем сколько-нибудь интересным случаям.

Прежде всего имеется случай слабого вырождения — ζ мало, но не очень мало; первых отклонений от классических законов следует ожидать при увеличении плотности и понижении температуры. Несмотря на то, что эти отклонения сопровождаются, как я уже отмечал, эффектами также и иного характера, представляет интерес выяснить, какая часть наблюдаемых отклонений может быть объяснена новыми законами идеального газа. Далее имеется случай сильного вырождения, который для случая Ферми полностью покрывает содержание электронной теории металлов (Зоммерфельд, Zs. Phys., 47, 1928). В случае Бозе он связан с явлением «бозе-эйнштейновской конденсации», представляющим, по крайней мере для теории, большой интерес, ибо мы сталкиваемся с совершенно неожиданным скачкообразным изменением статистической суммы, а следовательно, и самой материальной системы; это будет подробно рассмотрено ниже.

Слабое вырождение. Рассматривая уравнения (8.1) и (8.4), содержащие законы в наиболее сжатой форме,

$$1 = \frac{4\pi(2mk)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{V}{n} T^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{\frac{1}{\zeta} e^{x^2} \mp 1}, \quad \frac{2}{3} \frac{U}{nkT} = \frac{pV}{nkT} = \frac{2}{3} \frac{\int_0^\infty \frac{x^2 dx}{\frac{1}{\zeta} e^{x^2} \mp 1}}{\int_0^\infty \frac{x^2 dx}{\frac{1}{\zeta} e^{x^2} \mp 1}},$$

видим, что нам нужно знать оба интеграла в виде функций от ζ . Для не-

слишком больших ζ , (фактически для $\zeta \ll 1$) можно воспользоваться разложением

$$\frac{1}{\zeta e^{x^2} \mp 1} = \frac{\zeta e^{-x^2}}{1 \mp \zeta e^{-x^2}} = \zeta e^{-x^2} (1 \pm \zeta e^{-x^2} + \zeta^2 e^{-2x^2} \pm \dots) \quad (8.24)$$

и затем проинтегрировать его почленно. Если обозначить его интегралы соответственно через I_2 и I_4 , то

$$\left. \begin{aligned} I_2 &= \frac{\sqrt{n}}{4} \left(\zeta \pm \frac{\zeta^2}{2^2} + \frac{\zeta^3}{3^2} \pm \frac{\zeta^4}{4^2} + \dots \right), \\ I_4 &= \frac{3}{2} \frac{\sqrt{n}}{4} \left(\zeta \pm \frac{\zeta^2}{5} + \frac{\zeta^3}{3^2} \pm \frac{\zeta^4}{4^2} + \dots \right). \end{aligned} \right\} \quad (8.25)$$

Чтобы иметь возможность судить о начале вырождения, следует подставить первый ряд в (8.1), преобразовать его, шаг за шагом, известным способом и получить разложение ζ по степеням малого числа

$$\frac{h^3}{4\pi(2mk)^2} \frac{n}{V} T^{-\frac{3}{2}}.$$

Это разложение следует подставить в (8.4), заменив второй член в последнем степенным рядом

$$\frac{2}{3} \frac{I_4}{I_2} = 1 \mp \frac{1}{2^2} \zeta + \dots, \quad (8.26)$$

полученным из (8.25) делением второго степенного ряда на первый. Детали этого вывода нас здесь не интересуют. С увеличением ζ сходимость ухудшается, однако продолжает иметь место вплоть до $\zeta = 1$. (Кстати, для $\zeta = 1$ ряды выражают с точностью до множителей римановы ζ -функции с аргументами $\frac{3}{2}$ и $\frac{5}{2}$. Эти функции могут быть взяты из таблиц¹.) Так обстоит дело со слабым вырождением.

¹См., например, Янке–Эмде. *Таблицы функции*. Харьков–Киев. 1934.

Среднее вырождение. Этот случай до сих пор не приобрел практического интереса. Математически он характеризуется, естественно, плохой сходимостью обоих рядов, выведенных для случая слабого вырождения, и того ряда, который мы получим для случая сильного вырождения. Я рассматриваю случай среднего вырождения только для того, чтобы указать на небольшое упрощение, которым можно пользоваться при любых $\zeta \leq 1$.

Можно подумать, что нам следует произвести как в случае Бозе, так и в случае Ферми численную оценку четырех интегралов, а именно, интегралов с x^2 и x^4 в виде функции от ζ . В действительности, однако, число этих интегралов может быть сведено к двум. Дело не в том, что интеграл с x^4 сводится к интегралу с x^2 , а в том, что функции Бозе и Ферми могут быть сведены друг к другу, так как

$$\frac{1}{\frac{1}{\zeta}e^{x^2} - 1} - \frac{1}{\frac{1}{\zeta}e^{x^2} + 1} = \frac{2}{\frac{1}{\zeta}e^{2x^2} - 1},$$

откуда

$$\frac{1}{\frac{1}{\zeta}e^{x^2} + 1} + \frac{1}{\frac{1}{\zeta}e^{x^2} - 1} - \frac{2}{\frac{1}{\zeta}e^{2x^2} - 1},$$

и, в результате итерации,

$$\frac{1}{\frac{1}{\zeta}e^{x^2} - 1} = \frac{1}{\frac{1}{\zeta}e^{x^2} + 1} + \frac{2}{\frac{1}{\zeta}e^{2x^2} + 1} + \frac{4}{\frac{1}{\zeta}e^{4x^2} + 1} + \dots$$

Отсюда легко получить соотношения между интегралами, если $\zeta \leq 1$. (При $\zeta > 1$ интеграл Бозе теряет смысл; см. ниже.)

Сильное вырождение. Здесь мы должны строго различать два случая, ибо крайняя степень вырождения в случае Бозе–Эйнштейна означает нечто совершенно иное, чем в случае Ферми–Дирака. Действительно, поскольку согласно (8.1) интеграл выражает число частиц [см. (8.6)], подынтегральное выражение не может быть отрицательным. Поэтому, боясь это выражение с верхним знаком (Бозе–Эйнштейн), мы должны иметь $\zeta \leq 1$, и крайнее вырождение в случае Эйнштейна характеризуется, таким образом, значением $\zeta = 1$. Мы рассмотрим этот случай во вторую очередь. Если мы берем нижний знак (Ферми–Дирак), то ζ может превышать единицу. Крайнее вырождение в случае Ферми характеризуется условием $\zeta \rightarrow \infty$.

а) *Сильное вырождение в случае Ферми–Дирака.* (Повсюду берется нижний знак.) Первое приближение для очень больших ζ может быть получено без труда, так как характеристический множитель подынтегрального выражения, а именно дробь

$$\bar{n}_s = \frac{1}{\frac{1}{\zeta} e^{x^2} + 1}, \quad (8.24')$$

являющаяся, как мы помним, средним числом заполнения уровня α_s (при $x^2 = \frac{\alpha_s}{kT} = \frac{p_s^2}{2mkT}$), падает почти сразу от единицы до нуля при том значении x , при котором дробь равна $\frac{1}{2}$, т. е. при

$$x = \sqrt{\log \zeta} \quad (8.27)$$

или вблизи этого значения. Наши два интеграла принимают таким образом, значения:

$$I_2 = \frac{1}{3} (\log \zeta)^{\frac{3}{2}}, \quad I_4 = \frac{1}{5} (\log \zeta)^{\frac{5}{2}}, \quad (8.28)$$

а (8.1) и (8.4) дают:

$$\left. \begin{aligned} 1 &= \frac{4\pi(2mk)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{V}{n} T^{\frac{3}{2}} \frac{1}{3} (\log \zeta)^{\frac{3}{2}}, \\ \frac{2}{3} \frac{U}{nkT} &= \frac{pV}{nkT} = \frac{2}{5} \log \zeta. \end{aligned} \right\} \quad (8.29)$$

Из первого выражения:

$$\log \zeta = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{2mkT} \left(\frac{n}{V} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (8.30)$$

Следовательно, из второго выражения (8.29):

$$p = \frac{2}{3} \frac{U}{V} = \frac{1}{5} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{m} \left(\frac{n}{V} \right)^{\frac{5}{3}}. \quad (8.31)$$

Последнее уравнение содержит полное описание термодинамического поведения газа Ферми в состоянии крайнего вырождения. Наиболее замечательным при этом является то, что из формул исчезает температура. Это — неизбежное следствие теоремы Нернста. Газ ведет себя как «чисто-механическая система», что и должно иметь место, согласно теореме Нернста, для любой системы в пределе при $T \rightarrow 0$. Заметим, кстати, что уравнение состояния, а именно

$$p\left(\frac{V}{n}\right)^{\frac{5}{3}} = \text{const},$$

в точности совпадает с получаемым в классической теории уравнением адиабаты для идеального одноатомного газа при любой температуре¹.

То, что плотность энергии оказывается независящей от температуры и, следовательно, теплоемкость обращается в нуль, является основным достоинством этой теории при объяснении поведения электронов в металле. В течение многих лет оставалась неразрешенной проблема, связанная со следующими обстоятельствами:

1) Высокая электро- и теплопроводность указывает на то, что плотность электронов по порядку величины равна одному свободному электрону на атом.

2) Тем не менее, теплоемкость металлов подчиняется при комнатных температурах закону Дюлонга и Пти без каких-либо признаков участия электронов (что должно было бы увеличить ее значение на 50 %, если бы электроны вели себя подобно классическому идеальному газу).

3) Электроны, испускаемые раскаленными металлами в эффекте Ричардсона, имеют строго максвелловское распределение по скоростям, соответствующее данной температуре. Это, казалось бы, говорит в пользу того, что они образуют внутри металла классически идеальный газ; этого же предположения, какказалось, нельзя было избежать для количественного объяснения электро- и теплопроводности металлов, знаменитого отношения между ними и его температурного коэффициента ($= \frac{1}{273}$).

¹ Уравнение адиабаты, связывающее p и V , одинаково для всех температур (а также для газов Бозе–Эйнштейна и Ферми–Дирака). Это действительно вытекает из $dQ = dU + pdV = 0$ при $pV = \frac{2}{3}U$. Лишь в случае крайнего вырождения газа Ферми–Дирака это уравнение совпадает с уравнением состояния.

Современная теория объясняет все это удовлетворительным образом. Доля, вносимая участием электронов в теплоемкости, сводится к нулю вследствие того, что U не зависит от T . Тем не менее, частицы, даже при наиболее низких температурах, сохраняют значительные скорости, так как принцип Паули вынуждает их занимать n наименее высоких состояний, наивысшее из которых имеет энергию, значительно более высокую, чем $\frac{3}{2}kT$. Объяснение электро- и теплопроводности и их отношения получается вполне удовлетворительным (так же, как и объяснение целого ряда эффектов, как, например, эффекта Холла, термоэлектричества и т. д.). Парадокс, связанный с эффектом Ричардсона, оказывается неизбежным следствием термодинамики: «электронный пар», испускаемый металлом, вследствие своей значительно меньшей плотности, должен обладать свойствами невырожденного газа при той же самой температуре, подобно тому, как, например, насыщенный пар над холодным кристаллом является классическим идеальным газом, хотя атомы внутри кристалла могут практически находиться уже в состоянии с нулевой энергией. Механическое объяснение того, почему электроны, вылетающие из металла в эффекте Ричардсона, обладают совершенно иным распределением по скоростям (они имеют скорости много меньшие, чем внутри металла), заключается в том, что при выходе они должны преодолевать потенциальный барьер в несколько вольт, совершенно так же, как атомы, испаряющиеся из твердого тела или жидкости. Этот потенциальный барьер играет по отношению к электронам ту же самую роль, что и стекни сосуда по отношению к обычному газу; он сдерживает частицы в замкнутом пространстве.

Сильное вырождение электронного газа при комнатной температуре и даже при высоких температурах, необходимых для эффекта Ричардсона, является следствием совместного действия двух причин: 1) сравнительно высокой плотности электронов $\frac{n}{V}$, примерно такой же, как и плотность атомов в твердом теле, и 2) их небольшой массы, составляющей примерно $\frac{1}{2\,000}$ массы ядра водорода. Согласно (8.30), это приводит к высоким значениям $\log \zeta$, требуемым для вырождения в случае Ферми.

Макроскопические свойства металлов, обусловленные свойствами электронов — за исключением, как я полагаю, лишь случая диамагнетизма и, может быть, сверхпроводимости, которую мы пока еще не понимаем, — не связаны с теми электронами, которые находятся в

области плотной упаковки, где они занимают подряд все уровни. Переход на соседний уровень предопределен здесь принципом Паули; например электрическое поле, приложенное к металлу «слева направо», заставит (отрицательные) электроны предпочесть те уровни, которые обладают импульсом, направленным «справа налево». Выбора нет, «автобус полон» — все места заняты. Таким образом, мы убеждаемся в громадной важности этой «переходной области», в которой числа заполнения \bar{n}_s (8.24') изменяются при возрастании

$$x \left(= \frac{p_s}{2mkT} \right),$$

как я указывал, очень резко, тем не менее, непрерывно от единицы до нуля. Эта область расположена по обе стороны от значения x , указанного в (8.27).

Поэтому в рассматриваемом случае требуется лучшее приближение, чем то, которым мы пользовались до сих пор. Хотя я не собираюсь вдаваться в дальнейшие детали теории Зоммерфельда, мне хотелось бы разъяснить математическую сторону вопроса. Возьмем в качестве примера интеграл I_2 . Интеграл I_4 и другие могущие нам встретиться подобные интегралы рассматриваются тем же способом. Основная идея состоит в следующем. В подынтегральном выражении интеграла

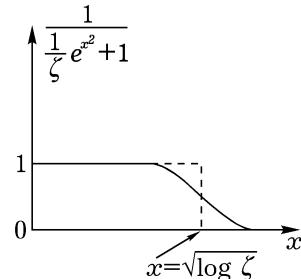


Рис. 3

$$I_2 = \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{\frac{1}{\zeta} e^{x^2} + 1}$$

множитель

$$\frac{1}{\frac{1}{\zeta} e^{x^2} + 1} (= \bar{n}_s)$$

ведет себя так, как показано на рис. 3. До сих пор мы аппроксимировали это выражение ломаной линией, ординаты которой равнялись либо 1, либо 0. Мы продолжаем рассматривать это в качестве первого приближения, однако вводим поправку в окрестности критического значения

абсциссы $\sqrt{\log \zeta}$. Несколько более удобно пользоваться переменной

$$u = x^2, \quad \text{где} \quad u_0 = \log \zeta \quad (8.32)$$

является критической абсциссой (u есть, разумеется, энергия). Тогда

$$\begin{aligned} 2I_2 &= \int_0^\infty \frac{u^{\frac{1}{2}} du}{e^{u-u_0} + 1} = \int_{u_0}^\infty \frac{u^{\frac{1}{2}} du}{e^{u-u_0} + 1} + \int_0^{u_0} \left(\frac{1}{e^{u-u_0} + 1} - 1 + 1 \right) u^{\frac{1}{2}} du = \\ &= \int_{u_0}^\infty \frac{u^{\frac{1}{2}} du}{e^{u-u_0} + 1} - \int_0^{u_0} \frac{u^{\frac{1}{2}} e^{u-u_0} du}{e^{u-u_0} + 1} + \frac{2}{3} u_0^{\frac{2}{3}}. \end{aligned}$$

Последний член является первым приближением интегралом ломаной линии; остальные два члена выражают две «треугольные» площадки, которые следует, соответственно, прибавить и вычесть, чтобы получить истинное значение. Введем в оба интеграла положительную переменную t ; в первый интеграл — посредством подстановки $u - u_0 = u_0 t$, во второй — посредством подстановки $u_0 - u = u_0 t$. Тогда, меняя порядок написания членов, получим:

$$2I_2 = \frac{2}{3} u_0^{\frac{3}{2}} + u_0^{\frac{3}{2}} \left(\int_0^\infty \frac{dt \sqrt{1+t}}{e^{u_0 t} + 1} - \int_0^1 \frac{dt \sqrt{1-t}}{e^{u_0 t} + 1} \right).$$

Выбирая верхний предел интегрирования в первом интеграле также равным $t = 1$, допускаем лишь очень малую ошибку (имеющую относительный порядок величины $e^{-u_0} = \frac{1}{\zeta}$). Теперь мы можем объединить оба интеграла. Пользуясь разложением

$$\sqrt{1+t} - \sqrt{1-t} = t + \frac{1}{8}t^3 + \frac{7}{128}t^5 + \dots,$$

получаем

$$\begin{aligned} 2I_2 &= \frac{2}{3} u_0^{\frac{3}{2}} + u_0^{\frac{3}{2}} \left(\int_0^1 \frac{t dt}{e^{u_0 t} + 1} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \int_0^1 \frac{t^3 dt}{e^{u_0 t} + 1} + \frac{1}{128} \int_0^1 \frac{t^5 dt}{e^{u_0 t} + 1} + \dots \right) \end{aligned} \quad (8.33)$$

Распространяя верхние пределы интегрирования всех этих интегралов до бесконечности, совершаём столь же малые ошибки, как и только что сделанная. После этого везде вводим переменную интегрирования $u_0 t$, но обозначаем ее по-прежнему через t .

Тогда

$$\begin{aligned} 2I_2 = & \frac{2}{3} u_0^{\frac{3}{2}} + u_0^{-\frac{1}{2}} \int_0^\infty \frac{t \, dt}{e^t + 1} + \\ & + \frac{1}{8} u_0^{-\frac{5}{2}} \int_0^\infty \frac{t^3 \, dt}{e^t + 1} + \frac{7}{128} u_0^{-\frac{9}{2}} \int_0^\infty \frac{t^5 \, dt}{e^t + 1} + \dots \end{aligned} \quad (8.33a)$$

Поскольку интегралы являются теперь отвлечеными числами, мы получили разложение по убывающим степеням параметра $u_0^2 = (\log \zeta)^2$, который следует считать достаточно большим (эти же обстоятельства одновременно оправдывают допущенное выше пренебрежение величиной $\frac{1}{\zeta}$). Наши интегралы суть простые численные кратные римановой ζ -функции. Например,

$$\left. \begin{aligned} \int_0^\infty \frac{t \, dt}{e^t + 1} &= \frac{1}{2} \zeta(2) = \frac{\pi^2}{12}, \\ \int_0^\infty \frac{t^3 \, dt}{e^t + 1} &= \frac{7,31}{8} \zeta(4) = \frac{7\pi^4}{120}, \\ \int_0^\infty \frac{t^5 \, dt}{e^t + 1} &= \frac{31}{32} 5! \zeta(6) = \frac{31\pi^6}{252} \end{aligned} \right\} \quad (8.34)$$

и, в общем случае,

$$\int_0^\infty \frac{t^p \, dt}{e^t + 1} = \left(1 - \frac{1}{2^p}\right) p! \zeta(p+1),$$

p — любое натуральное число, не обязательно простое. Для получения выражений, содержащих π , пользуемся формулой

$$\zeta(2p) = 2^{2p-1} \frac{\pi^{2p}}{(2p)!} B_p, \quad (8.35)$$

где B_p — числа Бернулли.

I_4 и другие подобные интегралы получаются совершенно аналогичным образом. Мы не будем на этом останавливаться.

б) *Сильное вырождение в случае Бозе–Эйнштейна.* Мы уже указали, что в том случае, когда в выражениях (8.1) и (8.4) выбирается верхний знак, наибольшее допустимое значение ζ составляет $\zeta = 1$, поскольку подынтегральное выражение, по самому своему смыслу, не может быть отрицательным. Тогда в этом предельном случае из (8.1) получаем:

$$1 = \frac{4\pi(2mk)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{V}{n} T^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^{x^2} - 1}. \quad (8.1a)$$

Интеграл является отвлеченным числом и, кроме того [см. (8.25)],

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^{x^2} - 1} &= \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(1 + \frac{1}{2^{\frac{3}{2}}} + \frac{1}{3^{\frac{3}{2}}} + \frac{1}{4^{\frac{3}{2}}} + \dots \right) = \\ &= \frac{\sqrt{\pi}}{4} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{4} 2,612. \end{aligned}$$

так что

$$1 = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{V}{n} 2,612 \quad (8.1b)$$

Удивительно здесь то, что это — наибольшее значение, которое интеграл принимает при $\zeta \leq 1$. Вспомним, однако, уравнение, выведенное для определения ζ из n и других данных. Оно являлось уравнением для минимума в методе наиболее крутого спуска. Этот минимум, несомненно, имелся во всех случаях. Однако мы сталкиваемся с тем фактом, что если при данной температуре в данном объеме число частиц превышает число n , определяемое из (8.1b), то ζ определено быть не может.

Не остается ничего другого, как вернуться к исходной форме уравнения [см. (7.14)]:

$$n = \sum_s \frac{1}{\frac{1}{\zeta} e^{\mu \alpha_s} - 1} \quad \left(\mu = \frac{1}{kT} \right).$$

Отсюда сразу видно, что верхний предел суммы отсутствует. Независимо от того, будет ли первый, наименший уровень α_s в точности равен

нулю (как мы принимаем) или нет, первый член суммы может быть сделан сколь угодно большим, без того, чтобы какой-либо член становился отрицательным при приближении ζ , снизу к значению $e^{\mu\alpha_0}$ (при этом безразлично, будет последнее в точности равно или немного больше единицы).

Чтобы не запутывать вопрос, положим $\alpha_0 = 0$ и $e^{\mu\alpha_0} = 1$, хотя это не имеет особенного смысла и не совсем правильно с точки зрения квантовой механики. Полагая ζ очень близким к 1, а именно, считая, что

$$\zeta = 1 - \frac{1}{\beta n}, \quad \text{при} \quad n^{-\frac{1}{3}} < \beta < 1, \quad (8.36)$$

мы можем расположить на наименьшем уровне любую значительную долю, например βn общего числа частиц. (В случае, если первые 2, 5 или 20 уровней в точности одинаковы — вырождены, — следует ввести небольшое видоизменение; оно достаточно просто, и мы предоставляем произвести его самому читателю.)

Что же можно сказать о следующем члене суммы? Для наименьших уровней произведение импульса¹ p и размеров сосуда $V^{\frac{1}{3}}$ равно, по порядку величины, $\frac{h}{2\pi}$:

$$pV^{\frac{1}{3}} \sim \frac{h}{2\pi},$$

откуда энергия

$$\alpha = \frac{p^2}{2m} \sim \frac{h^2}{8\pi^2 m} V^{-\frac{2}{3}}; \quad (8.37)$$

таков же порядок величины и наименьших ступеней энергии, т. е. различий между соседними α в наименьшей области. Таким образом, для члена, следующего за α_0 , получаем:

$$\mu\alpha = \frac{\alpha}{kT} \sim \frac{h^2}{8\pi^2 m k T} V^{-\frac{2}{3}}.$$

Эта величина все еще очень мала, однако имеет порядок не n^{-1} , а лишь $n^{-\frac{2}{3}}$, как можно видеть из выражения (8.1), остающегося справедливым по порядку величины. Тогда из (7.14) и (8.36) мы можем уже

¹Не следует смешивать встречающуюся в следующих строках величину p с давлением.

уверенно положить в этом члене $\zeta = 1$, что приведет к числу заполнения, имеющему порядок $n^{\frac{2}{3}}$.

Будучи большим, это число составляет все же лишь бесконечно малую часть n (ср. с первым числом заполнения βn , которое может составлять значительную долю n). Следующие числа заполнения будут еще меньшими, так как они убывают монотонно. Пропуская следующие 50 или 1 000 чисел заполнения, мы вскоре достигаем области, где относительное изменение при переходе от уровня к уровню столь мало, что аппроксимация интегралом делается вполне оправданной (действительно, наше «подсчитывающее» выражение $\frac{4\pi V}{R^3} p^2 dp$ не является справедливым в наименее интересной области, в которой, впрочем, нас интересует лишь самый низкий уровень или уровни). В интеграле же мы, конечно, можем спокойно считать $\zeta = 1$.

Одним словом, выражение (8.16) остается справедливым, независимо от того, равно ли число действительно имеющихся частиц значению n , получаемому из (8.16), или же оно превышает эту величину. В «живых», если можно так выразиться, останутся только n частиц, они будут распределены вдоль оси энергии по закону, близкому к закону излучения абсолютно черного тела, в то время как остальная часть, так сказать, «сконденсируется» на наименее состояния (рис. 4).

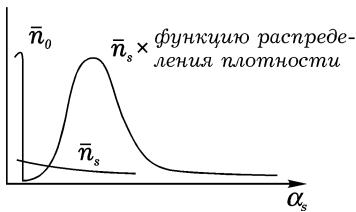


Рис. 4

Если температура поддерживается постоянной, то при сжатии или расширении тела будет вести себя подобно насыщенному пару, соприкасающемуся со своей конденсированной фазой. Термодинамическое состояние (например, давление, плотность энергии) не будет меняться до тех пор, пока все вещества не сконденсируются или не испарятся (это означает не то, что наименее состояния вовсе перестает быть занятым, а то, что «горб» исчезает).

«Теплота испарения», разумеется, в точности совпадает с энергией и частиц в «живом» состоянии; мы получаем ее из (8.4), полагая $\zeta = 1$:

$$\frac{2}{3} \frac{U}{nkT} = \frac{2}{3} \frac{\int_0^\infty \frac{x^4 dx}{e^{x^2} - 1}}{\int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^{x^2} - 1}}.$$

Интеграл в знаменателе был уже рассмотрен. Интеграл, стоящий в числителе, равен

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{x^4 dx}{e^{x^2} - 1} &= \frac{3}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(1 + \frac{1}{\frac{5}{2^2}} + \frac{1}{\frac{5}{3^2}} + \frac{1}{\frac{5}{4^2}} + \dots \right) = \\ &= \frac{3}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{4} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{4} 1,341. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\frac{2}{3} \frac{U}{nkT} = \frac{1,341}{2,612} = 0,5134.$$

Мы видим, что энергия в насыщенном бозе-Эйнштейновском состоянии лишь немногим превосходит половину классического значения энергии (то же относится и к давлению). Если бы при изотермическом сжатии мы могли достигнуть этого состояния и пройти далее него (что, конечно, неосуществимо вследствие того, что идеальные законы сильно нарушаются влиянием объема частиц и сил взаимодействия), то частицы теряли бы приблизительно половину своей энергии постепенно, вследствие изменения функции распределения, а вторую половину — скачком, вследствие бозе-Эйнштейновской конденсации.

Область этого сильного вырождения отнюдь не лежит за границами возможностей эксперимента. Например, для гелия требуется плотность меньшая, чем та, которую имеет жидкий гелий при температуре $T = 1^{\circ}\text{K}$ [расчет произвести нетрудно, если воспользоваться результатом, даваемым (8.9), и сравнить (8.8) с нашим теперешним (8.1)].

Ф. Лондон указал, что эти любопытные особенности могут проявляться в том странном переходе, который происходит в жидким гелием при некоторой низкой температуре, составляющей несколько градусов Кельвина, в так называемой А-точке, где кривая теплоемкости обнаруживает при охлаждении внезапный подъем и падение в виде буквы А (рис. 5). Это как раз то, что мы могли бы ожидать в случае некоего завуалированного аллеломорфного перехода со скрытой теплотой перехода, проявляющейся не при какой-либо определенной температуре, а размазанной в небольшом интервале. То, что гелий при атмосферном давлении остается жидким

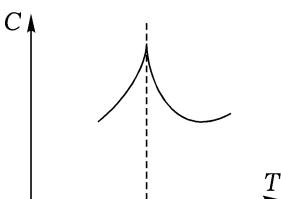


Рис. 5

даже при $T = 0$, показывает, что это состояние, будучи жидким, должно тем не менее обладать особенно высокой степенью упорядоченности, раз его энтропия равна нулю.

ГЛАВА 9

Излучение

Как я указал ранее (в начале седьмой главы), наши рассуждения охватывают частный случай электромагнитного излучения, которое характеризуется следующими чертами:

- 1) масса покоя исчезает, что делает энергию α_s линейной функцией импульса p_s ; до сих пор мы считали эту функцию квадратичной;
- 2) $\zeta = 1$ или, другими словами, число частиц или квантов является неопределенным.

Эти два свойства не взаимонезависимы. Действительно, в разделе, посвященном аннигиляции материи, мы показали, что кванты, имеющие массу покоя, практически исчезают, если число их остается неопределенным.

Между излучением и случаем бозе-эйнштейновской конденсации существует, разумеется, формальная аналогия, так как оба случая характеризуются условием $\zeta = 1$.

Для получения обычной теории достаточно рассмотреть нашу общую формулу для средних чисел заполнения в случае Бозе, а именно:

$$\bar{n}_s = \frac{1}{\frac{1}{\zeta} e^{\mu \alpha_s} - 1},$$

положив в ней $\zeta = 1$ и $\alpha_s = h\nu_s$ (и, разумеется, $\mu = \frac{1}{kT}$). Таким образом,

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\frac{h\nu_s}{kT}} - 1}, \quad (9.1)$$

дает среднее число квантов $h\nu_s$, в s -м состоянии (или число s -х осцилляторов полого пространства). Принимая во внимание, что имеется (см. гл. 7)

$$\frac{8\pi V \nu^2 d\nu}{c^3} \quad (9.2)$$

уровней (или осцилляторов) с ν_s , лежащим между ν и $\nu + d\nu$, получаем для плотности энергии (т. е. для $V = 1$) монохроматического излучения в интервале между ν и $\nu + d\nu$ выражение

$$\frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu, \quad (9.3)$$

т. е. знаменитую формулу Планка.

Есть, однако, одна сторона дела, которую следует обсудить подробнее. Я умышленно указал в предыдущих фразах на тесную аналогию между состоянием, отмечаемым индексом s и способным «вместить» один, два, три, … квантов $h\nu_s$, и квантовомеханическим осциллятором. Если принять эту точку зрения (которая, кстати сказать, является исторически наиболее ранней), то количества энергии $n_s h\nu_s$, или

$$0, h\nu_s, 2h\nu_s, 3h\nu_s, \dots, \quad (9.4)$$

приобретают смысл энергетических уровней этого осциллятора. Но уровни осциллятора являются в квантовой механике не целыми, а «полунечетными» кратными некоторой единицы классической частоты, умноженной на h . Этот результат теории был подтвержден опытом во всех подвергавшихся проверке случаях. Теоретику трудно удержаться от вопроса: будет ли какая-нибудь разница, если заменить схему уровней (9.4) схемой

$$\frac{1}{2}h\nu_s, \frac{3}{2}h\nu_s, \frac{5}{2}h\nu_s, \dots? \quad (9.5)$$

Это новое предположение не покрывается нашей формулой (7.1):

$$Z = \sum_{(n_s)} e^{-\mu \sum_s n_s \alpha_s}$$

(в которой суммирование производится по всем допустимым комбинациям $n_1, n_2, \dots, n_s, \dots$), так как во всех рассуждениях, основанных на этой формуле, мы всегда должны были считать n_s , целыми числами. Однако нетрудно оценить изменения, вызываемые новым предположением. Дело в том, что в общем методе «статистической суммы» (т. е. суммирование по состояниям) абсолютное значение нулевого уровня

энергии не играет роли. Если прибавить ко всем уровням системы постоянную C , то эта постоянная выпадет из всех результатов, если, конечно, не считать того, что средняя энергия U будет больше на величину этой постоянной. Но выражение (9.5) отличается от (9.4) лишь тем, что все уровни системы увеличены на постоянную

$$\sum_s \frac{h\nu_s}{2} = \frac{h}{2} \sum_s \nu_s. \quad (9.6)$$

Правда, эта постоянная бесконечна. Мы можем сказать только следующее: если изменить схему уровней согласно (9.5) вплоть до уровня с индексом $s = r$ (где r — какое-нибудь большое число), считая, разумеется, при этом нулевую энергию, равную

$$\frac{h}{2} \sum_{s=1}^r \nu_s,$$

чем-то неизменно присутствующим и не могущим проявиться ни в каком опыте по испусканию и поглощению, то ничего не изменится, каким бы большим ни было выбрано число r , и, быть может, можно пойти на то, чтобы $r \rightarrow \infty$. Однако нет никакой необходимости ломать себе голову над тем, допустимо ли вводить эту «бесконечную нулевую энергию». Совершенно очевидно, что вся эта процедура не может восприниматься серьезно и введена лишь для того, чтобы удовлетворить «квантового теоретика», которого полунечетные квантовые числа устраивают больше, чем целые.

С совершенно новой точкой зрения мы встречаемся в недавней работе Пенга и Борна, ставящей себе целью преодоление значительно более серьезных трудностей, возникающих в теории излучения (и вообще в квантовой теории поля), когда мы переходим от рассмотрения состояния термодинамического равновесия к квантово-механическому исследованию индивидуальных процессов взаимодействия. Сможет ли теория Борна и Пенга действительно преодолеть эти трудности — в настоящий момент еще нельзя сказать. Здесь я хочу лишь кратко показать, как эти авторы подходят к проблеме равновесия.

Борн и Пэнг приписывают в своей теории любому из осцилляторов полого пространства (характеризуемому индексом s) две фундаментально различные «ситуации» (я говорю «ситуации» потому, что термин «состояние» уже использован). Осциллятор может быть не возбужден вовсе — когда его энергия равна нулю, либо он может быть

возбужден, и тогда его энергия равна одной из энергий (9.5). Во втором случае мы можем сказать, что он «вмещает» 0, 1, 2, 3, … квантов или «атомов излучения» (мы будем для простоты считать числами заполнения осциллятора числа $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$). Так же, как и в обычной теории, число квантов остается неопределенным. Однако число осцилляторов, которые вообще возбуждены, должно быть равно заданному числу, которое мы обозначим через N .

Теория должна быть построена заново; впрочем, она очень проста. Начнем с (7.1), где, как и в (7.4), снова положим

$$e^{-\mu\alpha_s} = z_s, \quad \mu = \frac{1}{kT}; \quad (7.4)$$

тогда

$$Z = \sum_{(n_s)} z_1^{n_1} z_2^{n_2} \dots z_s^{n_s} \dots \quad (9.7)$$

Новые предположения сводятся к тому, что каждому n_s приписываются значения

$$n_s = 0, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots, \quad (9.8)$$

впрочем, с тем добавочным условием, что N , и только N , из всех n_s отличны от нуля.

Чтобы ввести это условие, пользуясь, как и в предыдущих случаях, комплексным интегрированием, прежде всего умножим каждую степень $z_r^{n_r}$ (с $n_r \neq 0$) на величину ζ и затем образуем сумму, не обращая внимания на добавочное условие. В результате получим:

$$\begin{aligned} f(\zeta) &= \prod_s (1 + \zeta z_s^{\frac{1}{2}} + \zeta z_s^{\frac{3}{2}} + \dots) = \prod_s \left(1 + \zeta z_s^{\frac{1}{2}} \frac{1}{1 - z_s} \right) = \\ &= \prod_s \left(1 + \frac{\zeta}{z_s^{-\frac{1}{2}} - z_s^{\frac{1}{2}}} \right) = \prod_s \left(1 + \frac{\zeta}{2 \operatorname{sh} \left(\frac{\mu\alpha_s}{2} \right)} \right). \end{aligned} \quad (9.9)$$

Наше Z является, очевидно, коэффициентом при ζ^N в $f(\zeta)$. Следовательно, в результате процесса, который мы уже дважды детально излагали, получим:

$$\log Z = -(N+1) \log \zeta + \log f(\zeta), \quad (9.10)$$

где ζ является действительным положительным корнем уравнения

$$0 = -\frac{N+1}{\zeta} + \frac{f'(\zeta)}{f(\zeta)} \quad (9.11)$$

(в выражении (9.10) опущен некоторый поправочный член, читатель, если захочет, может сам легко убедиться в допустимости этого). Из последнего выражения (9.9) и из (9.11), где мы опускаем несущественную единицу в $N+1$, без труда получаем

$$N = \sum_s \frac{1}{\frac{2}{\zeta} \operatorname{sh} \left(\frac{\mu \alpha_s}{2} \right) + 1}. \quad (9.12)$$

Легко догадаться, что означает выражение под знаком суммы: поскольку N есть число возбужденных осцилляторов, это выражение является средним «числом возбуждения» (противопоставляемым среднему числу заполнения \bar{n}_s).

Вычислим оба эти числа, начиная с последнего, поскольку оно нам более знакомо. Рассмотрим статистическую сумму (9.7). Отдельные ее члены являются, как мы знаем, относительными вероятностями различных возможных состояний целого (каждое состояние характеризуется совокупностью чисел n_s). Величина \bar{n}_s для данного s находится путем умножения каждого члена на соответствующее число n_s суммирования и деления на само Z . Это может быть сделано следующим образом¹:

$$\bar{n}_s = z_s \frac{\partial \log Z}{\partial z_s} = -\frac{1}{\mu} \frac{\partial \log Z}{\partial \alpha_s}. \quad (9.13)$$

Воспользуемся теперь выражением (9.10) для $\log Z$. Согласно (9.11) неявное (через посредство ζ) дифференцирование не дает ничего, и из (9.9) имеем:

$$\log f(\zeta) = \sum_s \log \left(1 + \frac{\zeta}{2 \operatorname{sh} \left(\frac{\mu \alpha_s}{2} \right)} \right). \quad (9.14)$$

¹Это выражение известно из (7.2), и мы можем позаимствовать его оттуда.

Следовательно,

$$\begin{aligned}\bar{n}_s &= -\frac{1}{\mu} \frac{\partial \log Z}{\partial \alpha_s} = \frac{1}{1 + \frac{\zeta}{2 \operatorname{sh} \left(\frac{\mu \alpha_s}{2} \right)}} \frac{\zeta}{2 \left[\operatorname{sh} \left(\frac{\mu \alpha_s}{2} \right) \right]^2} \frac{1}{2} \operatorname{ch} \frac{\mu \alpha_s}{2} = \\ &= \frac{1}{\frac{2}{\zeta} \operatorname{sh} \left(\frac{\mu \alpha_s}{2} \right) + 1} \frac{1}{2} \operatorname{cth} \frac{\mu \alpha_s}{2} = \frac{1}{\frac{2}{\zeta} \operatorname{sh} \left(\frac{\mu \alpha_s}{2} + 1 \right)} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\mu \alpha_s} - 1} \right).\end{aligned}\quad (9.15)$$

Полученное выражение имеет вполне прозрачный смысл, однако мы отложим его обсуждение.

Среднее число возбуждения s -го осциллятора (обозначим это число через \bar{e}_s) получается из (9.7) суммированием по всем членам, у которых n_s отлично от нуля, и делением на само Z . Так как рассматриваемые члены исчезают в случае $z_s = 0$, а другие остаются неизменными, то мы получаем:

$$\bar{e}_s = \frac{Z - Z(z_s = 0)}{Z} = 1 - \frac{Z(z_s = 0)}{Z}.$$

Отсюда

$$\log(1 - \bar{e}_s) = \log Z(z_s = 0) - \log Z.$$

Так как $z_s = 0$ означает, что $\alpha_s = \infty$, то из (9.10) и (9.9) получаем

$$\log(1 - \bar{e}_s) = -\log \left(1 + \frac{\zeta}{2 \operatorname{sh} \left(\frac{\mu \alpha_s}{2} \right)} \right) \quad (9.16)$$

или

$$\bar{e} = 1 - \frac{1}{1 + \frac{\zeta}{2 \operatorname{sh} \left(\frac{\mu \alpha_s}{2} \right)}} = \frac{1}{\frac{2}{\zeta} \operatorname{sh} \left(\frac{\mu \alpha_s}{2} \right) + 1}. \quad (9.17)$$

Действительно, это выражение и есть выражение, стоящее под знаком суммы в (9.12); оно же является первым множителем в (9.15).

Обсуждение этих результатов не представляет трудности. Числа возбуждения образуют нечто, весьма похожее на распределение Ферми,

с той лишь малосущественной разницей, что вместо $e^{\mu\alpha_s}$ стоит $2 \sinh \frac{\mu\alpha_s}{2}$.

Если мы хотим, чтобы (9.15) представляло виртуально формулу Планка, то \bar{e}_s должно быть сильно вырожденным, т. е. ζ должно быть очень большим. Согласно (9.12) это имеет место при очень больших N . Тогда \bar{e}_s будет очень близко к единице, вплоть до некоторого $s(\approx N)$, где оно падает до нуля. Выражение (9.15), которое мы можем писать в виде

$$\bar{n}_s = \bar{e}_s \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\mu\alpha_s} - 1} \right), \quad (9.18)$$

не будет при этом существенно отличаться от распределения Планка при условии, что N достаточно велико, чтобы виртуально охватить все распределение Планка. (Прекращая процесс около $s \approx N$, мы лишь прекращаем вносить в нулевую энергию доли $\frac{1}{2}\hbar\nu_s$, вследствие чего нулевая энергия остается конечной.)

На этом мы и закончим, сделав лишь одно дополнительное замечание.

Нулевая энергия остается конечной не в силу условия для N , а в силу допущения нулевого уровня для каждого осциллятора. Условие для N необходимо для ограничения общего числа возбужденных уровней снизу, а не сверху. Действительно, ничто не изменится, если заменить это условие неравенством: число возбужденных уровней должно быть $\geq N$ (условие $\leq N$, напротив, не годится).

Чтобы убедиться в этом, вспомним, что коэффициент ζ^N в $f(\zeta)$ был изолирован посредством образования вычета

$$\zeta^{-N-1} f(\zeta), \quad (9.19)$$

что это приводит к (9.10) и что, в результате, ζ должно быть очень большим. Если бы мы теперь вместо этого воспользовались условием неравенства ($\geq N$), то нам следовало бы собрать коэффициенты при всех $\zeta^{N'}$, для которых $N' \geq N$. Однако, чтобы избежать второго бесконечного процесса, соберем вместо этого те коэффициенты, для которых $N' < N$, и вычтем их из $f(1)$ (являющейся суммой всех коэффициентов). Таким образом мы составляем

$$(\zeta_{-1} + \zeta_{-2} + \dots + \zeta^{-N}) f(\zeta) = \zeta^{-1} \frac{1 - z^{-N}}{1 - \zeta^{-1}} f(\zeta) = \frac{1 - \zeta^{-N}}{\zeta - 1} f(\zeta)$$

и для Z в нашем случае получаем:

$$Z = f(1) - \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{1 - \zeta^{-N}}{\zeta - 1} f(\zeta) d\zeta.$$

Следует указать, что подынтегральное выражение не имеет сингулярности при $\zeta = 1$ (вообще имеется лишь одна сингулярность в начале координат); следовательно, мы можем выбрать для интегрирования окружность с $|\zeta| > 1$ и притом сколь угодно большую. После этого мы разбиваем интеграл на сумму двух интегралов соответственно двум членам в числителе. Первый, согласно теореме Коши, сокращается с $f(1)$ и

$$Z = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{\zeta^{-N}}{\zeta - 1} f(\zeta) d\zeta.$$

То, что теперь при $\zeta = 1$ имеется сингулярность, несущественно, так как уравнение уже получено; нам остается только оценить его. Мы делаем это, пользуясь методом наибольшего крутого спуска. Тогда, очевидно, для очень большого N :

1) при $\zeta > 1$ будет иметься седлообразная точка, при условии, однако, что если бы множители равнялись не $\frac{\zeta^{-N}}{\zeta - 1}$, а ζ^{N-1} , то она находилась бы при ζ , значительно большем единицы;

2) при этом результат будет практически тем же, что и ранее (изменение не может быть большим, чем в случае изменения N на единицу).

Если бы условие для N было опущено вовсе, то мы получили бы, как и в предыдущих случаях, $\zeta = 1$. Это недопустимо, так как легко видеть, что результат сильно отличался бы от формулы Планка.

Шредингер Эрвин

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Дизайнер М. В. Ботя

Компьютерная подготовка А. А. Давыдов
А. В. Широбоков
Компьютерная графика В. Г. Бахтиев
Корректура Е. Ф. Осипова

Лицензия ЛР № 020773 от 15.04.98. Подписано к печати 29.09.99.

Формат 60 × 84 $\frac{1}{16}$. Усл. печ. л. 5,58. Уч. изд. л. 5,81.

Гарнитура Computer Modern Roman.

Заказ № 1451. Тираж 1000 экз.

Издательский дом «Удмуртский университет»,
426011, г. Ижевск, ул. Майская, 23.

Типография Удмуртского госуниверситета,
426034, ул. Университетская, 1, корп. 4.

Международный научный журнал РЕГУЛЯРНАЯ И ХАОТИЧЕСКАЯ ДИНАМИКА

Журнал РХД выпускается с 1996 года. В нем публикуются результаты анализа регулярного и хаотического поведения детерминированных динамических систем. Учрежденный Российской Академией Наук и Московским государственным университетом им. М. В. Ломоносова, журнал следует традициям русской школы математики и механики.

РХД приветствует публикации, содержащие новые результаты в следующих областях:

- нелинейные динамические системы;
- детерминированный хаос;
- фрактальная динамика;
- симметрия алгебры Ли и гамильтонов формализм;
- теория самоорганизации и синергетика.

Основной круг читателей РХД — это ученые, занимающиеся классической и прикладной математикой, физикой, специализирующиеся по нелинейным системам, классической механике, математической физике, дифференциальным уравнениям и синергетике.

Наши реквизиты:

Адрес: 426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1

Телефоны: (3412)768–295

Факс: (3412)768–295

Расчетный счет №: 40702810168170101897 в Октябрьском ОСБ 8265

К/с 30101810400000000601, АКСБ РФ ОАО Удмуртский банк, г. Ижевск

БИК 049401601

ИНН 1833019801

Код по ОКОНХ: 87100, 19400 и др.

Код по ОКПО: 49635566

По всем вопросам подписки и доставки обращайтесь по электронной почте:

subscribe@uni.udm.ru