

Э. Шредингер

# ЛЕКЦИИ ПО ФИЗИКЕ

R&C  
Dynamics

Э. ШРЕДИНГЕР

# ЛЕКЦИИ ПО ФИЗИКЕ

Научно-издательский центр  
«Регулярная и хаотическая динамика»

2001

УДК 530

Интернет-магазин  
**MAFFESS**

<http://rcd.ru/shop>

Интересующие Вас книги, выпускаемые нашим издательством, дешевле и быстрее всего приобрести через наш интернет-магазин. Регистрация в магазине позволит вам

- подписаться на регулярную рассылку сообщений о книгах;
- самое быстрое приобретение новых книг до поступления их в магазин;
- индивидуальный подход к каждому заказчику.

Внимание! Зарубежных авторов (в т. ч. из стран СНГ) просим направлять свои заказы по адресу

[subscribe@uni.udm.ru](mailto:subscribe@uni.udm.ru)

---

### **Шредингер Э.**

Лекции по физике. — Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001, 160 стр.

В книге представлены лекции крупнейшего физика Э. Шредингера по статистической термодинамике и квантовой механике, также включена нобелевская лекция. В них содержатся оригинальные обсуждения, интересные комментарии, многие результаты получены самим автором. Изложение является кратким, ясным и доступным.

Для студентов и аспирантов, специалистов по теоретической физике.

**ISBN 5-93972-030-7**

© НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001

<http://rcd.ru>

## Содержание

<b>СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА . . . . .</b>	<b>5</b>
ГЛАВА 1. <b>Общее введение . . . . .</b>	<b>5</b>
ГЛАВА 2. <b>Метод наиболее вероятного распределения . . . . .</b>	<b>9</b>
ГЛАВА 3. <b>Обсуждение теоремы Нернста . . . . .</b>	<b>19</b>
ГЛАВА 4. <b>Примеры ко второй главе . . . . .</b>	<b>22</b>
ГЛАВА 5. <b>Флуктуации . . . . .</b>	<b>26</b>
ГЛАВА 6. <b>Метод средних значений . . . . .</b>	<b>31</b>
ГЛАВА 7. <b>Проблема <math>n</math> частиц . . . . .</b>	<b>46</b>
ГЛАВА 8. <b>Оценка формул. Предельные случаи . . . . .</b>	<b>58</b>
ГЛАВА 9. <b>Излучение . . . . .</b>	<b>86</b>
<b>Каноническое распределение квантовомеханических ам- плитуд . . . . .</b>	<b>94</b>
<b>ЧЕТЫРЕ ЛЕКЦИИ ПО ВОЛНОВОЙ МЕХАНИКЕ . . . . .</b>	<b>102</b>
<b>Лекция первая . . . . .</b>	<b>102</b>
1. Вывод основных идей волновой механики из гамильтоно- вой аналогии между обычной механикой и геометрической оптикой . . . . .	102
2. Обыкновенная механика — только приближение, не дейст- вительное для очень малых систем . . . . .	106
3. Боровские стационарные энергетические состояния как собственные частоты колебания волн . . . . .	108

<b>Лекция вторая</b> . . . . .	112
4. Краткое описание волновой системы водородного атома. Вырождение. Возмущение . . . . .	112
5. Физическое значение волновой функции. Вывод правила отбора и правил поляризации спектральных линий . . . .	113
6. Вывод собственного временного волнового уравнения . . .	118
7. Возмущение атома переменным электрическим полем . .	119
<b>Лекция третья</b> . . . . .	122
8. Теория вторичного излучения и дисперсии . . . . .	122
9. Теория резонансного излучения и изменения атомных состояний под влиянием падающего света, частота которого точно или почти совпадает с частотой естественного излучения . . . . .	125
10. Распространение волновой механики на системы с несколькими материальными точками . . . . .	128
11. Примеры: осциллятор, ротатор . . . . .	131
<b>Лекция четвертая</b> . . . . .	135
12. Учет движения ядра водородного атома . . . . .	135
13. Возмущение произвольной системы . . . . .	136
14. Взаимодействие между двумя произвольными системами	139
15. Физическое значение обобщенной $\psi$ -функции . . . . .	141
<b>ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ ИДЕЯ ВОЛНОВОЙ МЕХАНИКИ</b> .	143

# СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА<sup>1</sup>

---

## 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

---

<sup>1</sup>Перевод с английского и редакция Н. А. Толстого и П. П. Феофилова.

«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 соответствии с поставленной задачей) и подсчитать числа в классах так, чтобы было возможно судить о вероятности тех или иных свойств ансамбля. Разнообразии 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 степе-

ням 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,  $\dots, l, \dots$  и все состояния ансамбля охватываются — без перекрытия — классами, описываемыми всеми различными допустимыми совокупностями чисел  $a_l$ :

№ состояния	1	2	3	...	$l$	...	
Энергия	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$	$\varepsilon_3$	...	$\varepsilon_l$	...	(2.1)
Число заполнения	$a_1$	$a_2$	$a_3$	...	$a_l$	...	

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

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

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 «исчезающе 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 пренебрегать 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 функции, максимум которой мы ищем, логарифм  $P$ , учитывая дополнительные условия обычным методом множителей Лагранжа  $\lambda$  и  $\mu$ , 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  $\delta a_l$ , так что (при любом  $l$ ):

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

или

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

$\lambda$  и  $\mu$  должны быть определены из добавочных условий:

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

Путем почленного деления мы исключаем  $\lambda$ , 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:

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

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,  $\mu$  следовало бы определять из первого уравнения в зависимости от средней энергии и от характера системы (т. е. величин  $\varepsilon_l$ ). Естественно, что решить это уравнение в общем виде относительно  $\mu$  невозможно. В самом деле, очевидно, что функциональная зависимость между  $\mu$  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  $\mu$ , 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  $\mu$ , 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 самую 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  $\varepsilon_l$ ;  $U$  является в этих условиях средней энергией отдельной системы.

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

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

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  $\alpha_k$  и любого  $\beta_m$  (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  $\alpha_k$ . Оно, очевидно, находится суммированием (2.9) по всем  $m$ . В результате  $\sum e^{-\mu\beta}$  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 многого другого среднее значение их энергии) 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  $\mu$  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  $\mu$  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  $\mu$  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  $\mu$  должно быть универсальной функцией температуры  $T$ .

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

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

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

Следовательно, функция от  $\mu$ , играющая, как мы увидим, весьма важную роль, а именно функция

$$\log \sum_l e^{-\mu\epsilon_l} \quad (2.10)$$

[ее значение явствует 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  $\mu$  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  $\varepsilon_l$ ) фиксирована раз и навсегда, все зависит от одного параметра:  $\mu$  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 самое, 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  $\mu$  и всех  $\varepsilon_l$ , и напомним, 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 помощью которых мы можем управлять системой и изменять ее характер (т. е. уровни  $\varepsilon_l$ ).

При этом, разумеется, мы изменяем  $\varepsilon_l$  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), изменяя 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  $\varepsilon_l$  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.  $\mu$  должно при этом рассматриваться как интегрирующий множитель. Одного этого уже вполне достаточно, чтобы заключить, что  $\mu$  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  $\mu$  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  $\chi$  из (2.17) через  $\chi_A$  в случае системы  $A$ , через  $\chi_B$  в случае системы  $B$  и через  $\chi_{AB}$

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  $\text{const}$  во всяком случае не зависит от  $T$  и от «параметров» (объем и т. д.), от которых зависят  $\varepsilon_l$ .

Мы отбрасываем  $\text{const}$ , не вдаваясь пока в анализ того, что означает такое приравнение 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).

Образует «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  $\Psi$ ). Из замечаний, сделанных по поводу (2.13), легко видеть, что  $k \log Z$  является термодинамической  $\Psi$ -функцией не только по отношению к изменению температуры, но также и по отношению к параметрам (например, объему  $V$ ), от которых могут зависеть  $\varepsilon_l$ . 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  $\Psi$  следует рассматривать как функцию от  $T$  и от параметров типа  $V$ , т. е. от которых могут зависеть  $\varepsilon_l$ ; макроскопически эти параметры должны удовлетворять тому требованию, что при поддержании их постоянными система не совершает механической работы<sup>1</sup>.) Таким образом, статистическая трактовка, давая в принципе  $\Psi$  как функцию  $T$  и параметров, подобных  $V$ , дает исчерпывающую 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.]

---

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

## 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  $kL$  ( $= R =$  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  $\text{const}$  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 железа<sup>1</sup> 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  $\epsilon_l$ . 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.

---

<sup>1</sup>Под  $L$  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  $\varepsilon_l$  являются суммами любого уровня первой системы ( $\alpha_n$ ) и любого уровня второй системы ( $\beta_m$ ) 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.

а) *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:

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

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

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

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

### б) Осциллятор Планка

Уровни суть:

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

Отсюда

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

Далее,

$$\begin{aligned} \Psi &= k \log Z = -k \log \operatorname{sh} \frac{1}{2} x - k \log 2, \\ U &= T^2 \frac{\partial \Psi}{\partial T} = -k T^2 \frac{\operatorname{ch} \frac{1}{2} x}{\operatorname{sh} \frac{1}{2} x} \cdot \frac{1}{2} \left(-\frac{h\nu}{kT^2}\right) = \\ &= \frac{h\nu}{2} \frac{e^{x/2} + e^{-x/2}}{e^{x/2} - e^{-x/2}} = \frac{h\nu}{2} \frac{e^x + 1}{e^x - 1} = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{kT} - 1}. \end{aligned}$$

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  $\varepsilon$ . 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  $a_i$ , 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  $\omega$  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),

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

(Здесь снова все  $\omega_m$  должны быть, в конце концов, приравнены единице.)

Все это является совершенно строгим. Теперь, однако, мы должны составить суждение о производной  $\frac{\partial \overline{a_m}}{\partial \omega_m}$ , т. е. о характере изменения  $\overline{a_m}$  при изменении  $\omega_m$ . Для этой цели мы должны рассмотреть предыдущую формулу также и со значениями  $\omega$ , отличными от единицы (по крайней мере, с  $\omega$ , немного отличающимися от единицы). Выражение (5.2) для  $P$  часто используется в рассуждениях, подобных тем, которые приводились во второй главе, причем величины  $\omega$  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  $\omega_l$ , 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  $\omega_m$  (которое слегка меняется в окрестности единицы), то  $a_m$  с весьма хорошим приближением пропорционально  $\omega_m$ . Если принять это предположение, то из (5.4) вытекает, что при переходе к пределу  $N \rightarrow \infty$  имеем

$$\overline{a_m} = a_m$$

(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 большее, 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  $a_0 + a_1 = N$  и  $0 \cdot a_0 + \varepsilon \cdot a_1 = E$ , 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

четырёх, 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 имели<sup>1</sup>

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

Продифференцируем это выражение по  $\mu$  (при постоянных  $\varepsilon_l$  «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

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

или

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

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

<sup>1</sup>Черточка ( $\bar{\varepsilon}_l$ ) 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, означать: «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 речь идет о весьма общей теореме, имеющей фундаментальное значение. В-третьих, развиваемый здесь математический метод окажется очень полезным также и в других приложениях.

Нашей целью является вычисление средних значений  $a_i$  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

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

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

Если бы единственным ограничением для  $a_i$  являлось условие  $\sum a_i = N$ , 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  $\sum a_i \varepsilon_i = E$  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:

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

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  $\varepsilon_l$  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  $\varepsilon_l$ , 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  $\varepsilon_l$  становится бесконечной вблизи некоторой конечной энергии  $\varepsilon$ ; 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  $\varepsilon_l$ . 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  $\varepsilon_l$  не имеют общего делителя. (Этого всегда можно достигнуть, 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  $\tau$ , то мы выбираем единицу энергии в  $\tau$  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  $\omega$  в (6.3) виртуально равны единице и что  $0 = \varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \varepsilon_3$ . Первый множитель 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 множителя

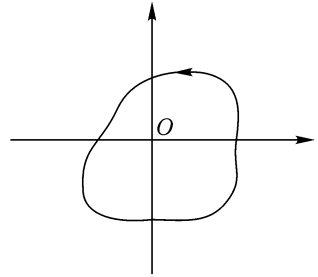


Рис. 2

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

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

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 подинтегральная 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; это 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 подинтегральной 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, подинтегральная 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  $iy$ , сообщаемого  $z$  вблизи  $z = z_0$ , подынтегральное выражение может быть написано следующим образом:

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

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:

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

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

Образно говоря<sup>1</sup>, 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  $\varepsilon_l$ ; 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  $[2\pi g''(z_0)]^{-1/2}$ , порядок малости которого равен  $N^{-1/2}$ . 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, наверно, 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  $\varphi (\leq 2\pi)$  — 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  $2\pi$ , а все целые числа  $\varepsilon_l$  — целыми кратными  $\frac{2\pi}{\varphi}$ ; т. е.

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

<sup>1</sup>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  $\varepsilon_l$ , что противоречит нашему предположению об отсутствии такого.

Это доказательство довольно искусственно и не очень импонирует физики, которому трудно поверить, что отдельный уровень  $\varepsilon_l$  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  $\varepsilon_l$  имеют общий делитель, они должны приобретать это свойство (не иметь делителя) в некоторой конечной точке ряда, например  $\varepsilon_m$ . 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

$$\omega_1 z_0^{\varepsilon_l} e^{2\pi i/p}.$$

Это, очевидно, вызывает конечные отклонения  $|f(z)|$  от  $|f(z_0)|$ , хотя при достаточно больших  $\varepsilon_l$  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  $\omega_l$ .) 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  $\omega_l$  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  $\omega$  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

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

Первый член не дает здесь ничего, так как  $g'(z) = 0$ . Уравнение (6.14) следует считать выполняющимся тождественно относительно  $\omega_l$ . 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  $\omega_l$  (хотя, как правило, не очень сильно и согласно (6.14) и (6.19) независимым от  $N$  образом). Мы получаем:

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

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

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

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  $\overline{a_i}$ . Таким образом, относительная флуктуация стремится к нулю, когда  $N$  и все  $\overline{a_i}$  стремятся к бесконечности. Распределение становится бесконечно острым. Средние значения, наиболее вероятные значения и вообще любые значения с исчезающей 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  $\mu$  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  $\mu$  от одного из  $\omega_l$  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  $\mu$  и одну из величин  $\omega_l$ :

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

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 написать<sup>1</sup>:

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

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, субнормальной<sup>2</sup>.

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

<sup>2</sup> Напомним случай отдельного осциллятора Ферми, где флуктуации  $\bar{a}_l$  оказались в точности равными нулю.

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 являлись множитель Лагранжа  $\mu$ , 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», —

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

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  $\varepsilon$  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  $\varepsilon_l$  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  $\varepsilon_l$ , 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  $\varepsilon_l$  как функцию индекса  $l$ , т. е. как  $\varepsilon(l)$ , и, следовательно, также и  $l$  как функцию  $\varepsilon$ ,  $l(\varepsilon)$ , выражающую число уровней, достигших предела  $\varepsilon$ . 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  $\Delta l$ . Тогда статистическая сумма может быть написана в виде:

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

где  $\varepsilon$  — значение энергии внутри интервала  $\Delta l$ . 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 подинтегральной функции или, если угодно, ее логарифма

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

Итак,

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

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 причины экспоненциальной зависимости частоты заполнения от  $\varepsilon$  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  $\varepsilon_l$  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,

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

Этот вывод не претендует на строгость (строгий вывод был дан ранее), однако он поясняет суть дела: чем больше часть общей энергии ( $E$ ), которая приходится на долю самой системы ( $\varepsilon_l$ ), тем мень-

ше  $(E - \varepsilon_l)$  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  $\varepsilon_l$  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 найденным, 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 то, что данное мной обещание не возвращаться к этим двум методам, все же математическая идея Дарвина — Фаулера, справляющаяся 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 закончили. 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 им<sup>1</sup>. 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!)  $\varepsilon_l$  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  $\varepsilon_l$  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  $\alpha_l$  и  $\varepsilon_l$ , — между ними существует лишь формальное сходство.)

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

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

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

<sup>1</sup>В случае отсутствия взаимодействия между частицами. Мы рассматриваем здесь только этот случай.



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–Дирака, 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 случаи 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

$$1) \quad a) \quad Z = \prod_s \frac{1}{1 - z_s} \quad (\text{Бозе–Эйнштейн}),$$

$$b) \quad Z = \prod_s (1 + z_s) \quad (\text{Ферми–Дирак}).$$

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  $\zeta$  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  $\zeta$  (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  $\alpha_s$ , расположенных между какими-либо близкими значениями энергии, пропорционально  $V$ . Следовательно, характеристический корень  $\zeta$  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  $\zeta$  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

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