

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

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

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

Это выражение раскрывает смысл уравнения (7.14).

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

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

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

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

Если не считать одного любопытного исключения (случай бозе-эйнштейновской конденсации, который мы подробно рассмотрим в дальнейшем), суммы в выражениях (7.14), (7.15) и (7.17) и им подобные

могут быть заменены интегралами. При этом мы можем не беспокоиться о точных значениях уровней α_s ; нас интересует лишь их плотность на единицу приращения энергии.

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

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

$$\frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3}.$$

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

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

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

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

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

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

1) $m = 0$ (фотоны),

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

В первом случае имеем

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

Во втором случае с превосходным приближением получим:

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

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

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

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

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

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

из (7.23) получаем

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

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

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

соответствует так называемому вторичному квантованию или квантованию поля.) n_s становится квантовым числом, и наше утверждение о том, что система квантовых чисел

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

определяет одно-единственное состояние газа, а не класс из

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

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

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

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

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

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

Вопрос этот, по моему мнению, следует признать открытым. По аналогии с предыдущим было бы весьма желательно остановить выбор

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Столь же просто может быть вычислено и давление

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

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

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

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

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

а так как это эквивалентно

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

то

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

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

ГЛАВА 8

Оценка формул. Предельные случаи

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

Прежде всего из (7.24),

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

получаем функциональную зависимость между

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

Далее, из (7.26) и (7.30) получаем:

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

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

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

При очень малом ζ получаем для отношения двух интегралов:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Разрешение этого парадокса заключается в том, что этот множитель, если вычислять его, применяя классическую статистику к квантовым уровням отдельных частиц, равен не единице, а $n!$. В этом еще

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

$$\bar{n}_s = \frac{1}{\frac{1}{\zeta} e^{\mu\alpha_s} \mp 1}. \quad (8.6)$$

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

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

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

$$\bar{n}_s \approx \zeta \quad (8.7)$$

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

Ответ на этот вопрос легко получить из (8.1):

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

или

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

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

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

Примечание:

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

Следовательно, при этих условиях,

$$\frac{1}{\zeta} = 255\ 570. \quad (8.9)$$

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

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

область заметного вырождения газа безусловно находится в пределах возможностей опыта, однако эти эффекты вырождения (как я уже сказал) неотделимы от ван-дер-ваальсовых поправок.

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

Вспомним, что мы получили:

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

откуда энтропия

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[Логарифмируя и умножая на nk , получаем формально, по аналогии с (8.12) и (8.13), формулу для давления пара вещества с огромной теплотой испарения, равной величине nmc^2 , деленной на механический эквивалент теплоты.] В качестве примера воспользуемся случаем гелия при нормальных условиях, точными данными для которого мы уже

пользовались ранее. Число частиц в кубическом сантиметре $\frac{n}{V}$ будет теперь, очевидно, меньше за счет множителя¹:

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

Вычисление экспоненты дает:

$$10^{-6,9343\dots \times 10^9}. \quad (8.21)$$

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

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

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

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

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

¹Меньше, чем 6×10^{23} в 22 литрах.

из этой величины,

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

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

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

а средний квадрат импульса — порядок величины

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

θ всегда значительно больше, чем те низкие температуры T , которые мы рассматривали выше. Она варьирует от 88 (Pb) примерно до 2000 (C), причем существуют вполне объяснимые основания к тому, чтобы она была мала лишь в случае тяжелых атомов и особенно

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

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

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

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

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

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

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

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

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

видим, что нам нужно знать оба интеграла в виде функций от ζ . Для не слишком больших ζ , (фактически для $\zeta \ll 1$) можно воспользоваться разложением

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

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

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

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

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

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

$$\frac{2}{3} \frac{I_4}{I_2} = 1 \mp \frac{1}{2^{5/2}} \zeta + \dots, \quad (8.26)$$

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

Среднее вырождение. Этот случай до сих пор не приобрел практического интереса. Математически он характеризуется, естественно,

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

плохой сходимостью обоих рядов, выведенных для случая слабого вырождения, и того ряда, который мы получим для случая сильного вырождения. Я рассматриваю случай среднего вырождения только для того, чтобы указать на небольшое упрощение, которым можно пользоваться при любых $\zeta \leq 1$.

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

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

откуда

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

и, в результате итерации,

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

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

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

а) *Сильное вырождение в случае Ферми–Дирака.* (Повсюду берется нижний знак.) Первое приближение для очень больших ζ может быть

получено без труда, так как характеристический множитель подынтегрального выражения, а именно дробь

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

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

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

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

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

а (8.1) и (8.4) дают:

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

Из первого выражения:

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

Следовательно, из второго выражения (8.29):

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

Последнее уравнение содержит полное описание термодинамического поведения газа Ферми в состоянии крайнего вырождения. Наиболее замечательным при этом является то, что из формул исчезает температура. Это — неизбежное следствие теоремы Нернста. Газ ведет себя

как «чисто механическая система», что и должно иметь место согласно теореме Нернста для любой системы в пределе при $T \rightarrow 0$. Заметим, кстати, что уравнение состояния, а именно

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

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

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

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

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

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

Современная теория объясняет все это удовлетворительным образом. Доля, вносимая участием электронов в теплоемкости, сводится к нулю вследствие того, что U не зависит от T . Тем не менее, частицы, даже при наиболее низких температурах, сохраняют значительные скорости, так как принцип Паули вынуждает их занимать n наименьших состояний, наивысшее из которых имеет энергию, значительно более

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

высокую, чем $\frac{3}{2}kT$. Объяснение электро- и теплопроводности и их отношения получается вполне удовлетворительным (так же, как и объяснение целого ряда эффектов, как, например, эффекта Холла, термоэлектричества и т. д.). Парадокс, связанный с эффектом Ричардсона, оказывается неизбежным следствием термодинамики: «электронный пар», испускаемый металлом, вследствие своей значительно меньшей плотности, должен обладать свойствами невырожденного газа при той же самой температуре, подобно тому, как, например, насыщенный пар над холодным кристаллом является классическим идеальным газом, хотя атомы внутри кристалла могут практически находиться уже в состоянии с нулевой энергией. Механическое объяснение того, почему электроны, вылетающие из металла в эффекте Ричардсона, обладают совершенно иным распределением по скоростям (они имеют скорости много меньшие, чем внутри металла), заключается в том, что при выходе они должны преодолевать потенциальный барьер в несколько вольт, совершенно так же, как атомы, испаряющиеся из твердого тела или жидкости. Этот потенциальный барьер играет по отношению к электронам ту же самую роль, что и стенки сосуда по отношению к обычному газу; он сдерживает частицы в замкнутом пространстве.

Сильное вырождение электронного газа при комнатной температуре и даже при высоких температурах, необходимых для эффекта Ричардсона, является следствием совместного действия двух причин: 1) сравнительно высокой плотности электронов $\frac{n}{V}$, примерно такой же, как и плотность атомов в твердом теле, и 2) их небольшой массы, составляющей примерно $\frac{1}{2000}$ массы ядра водорода. Согласно (8.30) это приводит к высоким значениям $\log \zeta$, требуемым для вырождения в случае Ферми.

Макроскопические свойства металлов, обусловленные свойствами электронов — за исключением, как я полагаю, лишь случая диамагнетизма и, может быть, сверхпроводимости, которую мы пока еще не понимаем, — не связаны с теми электронами, которые находятся в области плотной упаковки, где они занимают подряд все уровни. Переход на соседний уровень предопределяется здесь принципом Паули; например, электрическое поле, приложенное к металлу «слева направо», заставит (отрицательные) электроны предпочесть те уровни, которые обладают импульсом, направленным «справа налево». Выбора нет, «автобус полон» — все места заняты. Таким образом, мы убеждаем-

ся в громадной важности этой «переходной области», в которой числа заполнения \bar{n}_s (8.24') изменяются при возрастании

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

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

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

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

множитель

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

ведет себя так, как показано на рис. 3. До сих пор мы аппроксимировали это выражение ломаной линией, ординаты которой равнялись либо 1, либо 0. Мы продолжаем рассматривать это в качестве первого приближения, однако вводим поправку в окрестности критического значения абсциссы $\sqrt{\log \zeta}$. Несколько более удобно пользоваться переменной

$$u = x^2, \quad (8.32)$$

где $u_0 = \log \zeta$ является критической абсциссой (u есть, разумеется, энергия). Тогда

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

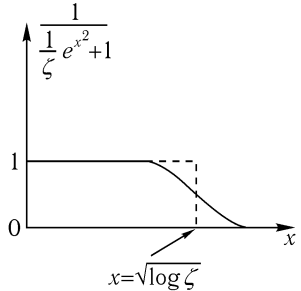


Рис. 3

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

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

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

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

получаем

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

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

Тогда

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

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

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

и, в общем случае,

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

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

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

где B_p — числа Бернулли.

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

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

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

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

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

так что

$$1 = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{V}{n} 2,612. \quad (8.16)$$

Удивительно здесь то, что это — наибольшее значение, которое интеграл принимает при $\zeta \leq 1$. Вспомним, однако, уравнение, выведенное для определения ζ из n и других данных. Оно являлось уравнением для минимума в методе наиболее крутого спуска. Этот минимум, несомненно, имелся во всех случаях. Однако мы сталкиваемся с тем фактом, что если при данной температуре в данном объеме число частиц превышает число n , определяемое из (8.16), то ζ определено быть не может.

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

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

Отсюда сразу видно, что верхний предел суммы отсутствует. Независимо от того, будет ли первый, наинизший уровень α_s в точности равен нулю (как мы принимаем) или нет, первый член суммы может быть сделан столь угодно большим без того, чтобы какой-либо член становился отрицательным при приближении ζ снизу к значению $e^{\mu\alpha_s}$ (при этом безразлично, будет последнее в точности равно или немного больше единицы).

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

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

мы можем расположить на наинизшем уровне любую значительную долю, например βn общего числа частиц. (В случае, если первые 2, 5 или 20 уровней в точности одинаковы — вырождены, следует ввести

небольшое видоизменение; оно достаточно просто, и мы предоставляем произвести его самому читателю.)

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

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

откуда энергия

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

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

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

Эта величина все еще очень мала, однако имеет порядок не n^{-1} , а лишь $n^{-2/3}$, как можно видеть из выражения (8.1), остающегося справедливым по порядку величины. Тогда из (7.14) и (8.36) мы можем уже уверенно положить в этом члене $\zeta = 1$, что приведет к числу заполнения, имеющему порядок $n^{2/3}$.

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

Одним словом, выражение (8.16) остается справедливым, независимо от того, равно ли число действительно имеющихся частиц значению n , получаемому из (8.16), или же оно превышает эту величину.

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

В «живых», если можно так выразиться, останутся только n частиц, они будут распределены вдоль оси энергии по закону, близкому к закону излучения абсолютно черного тела, в то время как остальная часть, так сказать, «сконденсируется» на наимизшем состоянии (рис. 4).

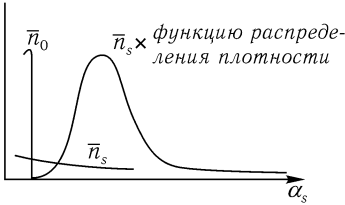


Рис. 4

Если температура поддерживается постоянной, то при сжатии или расширении тело будет вести себя подобно насыщенному пару, соприкасающемуся со своей конденсированной фазой. Термодинамическое состояние (например, давление, плотность энергии) не будет меняться до тех пор, пока все вещество не сконденсируется или не испарится (это означает не то, что наимизшее состояние

вовсе перестает быть занятым, а то, что «горб» исчезает).

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

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

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

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

Следовательно,

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

Мы видим, что энергия в насыщенном бозе-эйнштейновском состоянии лишь немногим превосходит половину классического значения энергии (то же относится и к давлению). Если бы при изотермическом сжатии мы могли достигнуть этого состояния и пройти далее него (что, конечно, неосуществимо вследствие того, что идеальные законы сильно

нарушаются влиянием объема частиц и сил взаимодействия), то частицы теряли бы приблизительно половину своей энергии постепенно, вследствие изменения функции распределения, а вторую половину — скачком, вследствие бозе-эйнштейновской конденсации.

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

Ф. Лондон указал, что эти любопытные особенности могут проявляться в том странном переходе, который происходит в жидком гелии при некоторой низкой температуре, составляющей несколько градусов Кельвина, в так называемой Λ -точке, где кривая теплоемкости обнаруживает при охлаждении внезапный подъем и падение в виде буквы Λ (рис. 5). Это как раз то, что мы могли бы ожидать в случае некоего завуалированного аллеломорфного перехода со скрытой теплотой перехода, проявляющейся не при какой-то определенной температуре, а размазанной в небольшом интервале. То, что гелий при атмосферном давлении остается жидким даже при $T = 0$, показывает, что это состояние, будучи жидким, должно тем не менее обладать особенно высокой степенью упорядоченности, раз его энтропия равна нулю.

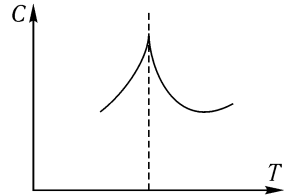


Рис. 5

ГЛАВА 9

Излучение

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

1) масса покоя исчезает, что делает энергию α_s линейной функцией импульса p_s ; до сих пор мы считали эту функцию квадратичной;

2) $\zeta = 1$ или, другими словами, число частиц или квантов является неопределенным.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

т. е. знаменитую формулу Планка.

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

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

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

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

Это новое предположение не покрывается нашей формулой (7.1):

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

(в которой суммирование производится по всем допустимым комбинациям $n_1, n_2, \dots, n_s, \dots$), так как во всех рассуждениях, основанных на этой формуле, мы всегда должны были считать n_s целыми числами. Однако нетрудно оценить изменения, вызываемые новым предположением. Дело в том, что в общем методе «статистической суммы» (т. е. суммирование по состояниям) абсолютное значение нулевого уровня энергии не играет роли. Если прибавить ко всем уровням системы постоянную C , то эта постоянная выпадет из всех результатов, если, конечно, не считать того, что средняя энергия U будет больше

на величину этой постоянной. Но выражение (9.5) отличается от (9.4) лишь тем, что все уровни системы увеличены на постоянную

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

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

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

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

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

Борн и Пенг приписывают в своей теории любому из осцилляторов полого пространства (характеризуемому индексом s) две фундаментально различные «ситуации» (я говорю «ситуации» потому, что термин «состояние» уже использован). Осциллятор может быть не возбужден вовсе — когда его энергия равна нулю, либо он может быть возбужден, и тогда его энергия равна одной из энергий (9.5). Во втором случае мы можем сказать, что он «вмещает» 0, 1, 2, 3, ... квантов или «атомов излучения» (мы будем для простоты считать числами заполнения осциллятора числа $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$). Так же, как и в обычной теории, число

квантов остается неопределенным. Однако число осцилляторов, которые вообще возбуждены, должно быть равно заданному числу, которое мы обозначим через N .

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

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

тогда

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

Новые предположения сводятся к тому, что каждому n_s приписываются значения

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

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

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

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

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

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

где ζ является действительным положительным корнем уравнения

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

(в выражении (9.10) опущен некоторый поправочный член, читатель, если захочет, может сам легко убедиться в допустимости этого). Из

последнего выражения (9.9) и из (9.11), где мы опускаем несущественную единицу в $N + 1$, без труда получаем

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

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

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

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

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

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

Следовательно,

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

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

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

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

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

Отсюда

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

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

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

или

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

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

Обсуждение этих результатов не представляет трудности. Числа возбуждения образуют нечто, весьма похожее на распределение Ферми, с той лишь малосущественной разницей, что вместо $e^{\mu\alpha_s}$ стоит $2 \operatorname{sh} \frac{\mu\alpha_s}{2}$. Если мы хотим, чтобы (9.15) представляло виртуально формулу Планка, то \bar{e}_s должно быть сильно вырожденным, т. е. ζ должно быть очень большим. Согласно (9.12) это имеет место при очень больших N . Тогда \bar{e}_s будет очень близко к единице, вплоть до некоторого s ($\approx N$), где оно падает до нуля. Выражение (9.15), которое мы можем писать в виде

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

не будет при этом существенно отличаться от распределения Планка при условии, что N достаточно велико, чтобы виртуально охватить

все распределение Планка. (Прекращая процесс около $s \approx N$, мы лишь прекращаем вносить в нулевую энергию доли $\frac{1}{2}h\nu_s$, вследствие чего нулевая энергия остается конечной.)

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

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

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

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

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

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

и для Z в нашем случае получаем:

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

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

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

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

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

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

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

КАНОНИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИХ АМПЛИТУД¹

Определение статистической энтропии термодинамической системы всегда основывается на подсчете числа перестановок при тех или иных определенных ограничениях. На физическом языке это означает подсчет числа различных микросостояний, которые неразличимы для макроскопического наблюдателя — одинаковы с точки зрения макроскопических свойств, единственно доступных для такого наблюдателя. Среди таких свойств главную роль обычно играет полная энергия системы. Для подсчета упомянутых состояний обычно применяемый метод обосновывается предположением о том, что каждая система — будь она большая и мы реально экспериментируем с ней, или она — одна из огромного множества микросистем, на которые мы подразделяем большую систему, — всегда находится в состоянии сколь угодно точно определенной энергии, т. е. находится на одном из своих «квантовых энергетических уровней», если данная система подчиняется законам квантовой механики. Нас интересует рассмотрение именно этого случая.

Предположение о вполне определенных энергетических уровнях нельзя, однако, примирить с самими основами квантовой механики. Такое предположение все же принимают, ибо оно привычно, весьма удобно и дает в сущности тот же результат, что и последовательная точка зрения на энергию как на величину, которая почти всегда является не вполне определенной, испытывает некоторый разброс, относительно малый в случае большой системы, но зачастую большой для малых систем.

Здесь будет показано, что для одиночной системы в условиях тепловой бани разброс энергии очень близок к статистической флуктуации

¹Впервые опубликовано как приложение ко 2-му изд. книги «Статистическая термодинамика» (Кембридж, 1952) (*E. Schrödinger. Statistical Thermodynamics. Cambridge University Press, 1957, p. 89–95*). Перевод В. А. Белокопя.

во времени, вычисляемой из упрощенных не слишком обоснованных соображений.

В связи с этим мне хотелось бы изложить обобщенное доказательство того, что последовательная точка зрения приводит к тому же термодинамическому результату, что и куцый, но удобный метод «развешивания» одиночных микросистем по своим собственным точно заданным энергетическим уровням. Такое доказательство очень важно. Ибо можно придерживаться любого мнения о том догмате всякого ортодоксального квантового теоретика, что мы реально и *физически* «вешаем» объект на один из этих энергетических уровней, когда измеряем энергию объекта. Но догмат этот едва ли оправдывает даже *мысленную* процедуру такого рода для бесчисленных микросистем, энергию которых мы не только не измеряем, но даже и не думаем о возможности подобного измерения. В буквальном смысле подобный догматический подход означал бы, что физический процесс состоит из цепи «припадков и судорог» — последовательных передач порции энергии между микросистемами, даже без каких-либо помех со стороны наблюдающего «субъекта». Подобная точка зрения, если ее рассмотреть всерьез, может сойти разве что за метафору, иногда удобную.

Состояние объекта мы будем ассоциировать с волновой функцией. Тем самым мы приписываем объекту «чистое состояние» — в противоположность «смешанному состоянию», математическим эквивалентом которого является матрица плотности. Слишком строгие теоретики могут оспаривать такое использование волновой функции, не определяемой экспериментально. Но тогда они должны были бы перестать совершенно пользоваться волновыми функциями, поскольку ни одна волновая функция не определяется экспериментально.

Здесь я не вижу никаких возражений против использования волновой функции в указанном смысле и считаю такой подход достаточно общим для выяснения нашего главного пункта — того, что числа перестановок и статистическая энтропия, вычисляемая по этим числам, — все эти величины следуют непосредственно из самой схемы собственных значений энергии. Тогда становится ясным, что привычная, но незаконная процедура изучения возможных распределений ансамбля по дозволенным уровням (и аналогичные методики) просто не нужна.

Для этого мы должны начать все сначала. отождествление статистических концепций нашей модели с термодинамическими концепциями для физического объекта не может обойтись без некоторых фундаментальных предположений.

Квантовомеханические энергетические уровни большой (по лабораторной шкале) системы сильно вырождены. Пусть мультиплетность собственного значения E_r энергии составляет m_r . Предположим, что энтропия большой системы с энергией E_r равна

$$S = k \ln m_r, \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана. Такое определение находится, разумеется, в полном соответствии с тем, чем мы обычно пользуемся, поскольку m_r это, очевидно, «число различных способов, которыми энергия E_r может быть размещена в системе». Однако в данном изложении мы должны называть именно это утверждение основным, фундаментальным предположением № 1. Предположение № 2 будет более рискованным: оно принимает на себя всю ответственность — в данном контексте — за извечную загадку «молекулярного беспорядка». Речь идет о том, что мы предполагаем следующее: в большой системе при определенных обстоятельствах (при малых неконтролируемых непрекращающихся возмущениях — см. ниже) квадраты квантовомеханических амплитуд или «интенсивности возбуждения» в среднем по времени одинаковы для каждой из m_r собственных функций, принадлежащих одному и тому же собственному значению E_r . Достаточно, чтобы это предположение имело силу только в весьма широком понимании, а именно: что за длительную историю системы не обнаружится никакого предпочтения для какой-либо собственной функции из этого, как правило бесконечного, множества вырожденных функций. Более того, квантовомеханические уравнения движения таковы, что справедливость предположения № 2 не нарушается с течением времени, т.е. «условие хаотизованности» в квантовой механике является инвариантным. В частном случае задачи об электронных уровнях в электрическом поле это условие приводит к корректным результатам при вычислении интенсивностей спектральных компонент при штарк-эффекте, когда мультиплетность уровней мала и условия возмущения представляются более контролируруемыми, чем при термодинамическом рассмотрении.

Теперь, кроме системы с собственными значениями энергии E_r с мультиплетностью m_r , нам предстоит рассмотреть вторую систему — с собственными значениями энергии E_s с мультиплетностью p_s . Мы складываем обе системы, но сперва только мысленно, рассматривая их как одну «комбинированную» систему.

Общее для двух составляющих собственное значение энергии

$$E_r + F_s \quad (2)$$

обладает по меньшей мере мультиплетностью $m_r p_s$, поскольку любая из m_r собственных функций энергии E_r (назовем ее пока ψ), если ее умножить на любую из p_s собственных функций энергии E_s (скажем, Φ), даст собственную функцию собственного значения энергии $E_r + E_s$ комбинированной системы.

Более того, при любом состоянии комбинированной системы интенсивность возмущения, т. е. квадрат абсолютной величины любой амплитуды вида $\Phi\psi$, складывается с квадратом амплитуды собственного значения E_r первой системы и, разумеется, с квадратом амплитуды значения F_s второй системы.

Далее мы продолжим следующим образом:

1) разрешаем любой контакт между двумя системами при том лишь ограничении, что описание состояния этих систем может остаться таким же, как и до контакта, т. е. системы описываются так же, как если бы контакта не было. Такое приближение допустимо и нередко в квантовой механике используется;

2) пусть комбинированная система пребывает в своем энергетическом состоянии

$$E = E_r + E_s; \quad (3)$$

3) вторая система считается столь обширной (тепловой баней!), что для любого значения E_r найдется энергетическое состояние «бани» F_s , удовлетворяющее (3) при данном фиксированном значении полной энергии двух систем E , мультиплетность которой составляет, таким образом,

$$\sum_r m_r p_s \quad (4)$$

— сумму по всем r , где s удовлетворяет соотношению (3). Строго говоря, значение E_r следует ограничить сверху¹, но в предельном случае очень большой тепловой бани это ограничение становится ненужным.

Для комбинированной системы из предположения № 2 следует, что квадраты ее амплитуд собственных волновых функций, характеризующихся собственными значениями энергии первой системы E_1 ,

¹Для выполнения условия $E_r \ll E$, см. ниже. — *Прим. перев.*

E_2, \dots, E_r, \dots , относятся друг к другу, соответственно, как

$$m_1 p_{s'}, m_2 p_{s''}, \dots, m_r p_s, \dots, \quad (5)$$

где обозначения, надеюсь, недвусмысленны.

Следовательно, эти произведения с таким же успехом выражают отдельно для первой системы относительные величины квадратов ее амплитуд с различными E_r ; более того, в согласии с нашим предположением №1 имеем

$$k \ln p_s = S(F_s) = S(E - E_r), \quad (6)$$

где S — энтропия тепловой бани как функция энергии ее. Поскольку энергию рассматриваемой системы E_r можно считать малой по сравнению с энергией комбинированной системы E , то достаточно ограничиться таким приближением:

$$k \ln p_s = S(E) - \frac{\partial S(E)}{\partial E} E_r = S(E) - E_r/T, \quad (7)$$

где T — температура.

Следовательно,

$$m_r p_s = m_r \{ \exp(-E_r/kT) \} \cdot \{ \exp(S(E)/k) \}. \quad (8)$$

Множитель в первых фигурных скобках зависит от индекса r и поэтому может быть опущен, поскольку мы интересуемся только отношениями величин. Абсолютные величины — это вопрос нормировки, а сумма всех квадратов абсолютных величин амплитуд отдельно для первой системы обычно при этом нормируется на единицу.

Таким образом, в тепловой бане, задающей температуру для нашей рассматриваемой системы (с энергией E_r , которая может быть и большой, и малой), мы получили точно такое же каноническое распределение квадратов амплитуд, как и при обычной трактовке вероятностей пребывания системы на том или ином энергетическом уровне. И в самом деле, тот, кто остается верен ортодоксальным догмам квантовой механики, может найти лишь незначительную разницу между этими двумя утверждениями, поскольку для него квадраты амплитуды имеют точный смысл нахождения данной системы на данном интересующем нас (энергетическом) уровне, если он измеряет энергию системы;

если же ортодокс измерением энергии не занимается, то он вам ответит, что вопрос этот просто его не касается.

Я не могу согласиться с таким отношением к обсуждаемой проблеме. Ибо при теоретическом анализе конкретного эксперимента мы должны, как правило, рассматривать довольно много физических данных, которые не подлежали измерению во время проводимого и анализируемого эксперимента.

Чтобы проиллюстрировать уменьшение числа основных предположений, достигаемое при нашем методе рассуждений, предположим, что системой (с E_r) является электромагнитная радиация в полости, образованной толстыми стенками, обеспечивающими однородную температуру. В таком случае планковская формула черного излучения может быть выведена просто методом приписывания каждому «излучательному осциллятору» (т.е. классической собственной частоте полости) хорошо известных равноотстоящих энергетических уровней квантового осциллятора и рассмотрения уровней всего «излучательного тела» как аддитивно составленных из всевозможных комбинаций осцилляторных уровней. Я бы сказал так: просто эта структура из уровней является необходимой и имеет непосредственное отношение к рассматриваемой задаче.

Нет никакой необходимости в более категорическом предположении, которое обычно делается, а именно, что каждый индивидуальный излучающий осциллятор всегда вмещает в себя целое число квантов $h\nu$, или, как иногда говорят, что в любом состоянии, отмечаемом у данного индивидуального излучающего осциллятора, всегда имеется целое число фотонов данного специфического сорта. Концепция фотонов как «порций лучистой энергии», понимаемая вне рамок фундаментальной идеи о структуре спектра собственных значений, становится необязательной, почти делом вкуса, во всяком случае для задачи построения статистической термодинамики.

В нашем выводе канонического распределения (8) имеется некоторая непоследовательность: комбинированная система «тепловая баня + рассматриваемая система» предполагалась с определенной энергией E . Наш вывод в этом отношении следовал старому образчику — начинать с «микрканонического распределения» для большой системы и получать каноническое распределение для малой ее подсистемы, свободно контактирующей (обменом энергии) с остальной частью большой системы. Я не думаю, что эта традиционная непоследовательность

очень серьезна. Вполне очевидно, что почти любое умеренно острое (например, то же каноническое) распределение комбинированной системы приводит к тому же результату.

Вся термодинамика данной системы может быть выведена из канонического распределения (8) квантовомеханических амплитуд. Для включения в теорию «внешней работы» следует допустить, что уровни E_r зависят от наблюдаемых параметров (таких, как объем; с макроскопической точки зрения эти параметры должны удовлетворять требованию, что система не совершает механической работы, если эти параметры остаются постоянными).

Теперь мне хотелось бы показать, что наше основное предположение (1) для больших систем может быть апостериори если не оправдано, то, по меньшей мере, согласовано с тем, что следует из (8). Для этого запишем среднее значение энергии системы

$$\langle E \rangle_r = \frac{\sum E_r m_r \exp(-E_r/kT)}{\sum m_r \exp(-E_r/kT)} = kT^2 \frac{d \ln Z}{dT}, \quad (9)$$

где

$$Z = \sum m_r \exp(-E_r/kT) \quad (10)$$

называется «статистической суммой». Таким образом,

$$\langle E \rangle_r dT = kT^2 d \ln Z$$

или

$$-d\left(\frac{\langle E \rangle_r}{T}\right) + \frac{d\langle E \rangle_r}{T} = kd \ln Z,$$

а в итоге

$$d\langle E \rangle_r = Td\left(\frac{\langle E \rangle_r}{T} + k \ln Z\right). \quad (11)$$

Поэтому энтропию *рассматриваемого объекта* логично приравнять следующему выражению:

$$S = \frac{\langle E \rangle_r}{T} + k \ln Z = k \frac{d}{dT} (T \ln Z). \quad (12)$$

¹Внешние параметры предполагаются неизменными. — *Прим. перев.*