

НОВЫЕ ПРИНЦИПЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ БОЗЕ-ЭЙНШТЕЙНА В СВЯЗИ С ВОПРОСОМ О ФИЗИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ МАТЕРИИ.

Иг. Е. Тамм.

§ 1. Введение. — § 2. Некоторые основные положения классической статистической механики. — § 3. Критическое уточнение принципов статистической механики. — § 4. Законы идеальных газов. — § 5. Законы квантового или светового газа. — § 6. Физический смысл теории Бозе-Эйнштейна. — § 7. Интерференция молекул и теория де-Бройля. — § 8. Некоторые следствия интерференции молекул.

§ 1. Введение.

Летом 1924 года появились две работы индусского физика Бозе, вслед за которыми последовали работы Эйнштейна, существенно углубившие идеи Бозе и значительно расширившие область их применения. Работы эти вносят существенно новую струю в развитие термодинамики и статистической механики. Хотя выдвинутые Бозе и Эйнштейном новые принципы статистической механики находятся в настоящее время в процессе интенсивной разработки и далеко еще не приняли стройной, законченной формы, однако, они привели уже к ряду важных результатов, которые, по всей вероятности, станут прочным достоянием теоретической физики. Главные из этих результатов сводятся к следующему:

1) вскрыт ряд противоречий, к которым приводит статистическая механика в ее прежней классической форме, и указан способ их устранения;

2) на основании новых принципов исчисления термодинамической вероятности внесены поправки в классические формулы кинетической теории газов и предсказан ряд новых явлений, могущих подвергнуться опытной проверке;

3) выяснена глубокая физическая связь между новыми принципами исчисления вероятностей и одной из интереснейших новых квантовых теорий — теорией де-Бройля (L. de Broglie), обещающей пролить неожиданный свет на физическую природу материи;

4) впервые дан хотя и чисто формальный, но зато свободный от внутренних противоречий вывод знаменитой формулы Планка для спектра черного тела, являющейся краеугольным камнем всей квантовой теории.

В настоящей статье, не следуя исторической последовательности развития идей, мы постараемся вкратце очертить физический смысл и основные выводы теории Бозе-Эйнштейна, и вместе с тем постараемся показать, что необходимость устранить накопившиеся в классической физике противоречия почти неизбежно приводит к основным положениям новой теории.

§ 2. НЕКОТОРЫЕ ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ КЛАССИЧЕСКОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ.

Почти во всем дальнейшем изложении мы ограничимся рассмотрением идеального одноатомного газа, т.-е. газа, состоящего из тождественных одноатомных молекул, между которыми отсутствуют силы сцепления или отталкивания, так что взаимодействие их ограничивается упругими соударениями. Состояние газа характеризуется заданием для каждой из его молекул трех координат положения $q_1 = x$, $q_2 = y$, $q_3 = z$, и трех слагающих скорости $v_1 = v_x$, $v_2 = v_y$, $v_3 = v_z$. Вместо слагающих скорости, удобно ввести слагающие $p_\alpha = mv_\alpha$ ($\alpha = 1, 2, 3$) импульса (или количества движения) молекулы, чем достигается значительное упрощение последующих вычислений¹⁾. Изложение теории чрезвычайно упрощается введением геометрической терминологии. Назовем фазовым пространством пространство шести измерений, оси которого соответствуют трем координатам положения молекулы q_α и трем „координатам импульса“ p_α , так что положение и скорость каждой молекулы отображается определенной точкой фазового пространства. Для краткости будем говорить, что молекула находится в данной точке фазового пространства, если ее координаты q_α и p_α совпадают с координатами этой точки.

Нам недоступно точное познание состояния газа, т.-е. точное познание координат каждой молекулы в фазовом пространстве. Путем наблюдений мы можем определить только макроскопическое состояние газа, т.-е. распределение его молекул по отдельным участкам или ячейкам фазового пространства. Разобьем все фазовое пространство на отдельные ячейки, т.-е. на весьма малые, но все же конечные шестимерные параллелепипеды, и будем говорить, что макроскопическое состояние газа вполне определено, если известно число молекул n_k , находящихся в каждой из ячеек фазового пространства (n_k есть число молекул в k -атой ячейке).

¹⁾ Упрощение обуславливается равновероятностью равных объемов фазового пространства; см. примечание 3 к следующей странице.

Состояние газа было бы определено гораздо более точно, если нам было бы известно не только общее число n_k молекул, находящихся в каждой ячейке, но и то, какие именно молекулы газа находятся в данной ячейке. Если эти данные известны, т.-е. если известно, в какой именно ячейке находится каждая из молекул газа, то мы будем говорить, что известно микроскопическое состояние газа. Стало быть, перемещение молекулы внутри занимаемой ею ячейки не меняет микроскопического состояния газа; в дальнейшем мы перемещения эти будем считать несущественными¹⁾.

Каждое макроскопическое состояние газа, характеризующее совокупностью чисел n_k , может быть осуществлено W существенно различными способами, где

$$W = \frac{N!}{\prod_k n_k!}, \dots \dots \dots (1)$$

а $N = \sum_k n_k$ есть общее число всех молекул газа²⁾. Действительно, макроскопическое состояние газа не изменится при осуществлении произвольной перестановки молекул одной на место другой. Число таких перестановок равно $N!$. Из числа этих перестановок нужно исключить все те перестановки, при которых обмениваются своими местами молекулы, находящиеся в одной и той же ячейке, ибо эти перестановки, согласно нашему допущению, несущественны. В результате приходим к формуле (1).

Формула эта играет основную роль в классической статистической механике, ибо она определяет собою термодинамическую вероятность данного макроскопического состояния газа: термодинамической вероятностью W состояния и называется именно число существенно различных способов его осуществления. Необходимо, конечно, чтобы каждый из способов осуществления был равновероятен. Это требование будет удовлетворено, если мы раз навсегда условимся разбивать фазовое пространство на ячейки равного объема³⁾.

Основная термодинамическая величина — энтропия S — связана с термодинамической вероятностью известным Больцмановским соотношением

$$S = k \lg W, \dots \dots \dots (2)$$

¹⁾ Обоснование этого допущения можно найти, например, у Эрнфеста [8], § 12.

²⁾ Напомним, что $\prod_k n_k!$ означает произведение всех членов типа $n_k!$, для всех значений индекса k .

³⁾ Согласно известной теореме Лиувилля (о ней см., например, в [3]), ячейки равного объема могут считаться равновероятными только в том случае, если за координаты фазового пространства приняты слагающие импульса, а не слагающие скорости. В случае однородного идеального газа это различие несущественно, но уже для квантового газа (см. дальше) оно имеет коренное значение.

где k есть универсальная постоянная Больцмана:

$$k = 1,372 \cdot 10^{-16} \frac{\text{эрг}}{\text{градус}}.$$

Физический смысл этого уравнения заключается в сведении второго принципа термодинамики, согласно которому физические процессы связаны с увеличением энтропии, к почти самоочевидному утверждению, что в громадном большинстве случаев физические процессы связаны с переходом тел от менее вероятных к более вероятным состояниям.

§ 3. КРИТИЧЕСКОЕ УТОЧНЕНИЕ ПРИНЦИПОВ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ.

Уравнения (1) и (2) служат основанием всей классической статистической теории идеального газа; однако, как выяснилось в последнее время, они нуждаются в существенных дополнениях и изменениях.

Прежде всего, вводя понятие фазовой ячейки, мы оставили открытым вопрос о ее размерах ¹⁾, потребовав только, чтобы все ячейки были равновелики. Между тем, изменение величины ячеек ведет за собой изменение чисел n_k , а стало быть, и вероятности W и энтропии S газа. Чтобы придать энтропии вполне определенное значение, необходимо, стало быть, точно фиксировать величину ячеек. Классическая теория не могла решить этой задачи и нашла выход из затруднения в том обстоятельстве, что если объем ячеек не превышает известного максимального предела, то дальнейшее дробление ячеек ведет только к изменению аддитивной постоянной в выражении энтропии ²⁾. Поскольку классическая термодинамика рассматривает лишь изменения величины энтропии при физических процессах и абсолютную величину энтропии ~~считает~~ определенной лишь до некоторой аддитивной постоянной, постольку классическая статистическая механика могла ограничиться требованием, чтобы при исчислении термодинамической вероятности размер ячеек не превышал упомянутого предела. Однако развитие термодинамики в начале нынешнего столетия и, в частности установление знаменитого постулата Нернста, гласящего, что при абсолютном нуле температуры энтропия всякого однородного тела ³⁾ равна нулю, привело к необходимости фиксировать абсолютное значе-

¹⁾ Мы не затрагиваем вопроса о форме и расположении ячеек, так как, представляя большой принципиальный интерес, он не влияет на ход последующих рассуждений.

²⁾ Доказательство см., например, у Хвольсона, Курс Физики, 2-е издание, т. V, стр. 631.

³⁾ Постулат этот относится, в сущности, лишь к конденсированным, т.-е. не газообразным телам, ибо газообразные тела при абсолютном нуле существовать не могут. Из справедливости этого постулата вытекает, однако, требование, чтобы выражение энтропии идеального газа тоже сводилось к нулю при температуре, равной нулю,

ние энтропии, а стало быть, и размеры фазовых ячеек. Это было осуществлено путем перенесения в теорию идеального газа некоторых положений, к которым пришла квантовая теория при рассмотрении совокупностей периодических систем. В настоящее время может считаться общепринятым следующий постулат квантовой теории: фазовое пространство идеального газа (как и всякого другого тела) имеет дискретное, а не непрерывное строение, и распадается на ряд элементарных ячеек. Понятие элементарной ячейки имеет реальное физическое значение и вовсе не является условным термином, введенным лишь для удобства вычислений, как это представлялось с точки зрения классической теории. В случае идеального газа объем этих ячеек равен h^3 , где h есть универсальная постоянная Планка.

Фиксировав таким образом размеры ячеек, мы, однако, не устранили еще всех недостатков того определения термодинамической вероятности, которое заключается в формуле (1). Дело в том, что из уравнений (1) и (2) вытекает физически недопустимое следствие, что при достаточно высокой температуре энтропия газа в его равновесном состоянии достигает постоянной величины и затем уже не меняется при дальнейшем повышении температуры. Действительно, при повышении температуры газа, т.-е. при повышении энергии, а стало быть, и импульса его молекул, увеличивается объем той области фазового пространства, по которой распределяются его молекулы. При достаточно большой температуре число ячеек в этой области становится столь большим, что в равновесном, т.-е. наиболее вероятном, состоянии газа на каждую из этих ячеек приходится не больше одной молекулы. Таким образом число молекул n_k в каждой ячейке становится равным либо нулю, либо единице, и стало быть, по формуле (1), W принимает постоянное значение ¹⁾ $W = N!$.

Чтобы устранить это затруднение, необходимо видоизменить самое определение термодинамической вероятности, заключающееся в формуле (1) ²⁾. При выводе этой формулы мы исходили из того, что макроскопическое состояние газа определяется распределением его молекул по элементарным ячейкам, т.-е. заданием чисел n_k . Очевидно, что мы слишком точно фиксировали состояние газа. Действительно, ячейки размером h^3 ($h = 6,545 \cdot 10^{-27}$ эрг. сек.) столь малы, что нашему наблюдению недоступно исследование распределения молекул по отдельным ячейкам; опытным путем распределение молекул по фазовому

ибо, хотя при $T=0$ идеальный газ и конденсируется, однако к нему, очевидно, остаются применимы все статистические рассуждения, справедливые при температуре большей нуля, а стало быть остается применимым и полученное путем этих рассуждений выражение для энтропии.

¹⁾ Факториал нуля $0!$ принимается равным единице, как это следует из вывода формулы (1).

²⁾ Указание литературы по этому вопросу см. у Шредингера [4].

пространству может быть определено лишь в гораздо более грубых и приближенных пределах. Разобьем же фазовое пространство на участки, в каждом из которых заключается большое число элементарных ячеек объема h^3 . Пусть z_i есть число ячеек в i -том участке, границы которого определяются пределами координат: от $q_{\alpha i}$ до $q_{\alpha i} + \Delta q_{\alpha i}$ и от $p_{\alpha i}$ до $p_{\alpha i} + \Delta p_{\alpha i}$ ($\alpha = 1, 2, 3$); объемы различных участков могут быть неодинаковыми. Отныне будем считать состояние газа макроскопически определенным в том случае, если известно распределение его молекул по участкам (а не ячейкам) фазового пространства, т.е. если для каждого участка известно число N_i находящихся в нем молекул (прописное N_i относится к распределению по участкам, строчное n_k — к распределению по ячейкам). Тогда термодинамическая вероятность макроскопически определенного состояния газа выразится формулой [2]

$$W = \frac{N! \prod_i (z_i^{N_i})}{\prod_i N_i!}, \dots \dots \dots (3)$$

которая должна заменить собою формулу (1). Действительно, формула (3) определяет собою число возможных способов осуществления макроскопического состояния газа, т.е. число микроскопических состояний, соответствующих данному распределению молекул по фазовым участкам, ибо N_i молекул могут быть распределены по отдельным участкам $\frac{N!}{\prod_i (N_i!)}$

различными способами; кроме того, каждая из N_i попавших в данный участок молекул может находиться в любой из z_i заключающихся в нем ячеек, т.е. может занимать в нем z_i существенно различных положений.

Так как в формулу (3) входит ряд множителей типа $z_i^{N_i}$ и так как размеры участков в отличие от размеров элементарных ячеек произвольны, то к этой формуле неприменимо возражение, выдвинутое против уравнения (1).

На первый взгляд может показаться, что, заменив уравнение (1) уравнением (3), нам придется внести изменения и во все те положения и выводы, к которым, исходя из формулы (3), пришла классическая статистическая механика, и которые, как известно, вполне согласуются с фактами. Это, однако, не так; прежние результаты остаются в силе, устраняется лишь ошибочное предположение, применявшееся при выводе их из уравнения (1). Дело в том, что при выводе законов идеальных газов из формулы (1) всегда делалось далеко не всегда справедливое предположение¹⁾, что числа n_k столь велики, что факто-

¹⁾ Так, например, при высоких температурах, как мы видели, n_k равны либо 0, либо 1.

риал их может быть с достаточной точностью выражен приближенной формулой Стирлинга:

$$n_k! = \left(\frac{n_k}{e}\right)^{n_k}; \lg n_k = n_k \lg n_k - n_k \dots \dots \dots (4)$$

Можно показать, что, если это предположение верно, то формула (1) сводится к формуле (3)¹⁾. Таким образом, при выводе законов идеальных газов формула (1) путем введения необоснованного допущения всегда незаметно подменялась формулой (3); ошибочный ход рассуждений исправлял недостатки ошибочной исходной формулы.

Однако у обеих формул для W — (1) и (3) — есть еще один чрезвычайно существенный общий недостаток: обе они противоречат постулату об аддитивности энтропии. Представим себе, что к данному объему газа мы присоединяем совершенно тождественный второй объем того же газа, равной температуры, равного числа молекул, с одинаковым равновесным распределением их по фазовому пространству и т. д., а стало быть, и равной энтропии. Объединяя оба эти объема газа в один (удаляя, например, разделяющую их перегородку), мы получим удвоенный объем газа, обладающий, согласно основным законам термодинамики, удвоенным значением энтропии. Между тем, из уравнения (3) и уравнения (2) следует, что

$$S = k \left\{ \lg N! + \sum_i \lg \left(\frac{z_i^{N_i}}{N_i!} \right) \right\},$$

где сумма распространена по всем участкам фазовой области. Удваивая объем газа, мы действительно удваиваем значение этой суммы, ибо при этом к каждому члену суммы присоединяется равный ему добавочный член, относящийся к соответственно расположенному фазовому участку присоединяемого объема. Однако первый член правой части приведенного выражения вовсе не удваивается при удвоении объема, ибо при удвоении числа молекул $\lg N!$ возрастает больше, чем вдвое. Стало быть, определение энтропии, заключающееся в уравнениях (2) и (3), противоречит постулату об аддитивности энтропии. Замена уравнения (3) формулой (1) этого противоречия не устраняет.

¹⁾ Пусть i -тый участок включает в себе z_i ячеек с номерами от $k=r$ до $k=r+z_i-1$, или, что практически то же самое, до $k=r+z_i$, при чем в каждой из этих ячеек находится по $\frac{N_i}{z_i}$ молекул. Соответствующие члены формулы (1) могут быть с помощью уравнения (4) представлены в следующем виде:

$$\prod_{k=r}^{k=r+z_i} \frac{1}{(n_k!)} = \frac{1}{\left(\frac{N_i}{z_i}\right)^{z_i}} = \frac{1}{\left(\frac{N_i}{ez_i}\right)^{N_i}} = \frac{z_i^{N_i}}{\left(\frac{N_i}{e}\right)^{N_i}} = \frac{z_i^{N_i}}{N_i!},$$

что совпадает с соответствующим членом формулы (3).

В последние годы возникла целая литература, посвященная вопросу о путях к устранению этого противоречия (Сакур, Планк, Тетроде, Нордгейм, Эренфест и Тркал, Шрёдингер и др.; краткий обзор литературы см. в работах последних двух авторов [5] и [4]). По существу дело сводится к тому, чтобы устранить из приведенного выражения энтропии первый член, равный $k \lg N!$, т.-е. устранить из выражения вероятности W сомножитель $N!$, и найти обоснование этому устранению¹⁾.

Часть упомянутых авторов мотивирует устранение сомножителя $N!$ просто необходимостью устранить отмеченные противоречия, и мы здесь не станем касаться их работ; другие же исследователи и, в частности Планк [6], пытаются дать этому шагу статистическое обоснование. Сущность рассуждений Планка может быть изложена следующим образом. Все молекулы идеального газа совершенно тождественны и неотличимы друг от друга. Между тем, при выводе формул (1) и (3) мы считали, что при перестановке двух молекул друг на место друга микроскопическое состояние газа, вообще говоря, изменяется. Планк предлагает отказаться от индивидуализации молекул и считать, что перестановка тождественных молекул никакого значения не играет; оказывается, что этим путем можно устранить указанные противоречия с постулатами термодинамики. При этом, однако, Планк по некоторым принципиальным соображениям отказывается от того метода статистической механики, которым мы пользовались во всем предыдущем, и прибегает к рассмотрению воображаемой совокупности тождественных объемов газа (метод Гиббса).

Мы, однако, не пойдем за Планком по этому пути²⁾, а, оставаясь на почве нашего способа расчета термодинамической вероятности, покажем, что последовательное применение идеи Планка об отказе от индивидуализации молекул с неизбежностью приводит к теории Бозе-Эйнштейна [4].

Как видоизменяются формулы (1) и (3), если мы откажемся от индивидуализации молекул? Может показаться, что так как в этом случае перестановка молекул друг на место друга не должна считаться меняющей состояние газа, то подсчитанную нами ранее величину вероятности W нужно будет просто разделить на число возможных перестановок N молекул, т.-е. на $N!$, что устранило бы противоречия с постулатами термодинамики. Дело, однако, обстоит не совсем так просто, что явствует хотя бы из следующих соображений, которые

¹⁾ Устранение сомножителя $N!$ необходимо также потому, что лишь при этом условии энтропия насыщенного газа при низких температурах T (при которых можно пренебречь теплоемкостью конденсата) становится равной $\frac{r}{T}$, как того требует термодинамика (r есть удельная теплота испарения) [4].

²⁾ Критика теории Планка у Шрёдингера [4].

мы для простоты применим к формуле (1); сущность этих соображений в несколько измененной форме применима и к формуле (3). Заменим, как это предлагают некоторые из вышеупомянутых авторов, формулу (1)

$$W = \frac{N!}{\prod_k n_k!} \dots \dots \dots (1)$$

формулой

$$W = \frac{1}{\prod_k n_k!} \dots \dots \dots (1a)$$

получающейся из (1) делением на $N!$. По определению, термодинамическая вероятность W есть число возможных способов осуществления данного состояния газа, т.-е. есть число целое и не меньшее единицы, тогда как формула (1a) дает для W дробное выражение! Противоречие это объясняется тем, что, отказываясь от индивидуализации молекул, мы разделили число возможных способов осуществления данного состояния W на общее число возможных перестановок молекул $N!$, забывая, что при выводе выражения для W уже были исключены те перестановки молекул друг на место друга, которые по нашей прежней терминологии не создают существенно нового распределения. Число таких перестановок, сводящихся к перестановке молекул, находящихся в одной и той же ячейке, равно $\prod_k n_k!$. Стало быть, при отказе от индивидуализации молекул выражение (1) должно быть разделено не на $N!$, а на $\frac{N!}{\prod_k n_k!}$, что приводит к равенству $W=1$. Действительно, если не

индивидуализировать молекул, то очевидно, что состояние, определенное заданием числа молекул n_k в каждой из фазовых ячеек, может быть осуществлено только одним единственным образом.

Конечно, и в том случае, если исходить из выражения для W , даваемого уравнением (3), а не (1), тоже нельзя при отказе от индивидуализации молекул делить это выражение просто на $N!$. В этом случае проще, однако, не вносить необходимых изменений в уравнение (3), а заново произвести подсчет термодинамической вероятности W , как это делает Эйнштейн [2].

Итак, откажемся от индивидуализации молекул и соответственно этому, в отличие от прежнего, будем считать, что микроскопическое состояние газа вполне определяется заданием для каждой ячейки общего числа находящихся в ней молекул n_k , вне зависимости от того, какие именно молекулы в ней находятся. Макроскопическое же состояние газа, как и при выводе формулы (3), будет определяться заданием для каждого фазового участка числа находящихся в нем

молекул N_i . Термодинамическая вероятность W макроскопического состояния равна числу соответствующих ему микроскопических состояний, т.е. числу таких способов размещения N тождественных молекул по ячейкам фазового пространства, при котором на каждый фазовый участок i , т.е. на каждую группу Z_i ячеек приходится заданное число молекул N_i . Число возможных размещений N_i тождественных молекул по Z_i ячейкам, как известно, равно ¹⁾ $\frac{(N_i + Z_i - 1)!}{N_i! (Z_i - 1)!}$. Осуществляя все возможные размещения молекул в каждом из фазовых участков, мы получим общее число возможных размещений. Стало быть,

$$W = \prod_i \frac{(N_i + Z_i - 1)!}{N_i! (Z_i - 1)!} \dots \dots \dots (5)$$

Это и есть искомая формула Бозе-Эйнштейна, лежащая в основе новой статистической механики и, повидимому, свободная от всех внутренних противоречий ²⁾.

Итак, с чисто формальной стороны новая статистика Бозе-Эйнштейна характеризуется отказом от индивидуализации молекул, к которому неизбежно приводит необходимость устранения ряда накопившихся в статистической механике противоречий. Однако это только чисто формальная сторона дела. Как мы увидим в § 6, новая статистика имеет глубокий физический смысл, и принятие формулы (5) влечет за собою необходимость коренного пересмотра основных воззрений на природу материи.

В заключение отметим, что не только классические методы исчисления статистической вероятности, но и некоторые положения самой термодинамики требуют пересмотра и исправления. Так, например, энтропия грамм-молекулы идеального газа, согласно классической термодинамики, выражается следующим образом:

$$S = c_v \lg T + R \lg v + \text{const.}$$

¹⁾ Доказательство. Расположим в произвольном порядке в один ряд Z_i коробочек (соответствующих ячейкам) и N_i шариков (соответствующих молекулам). Число молекул в фазовой ячейке номер n будем считать равным числу шариков, следующих непосредственно вправо за n -ой от начала ряда коробочкой. Осуществляя все возможные перестановки коробочек и шариков, получим все возможные размещения молекул по фазовым ячейкам. При этом, однако, нужно следить за тем, чтобы слева ряд всегда начинался коробочкой, ибо, если слева стоит шарик, то это значит, что он ни в одну из коробочек не попал. Итак, мы должны осуществить все возможные перемещения $N_i + Z_i - 1$ элементов (крайняя левая коробочка остается на месте), делящихся на две группы тождественных между собою элементов из N_i и $Z_i - 1$ экземпляров. Число таких перестановок равно приведенному в тексте выражению.

²⁾ Она впервые применена была Бозе [1] для случая квантового (светового) газа (см. дальше), затем Эйнштейн [2] перенес ее и в теорию материальных газов.

Принципиально всегда возможно сделать удельный объем v газа столь малым, чтобы S приняло отрицательное значение. Между тем, согласно уравнению Больцмана (2), энтропия есть величина существенно положительная, ибо по определению W не может быть меньше единицы. Очевидно, что законы классической термодинамики идеальных газов, как и термодинамики излучения, справедливы лишь при больших T и v , при низких же температурах и больших плотностях они нуждаются в существенных изменениях.

§ 4. Законы идеальных газов.

Исходя из формулы Бозе-Эйнштейна (5) и из определения энтропии (2), можно вывести новые законы идеальных газов совершенно таким же путем, как это делается в классической теории. С этой целью нужно прежде всего определить, каково будет в равновесном состоянии газа распределение его молекул по участкам фазового пространства.

Ясно, что в равновесном состоянии молекулы газа будут равномерно распределены по занимаемому им объему, и что все направления скорости молекул будут равновероятны. Поэтому наша задача сведется к определению распределения молекул по энергии. До сих пор форма и размер введенных нами в рассмотрение участков фазового пространства оставались неопределенными, и задача наша может быть облегчена надлежащим выбором участков. Объем Ω каждого шестимерного фазового участка

$$\Omega = \iiint \iiint dx dy dz dp_x dp_y dp_z$$

зависит от пределов интегрирования, т.-е. от положения границ участка. Условимся выбирать границы участков так, чтобы точки каждого участка соответствовали все тем состояниям молекул, кинетическая энергия ϵ которых лежит в определенных пределах от ϵ до $\epsilon + \Delta\epsilon$. Соответственно этому, в состав каждого участка мы включим весь занимаемый газом объем V , так что выражение для Ω примет вид

$$\Omega = V \iiint dp_x dp_y dp_z$$

Переходя к определению протяженности фазовых участков по осям импульса p_x , p_y и p_z , заметим, что молекулы, обладающие одинаковой энергией ϵ , обладают также и одинаковым по численной величине импульсом p ; стало быть, отображающие их точки фазового пространства лежат на поверхности шара, проведенного из начала координат радиусом p ($p = \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}$). Молекулы, энергия которых лежит в пре-

делах от ε_i до $\varepsilon_i + \Delta\varepsilon_i$, отображаются фазовыми точками, лежащими между двумя концентрическими шаровыми поверхностями радиуса p_i и $p_i + \Delta p_i$. Объем этого шарового слоя равен $4\pi p_i^2 \Delta p_i$.

Итак, объем шестимерного фазового участка, включающего в себя все точки, соответствующие состояниям молекулы с энергией от ε_i до $\varepsilon_i + \Delta\varepsilon_i$ (или импульсом от p_i до $p_i + \Delta p_i$), равен

$$\Omega_i = V \iiint dp_x dp_y dp_z = V \cdot 4\pi p_i^2 \Delta p_i.$$

Так как объем каждой элементарной фазовой ячейки равен h^3 , то, стало быть, в этом фазовом участке заключается Z_i ячеек, при чем

$$Z_i = \frac{\Omega_i}{h^3} = \frac{4\pi V^2 p_i^2 \Delta p_i}{h^3} \dots \dots \dots (6)$$

Так как $p = mv$, а $\varepsilon = \frac{mv^2}{2}$, где m — масса, а v — скорость молекулы, то

$$p^2 = 2m\varepsilon \quad \text{и} \quad p\Delta p = m\Delta\varepsilon \dots \dots \dots (7)$$

Внося это в уравнение (6), получим окончательно

$$Z_i = \frac{4\pi V \sqrt{2m^3 \varepsilon_i}}{h^3} \Delta\varepsilon_i \dots \dots \dots (8)$$

Таким образом фазовое пространство разбито нами на участки так, что в каждом i -том участке, заключающем в себе Z_i ячеек, лежат все фазовые точки, соответствующие значениям энергии от ε_i до $\varepsilon_i + \Delta\varepsilon_i$. Поставим теперь себе задачу определить число молекул N_i , находящихся в этом участке (т.е. обладающих энергией ε_i) при установившемся термодинамическом равновесии газа. Равновесное состояние есть состояние наиболее вероятное и, стало быть, соответствует максимальному значению вероятности W , или, что то же самое, энтропии S .

Из уравнений (2) и (5) получим

$$S = k \sum_i \{ \lg(N_i + Z_i - 1)! - \lg N_i! - \lg(Z_i - 1)! \}.$$

В виду того, что $N_i \gg 1$ и $Z_i \gg 1$, можем заменить $Z_i - 1$ на Z_i и применить формулу Стирлинга (4), в результате чего получим:

$$S = k \sum_i \{ (N_i + Z_i) \lg(N_i + Z_i) - N_i \lg N_i - Z_i \lg Z_i \} \dots \dots (9)$$

Определяя значения чисел N_i , соответствующих максимуму энтропии S , нужно помнить, что общее число молекул

$$N = \sum_i N_i \dots \dots \dots (10)$$

и общая энергия газа

$$E = \sum_i \varepsilon_i N_i \dots \dots \dots (11)$$

суть величины заданные. Как известно, при наложении условий (10) и (11) максимум S определяется уравнением:

$$\frac{1}{k} \delta S - \alpha \delta N - \beta \delta E = 0 \dots \dots \dots (12,$$

где δ есть знак вариации, а α и β суть постоянные Лагранжевы множители, значения которых определяются в дальнейшем ходе вычислений ¹⁾.

Варьируя уравнения (9), (10) и (11), получим:

$$\begin{aligned} \delta S &= k \sum_i \left\{ \lg(N_i + Z_i) - \lg N_i \right\} \delta N_i = k \sum_i \lg \left(\frac{N_i + Z_i}{N_i} \right) \delta N_i, \\ \delta N &= \sum_i \delta N_i \quad \text{и} \quad \delta E = \sum_i \varepsilon_i \delta N_i. \end{aligned}$$

Вставляя эти значения в уравнение (12), получим:

$$\sum_i \left\{ \lg \left(\frac{N_i + Z_i}{N_i} \right) - \alpha - \beta \varepsilon_i \right\} \delta N_i = 0,$$

или, приравнявая нулю коэффициенты при δN_i ,

$$\lg \left(\frac{N_i + Z_i}{N_i} \right) = \alpha + \beta \varepsilon_i,$$

откуда

$$N_i = \frac{Z_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1} \dots \dots \dots (13)$$

Чтобы определить значение постоянной β , вставим (13) в уравнение (9):

$$\begin{aligned} S &= k \sum_i \left\{ N_i \lg \left(\frac{N_i + Z_i}{N_i} \right) + Z_i \lg \left(\frac{N_i + Z_i}{Z_i} \right) \right\} = \\ &= k \sum_i \left\{ N_i (\alpha + \beta \varepsilon_i) - Z_i \lg (1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}) \right\} = \\ &= k \{ \alpha N + \beta E - \sum_i Z_i \lg (1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}) \} \dots \dots \dots (14) \end{aligned}$$

и воспользуемся известным термодинамическим соотношением, определяющим собою понятие абсолютной температуры T :

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{dS}{dE} \right)_{V = \text{const.}}$$

¹⁾ Постоянный коэффициент $\frac{1}{k}$ перед δS введен нами в уравнение (12) для удобства вычислений.

которое в данном случае принимает вид

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} + \frac{\partial S}{\partial \alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial E} + \frac{\partial S}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial E}.$$

Легко показать на основании уравнений (10), (11) и (14), что

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha} = \frac{\partial S}{\partial \beta} = 0$$

и что, таким образом,

$$\frac{1}{T} = k\beta$$

или

$$\beta = \frac{1}{kT} \dots \dots \dots (15)$$

Что же касается значения постоянной α , то она является функцией от T , N и V (через посредство Z_i , см. уравнение (8)) и определяется уравнением (10) по вставлении в него уравнений (13) и (15):

$$N = \sum_i \frac{Z_i}{e^{\alpha + \frac{\epsilon_i}{kT}} - 1} \dots \dots \dots (16)$$

Наконец, общая энергия газа, в зависимости от температуры, объема и числа молекул, определяется уравнением (11) по вставлении в него уравнений (13) и (15):

$$E = \sum_i \frac{\epsilon_i Z_i}{e^{\alpha + \frac{\epsilon_i}{kT}} - 1} \dots \dots \dots (17)$$

Выведенная нами система уравнений (14), (17) и (18), к которой мы присоединим еще формулу, определяющую давление газа ¹⁾:

¹⁾ Для вывода этого уравнения исходим из термодинамического определения давления

$$p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E = \text{const.}}$$

Дифференцируя уравнение (14) по V , убедимся, что коэффициенты при

$$\frac{\partial \alpha}{\partial V} \quad \text{и} \quad \frac{\partial \beta}{\partial V}$$

тождественно обращаются в нуль, и что таким образом:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E = -k \sum_i \frac{\partial Z_i}{\partial V} \lg \left(1 - e^{-\alpha - \beta \epsilon_i} \right) = -\frac{k}{V} \sum_i Z_i \lg \left(1 - e^{-\alpha - \beta \epsilon_i} \right).$$

$$p = \frac{2}{3} \frac{E}{V} \dots \dots \dots (18)$$

вполне достаточна для изучения всех макроскопических свойств газа, находящегося в термодинамическом равновесии. Как легко заметить, уравнения эти по своей форме существенно отличны от соответствующих уравнений классической теории ¹⁾. Однако в количественном отношении они, в большинстве случаев, приводят к результатам, лишь чрезвычайно незначительно отличающимся от привычных законов идеальных газов. В этом отношении можно провести известную аналогию между новой статистикой и теорией относительности: обе теории в методологическом и принципиальном отношении знаменуют собою существенный прогресс, устраняя ряд накопившихся в классической физике внутренних противоречий и невязок, между тем как в количественном отношении изменения, вносимые ими в классические законы, сводятся, в большинстве случаев, к незначительным поправкам.

Чтобы убедиться в справедливости этого утверждения, запишем уравнение (16) в следующей форме

$$N = \sum_i \frac{Z_i e^{-\alpha - \frac{\varepsilon_i}{kT}}}{1 - e^{-\alpha - \frac{\varepsilon_i}{kT}}} \dots \dots \dots (19)$$

$e^{-\alpha}$ должно быть меньше единицы, ибо в противном случае, как явствует из уравнения (13), число молекул в первом фазовом участке с энергией $\varepsilon_i = 0$, оказалось бы числом отрицательным ²⁾. Введем обозначение $\lambda = e^{-\alpha}$ и вместе с Эйнштейном назовем λ „мерой вырождения газа“; смысл этого термина выяснится в дальнейшем. Так как $\lambda < 1$, то уравнение (19) может быть разложено в ряд по степеням λ :

$$N = \sum_i Z_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \left(1 + \lambda e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} + \dots \dots \dots \right) \dots \dots \dots (20)$$

Заменяя суммирование по i интегрированием по ε и выполняя интегрирование по частям, убедимся, что

$$\sum_i Z_i \lg(1 - \lambda e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}) = -\frac{2}{3} \frac{E}{kT}.$$

Из приведенных уравнений непосредственно вытекает формула (18).

¹⁾ Кроме уравнения (18), вполне совпадающего с соответствующим уравнением классической теории.

²⁾ Собственно говоря, возможен также и предельный случай $\lambda = 1$, по терминологии Эйнштейна соответствующий состоянию „насыщения“ идеального газа. Случай этот имеет большой принципиальный интерес; он подробно исследован Эйнштейном [2], указавшим, между прочим, на возможность приложения теории насыщенного идеального газа к электронной теории металлов. Для краткости, однако, мы этого предельного случая рассматривать не будем.

Приняв во внимание уравнение (8), убедимся, что при малых λ , при которых можно ограничиться первым членом разложения, распределение молекул по энергии (или по скоростям) соответствует обычному экспоненциальному закону Максвелла.

Ограничиваясь в уравнении (20) первым членом разложения и заменяя суммирование по i интегрированием по ϵ , получим:

$$\lambda = \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2} \dots \dots \dots (21)$$

Выражая отношение N/V через молекулярную концентрацию η (η есть число грамм-молекул в 1 см³) и массу молекулы m через молекулярный вес газа M ($M = N_0 m$, где N_0 есть постоянная Авогадро), и вставляя в уравнение (21) числовые значения универсальных постоянных, получим:

$$\lambda = 3,16 \cdot 10^3 \frac{\eta}{(MT)^{3/2}} \dots \dots \dots (21a)$$

При атмосферном давлении и $T = 273^\circ$

$$\eta = \frac{1}{22,4 \cdot 10^3};$$

при этих условиях для наиболее легкого газа-водорода ($M = 2$), получим $\lambda = 1,1 \cdot 10^{-5}$; для более тяжелых газов λ будет еще меньше, так что действительно при нормальных условиях $\lambda \ll 1$.

Аналогичным путем, ограничиваясь первыми членами разложения в ряд, можно получить формулу, представляющую собой видоизмененный закон Клапейрона.

$$p = \eta k T (1 - 0,1768 \lambda) \dots \dots \dots (22),$$

и выражение для средней энергии молекулы

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} k T (1 - 0,1768 \lambda) \dots \dots \dots (23)$$

Как явствует из приведенных формул¹⁾ поправки, вводимые новой теорией в законы идеальных газов, действительно при нормальных условиях исчезающе малы; влияние „вырождения“, характеризуемого параметром λ , достигает сколько-нибудь значительной величины лишь для легких газов при низких температурах и больших давлениях. Так, например, для гелия в критической точке величина λ достигает порядка одной десятой; однако, в этой критической области гелий не может уже почитаться идеальным газом, и влияние вырождения маскируется более значительным влиянием молекулярных сил сцепления.

¹⁾ У Эйнштейна [2] формулы (22) и (23) приведены с иными числовыми коэффициентами при λ , повидимому, благодаря опечатке.

§ 5. ЗАКОНЫ КВАНТОВОГО ИЛИ СВЕТОВОГО ГАЗА.

При рассмотрении формулы для энергии идеального газа (17), к которой приводит новая теория, бросается в глаза сходство ее с известной формулой Планка, определяющей распределение энергии в спектре „черного излучения“, т.-е. в спектре излучения, находящегося в термодинамическом равновесии. Сходство это не случайно, и изложенная в предыдущем параграфе теория идеальных газов, как оказывается, может быть непосредственно перенесена в теорию излучения.

Действительно, с точки зрения теории световых квантов, пространство, заполненное лучистой энергией, должно рассматриваться как пространство, заполненное „атомами света“ или световыми квантами, беспорядочно движущимися по всем направлениям со скоростью света c . Каждый световой „атом“ или квант представляет собою локализованную в чрезвычайно малом объеме порцию энергии ε , при чем каждому кванту соответствует световая волна с частотой колебаний ν , определяемой известным соотношением

$$\varepsilon = h\nu, \quad \dots \dots \dots (24)$$

где h есть постоянная Планка. Таким образом излучение может рассматриваться как „квантовый“ или „световой“ газ, к которому можно попытаться применить законы идеальных газов. Рассмотрим же, какие видоизменения необходимо внести с этой целью в формулы предыдущего параграфа.

Формула (6) применима, очевидно, и к световому газу с одним лишь видоизменением: в то время как состояние молекулы идеального материального газа вполне определяется заданием трех координат положения и трех слагающих импульса, световые кванты могут отличаться еще и своей поляризацией, т.-е. поляризацией соответствующей им световой волны. Соответственно тому, что поляризация может быть либо правой круговой, либо левой круговой ¹⁾, нам придется удвоить число элементарных ячеек в фазовой области, отображающей состояние светового газа, и положить

$$Z_i = \frac{8\pi V p_i^2 \Delta p_i}{h^3} \quad \dots \dots \dots (6a)$$

Формула (7) нуждается в более существенном видоизменении. Прежде всего, что понимать под массой светового кванта? Согласно теории относительности, энергии $\varepsilon = h\nu$ соответствует масса $m = \frac{\varepsilon}{c^2} = \frac{h\nu}{c^2}$.

¹⁾ Прямолинейно поляризованный свет есть результат сложения правого и левого кругового.

где c есть скорость света. Так как кванты движутся с той же скоростью c ¹⁾, то количество движения их или их импульс p равен $p = mc = \frac{h\nu}{c}$. Стало быть, в рассматриваемом случае уравнение (7) примет вид

$$p = \frac{h\nu}{c}; \quad \Delta p = \frac{h\Delta\nu}{c} \dots \dots \dots (7a)$$

Вставляя в уравнение (6a), получим

$$Z_i = \frac{8\pi V \nu_i^2 \Delta\nu_i}{c^3} \dots \dots \dots (8a)$$

Переходя к последующим формулам, убедимся, что уравнения (9) и (11) остаются в силе и для квантового газа, уравнение же (10) вовсе отпадает, ибо число квантов в поле излучения при наличии материи не является постоянным: при поглощении и последующем излучении квантов атомами, число и размеры квантов могут произвольным образом изменяться. Итак, при разыскании максимума энтропии $\mathfrak{S}$ условие (10) отпадает, соответственно чему в уравнении (12) и во всех последующих формулах нужно положить

$$\alpha = 0 \dots \dots \dots (25)$$

В частности, уравнение (17), на основании (24), (25) и (8a), примет вид

$$E = \sum_i \frac{8\pi V h}{c^3} \frac{\nu_i^3 \Delta\nu_i}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1} \dots \dots \dots (17a)$$

что полностью совпадает с формулой Планка.

Изложенный вывод формулы Планка, принадлежащий Бозе [1], знаменует собою крупный успех теории квантов: до Бозе все выводы этой квантовой формулы страдали внутренним противоречием, ибо все они, в той или иной мере, основывались на результатах классической неквантовой теории излучения.

¹⁾ Это не противоречит теории относительности, согласно которой движение с предельной скоростью c невозможно лишь для материальных тел, обладающих определенной массой также и в состоянии покоя. Все отличие световых квантов от электронов сводится к тому, что последние являются порциями энергии, связанными с субстанциальными носителями и, как таковые, продолжают существовать и в состоянии покоя, тогда как кванты представляют собою чистую форму движения, с субстанциальными носителями не связанную и существующую лишь постольку, поскольку существует движение (масса кванта в состоянии покоя равна нулю).

Вместе с тем все изложенное выявляет глубокую, до ныне не подозревавшуюся аналогию между свойствами газов и свойствами излучения¹⁾.

§ 6. Физический смысл теории Бозе-Эйнштейна

Непосредственно за появлением первых работ Бозе-Эйнштейна со стороны Эренфеста и других физиков последовал ряд возражений против новой теории. Первое из них сводится к тому, что, как было ранее доказано самим Эйнштейном на основе теории флуктуаций [7], справедливость формулы черного излучения Планка неразрывно связана с наличием взаимодействия световых квантов, аналогичного интерференции световых волн. Между тем, только что изложенный вывод формулы Планка, повидимому, базируется на предположении об отсутствии взаимодействия световых квантов. Второе, не менее существенное возражение, я позволю себе в применении к данному выше изложению, несколько отличающемуся от изложения Бозе-Эйнштейна, сформулировать следующим образом.

Отказ от индивидуализации молекул не может быть обоснован тем, что нашими грубыми методами наблюдения мы не можем отличать молекул друг от друга, ибо он влечет за собой чрезвычайно серьезные, физически недопустимые последствия. Ведь признать, что расположение, при котором молекула a находится в 1-й ячейке, а молекула b — во 2-й ячейке, принципиально не отличимо от обратного расположения (b в 1-й ячейке, а a во 2-й), это значит, в сущности, отказаться от принципа отождествляемости элементов материи, т.е. отказаться от применения к материи понятия субстанции.

В чем же выход из этих противоречий? В том, что хотя это и не было выявлено в предшествующем изложении, теория Бозе-Эйнштейна фактически предполагает существование особого рода взаимодействия между молекулами идеального газа (а значит и между световыми квантами); учтя это взаимодействие, повидимому, можно обычным, классическим путем, не отказываясь от индивидуализации молекул, получить все результаты теории Бозе-Эйнштейна. Другими словами, отказ от индивидуализации молекул характеризует эту теорию лишь с чисто формальной стороны. Последующие рассуждения помогут нам убедиться в справедливости этих утверждений.

До сих пор мы рассматривали только макроскопическое распределение молекул идеального газа по участкам фазового пространства, определяемое числами N_i . Перейдем теперь к рассмотрению

¹⁾ В частности, закон Максвелла распределения молекул по энергии, как и вполне аналогичный ему, следующий из классической теории закон Рэлея-Джинса распределения энергии в спектре излучения, приобретает характер предельного закона, справедливого лишь при известных условиях ($\lambda \ll 1$).

микроскопического распределения молекул по элементарным фазовым ячейкам, определяемого числами n_k , при чем, без ущерба для общности рассуждений, ограничимся рассмотрением группы ячеек, входящих в состав i -того участка фазовой области.

Характер микроскопического распределения станет нам известным, если мы определим, сколько ячеек рассматриваемого участка заключают в себе по нулю, по одной, по две и т. д. молекул, другими словами, если мы определим значение чисел p_i^r , где p_i^r есть число ячеек i -того фазового участка, заключающих в себе по r молекул. Очевидно, что

$$\sum_{r=0}^{\infty} p_i^r = Z_i \text{ и } \sum_{r=0}^{\infty} r p_i^r = N_i \quad (26) \text{ и } (27)$$

Вероятность данного состояния, определяемого системой чисел p_i^r , равна, очевидно¹⁾,

$$W_i = \frac{Z_i!}{\prod p_i^r!} \quad (28)$$

Действительно, задать числа p_i^r , это значит разбить N_i молекул на Z_i групп так, чтобы каждые p_i^r из этих групп содержали в себе по r молекул. Всевозможные микроскопические распределения, соответствующие заданной системе чисел p_i^r , получатся путем осуществления всех возможных $Z_i!$ перестановок этих Z_i групп молекул по Z_i ячейкам. Приняв во внимание, что каждые p_i^r из этих групп тождественны между собой²⁾, получим формулу (28).

Наиболее вероятная система чисел p_i^r соответствует максимуму вероятности W_i или, что то же, максимуму $\lg W_i$. Предположим, что большинство чисел p_i^r так велико, что их факториалы с достаточной точностью могут быть представлены с помощью формулы Стирлинга (4). Тогда

$$\lg W_i = Z_i \lg Z_i - \sum_r p_i^r \lg p_i^r$$

и условие максимума запишется следующим образом:

$$\delta \lg W_i = - \sum_r (\lg p_i^r + 1) \delta p_i^r = 0.$$

¹⁾ Отмечу, что в работах Бозе и в первой работе Эйнштейна формула (28) являлась исходной для построения всей теории. Макроскопическое состояние считалось определенным заданием чисел p_i^r . Сравни определение макроскопического состояния в конце § 3 (дано Эйнштейном в его второй работе).

²⁾ Группы с равным числом молекул могут считаться тождественными между собой лишь постольку, поскольку мы не индивидуализируем молекул. Поэтому формула (28) не применима в классической теории.

Так как Z_i и N_i суть заданные числа, то из уравнений (26) и (27) получим дополнительные условия

$$\delta Z_i = \sum_r \delta p_i^r = 0$$

и

$$\delta N_i = \sum_r r \delta p_i^r = 0.$$

Стало быть, условие максимума в окончательной форме примет следующий вид (сравни уравнение (12)):

$$-\delta \lg W_i + a_i \delta Z_i + \gamma_i \delta N_i = \sum_r (\lg p_i^r + 1 + a_i + \gamma_i r) \delta p_i^r = 0.$$

Приравнявая нулю коэффициенты при δp_i^r и вводя обозначение

$$a_i = e^{-(a_i + 1)},$$

получим:

$$p_i^r = a_i e^{-\gamma_i r} \dots \dots \dots (29)$$

Чтобы определить значение постоянных a_i и γ_i , вставим это выражение в уравнения (26) и (27) и применим известную формулу для суммы бесконечной геометрической прогрессии:

$$Z_i = a_i \sum_r e^{-\gamma_i r} = \frac{a_i}{1 - e^{-\gamma_i}}$$

$$N_i = a_i \sum_r r e^{-\gamma_i r} = \frac{a_i e^{-\gamma_i}}{(1 - e^{-\gamma_i})^2},$$

откуда

$$a_i = Z_i (1 - e^{-\gamma_i}) \dots \dots \dots (30)$$

и

$$N_i = \frac{Z_i e^{-\gamma_i}}{1 - e^{-\gamma_i}} = \frac{Z_i}{e^{\gamma_i} - 1}.$$

Сравнивая последнее выражение с уравнениями (13) и (15), убедимся, что

$$\gamma_i = a + \frac{\varepsilon_i}{kT} \dots \dots \dots (31)$$

Уравнения (29) — (31) дают исчерпывающий ответ на вопрос о характере наивероятнейшего распределения молекул по фазовым ячейкам и заслуживают самого пристального внимания.

По классической теории наивероятнейшее распределение молекул по отдельным ячейкам каждого фазового участка есть распределение равномерное (т.-е. все $p_i^r = 0$, кроме p_i^r с индексом $r = \frac{N_i}{Z_i}$). Между тем,

по теории Бозе-Эйнштейна наибольшая группа ячеек вовсе лишена молекул (максимум p_i^r при $r=0$), зато сравнительно многочисленны ячейки, заключающие в себе число молекул, значительно превышающее среднее значение r , равное $\frac{N_i}{Z_i}$. Все обстоит так, как если бы между молекулами идеального газа существовали силы взаимодействия и притяжения, способствующие сближению молекул и скоплению их внутри отдельных ячеек. Однако, чтобы убедиться в том, что отказ от индивидуализации молекул, которым с формальной стороны характеризуется теория Бозе-Эйнштейна, физически действительно сводится к введению особого рода междумолекулярного взаимодействия, необходимо обратиться к теории флуктуаций.

Согласно кинетической теории материи, молекулы газа никогда не распределяются по всему объему газа с полной равномерностью; в отдельных, достаточно малых участках газа по случайным причинам временами возникает избыток молекул, в других участках — недостаток, которые постепенно сглаживаются, чтобы вновь возникнуть в других местах, и т. д. Эти случайные, но неизбежные отклонения от среднего равномерного распределения и носят название флуктуаций.

Подобно этим флуктуациям распределения, имеют место также и аналогичные флуктуации температуры, химического состава (в смеси газов) и т. д.

Если известно выражение энтропии газа (или его термодинамической вероятности), то можно рассчитать среднюю величину флуктуаций. Отметим, что, согласно классической теории идеальных газов, средняя квадратичная величина относительного уклонения $\frac{\delta N}{N}$ числа молекул в данном объеме ¹⁾ от нормального (среднего) числа молекул в этом объеме равна [7]

$$\left(\frac{\delta N}{N}\right)^2 = \frac{1}{N} \dots \dots \dots (32)$$

С другой стороны, исходя из формулы Планка, можно показать путем чисто термодинамических рассуждений, что величина флуктуаций энергии δE_i в поле равновесного („черного“) излучения определяется следующим уравнением:

$$\left(\frac{\delta N_i}{N_i}\right)^2 = \left(\frac{\delta E_i}{E_i}\right)^2 = \frac{1}{N_i} + \frac{1}{Z_i} \dots \dots \dots (33).$$

Здесь E_i есть среднее значение энергии, заключающейся в рассматриваемом объеме V и соответствующей излучению определенной частоты

¹⁾ Уравнения (32) — (34) справедливы только в том случае, если рассматриваемый объем V составляет лишь чрезвычайно малую часть общего объема газа.

ν_i , N_i — среднее число квантов этой частоты ($N_i = \frac{E_i}{h\nu_i}$), а Z_i численно равно числу соответствующих элементарных фазовых ячеек, определяемому уравнением (8а). Характерно, что флуктуация энергии излучения складывается из двух составных частей: первый член формулы (33) соответствует случайным изменениям числа квантов в объеме V и вполне аналогичен флуктуации числа молекул идеального газа [уравнение (32)]. Второй же член формулы (33) обуславливается „интерференцией световых квантов“, т. е. интерференцией соответствующих им световых волн. Действительно, на основании волновой теории света непосредственным расчетом можно показать, что интерференция волн частоты ν_i , результат которой зависит от случайной разности фаз между интерферирующими волнами, влечет за собой флуктуацию энергии излучения, средняя квадратичная величина которой равна $\frac{1}{Z_i}$ [7].

Чрезвычайно знаменательно, что, как вытекает [2] из основных формул теории Бозе-Эйнштейна, флуктуация распределения молекул (и энергии) идеального газа с точки зрения этой теории определяется не классической формулой (32), а формулой (33), выведенной первоначально для флуктуации излучения. Применяя эту формулу к газу, мы должны лишь соответственно видоизменить значения входящих в нее величин: N_i будет означать среднее число молекул газа, заключающихся в рассматриваемом объеме V и обладающих определенной энергией движения ϵ_i , Z_i — соответствующее число элементарных фазовых ячеек, определяемое уравнением (8), и, наконец, E_i — среднюю энергию в объеме V , соответствующую молекулам N_i ($E_i = \epsilon_i N_i$). Таким образом флуктуация числа молекул по новой теории складывается из двух составных частей, совершенно так же, как и флуктуация энергии излучения. Если бы взаимодействие молекул отсутствовало, то $\left(\frac{\delta N_i}{N_i}\right)^2$ было бы равно $\frac{1}{N_i}$, как это имеет место по классической теории [см. уравнение (32)]; добавочный же член $\frac{1}{Z_i}$ вполне аналогичен интерференционным флуктуациям излучения. Единственно возможное истолкование этого добавочного члена заключается в предположении, что между молекулами идеального газа действительно существует взаимодействие, и что взаимодействие это по характеру своему таково, как если бы оно обуславливалось интерференцией особого рода волн, неразрывно связанных с молекулами идеального газа.

Какова же природа этих таинственных волн? Да и вообще, можно ли и нужно ли вводить в физику совершенно новое представление об особом рода волнах, неразрывно связанных с каждой материальной частицей? Самое сопоставление взаимодействия молекул с интерференцией волн не носит ли характера чисто формальной аналогии?

§ 7. Интерференция молекул и теория де-Бройля.

Представление об интерференции волн, неразрывно связанных с материальными частицами, или, как мы будем говорить для краткости, представление об интерференции этих частиц, совершенно чуждо классической физике. Однако в самые последние годы зародилась многообещающая теория де-Бройля¹⁾ (наиболее полное изложение см. в [8]), которая, исходя из совершенно других оснований, приводит к тем же представлениям о „волновом поле“ материальных частиц, как и теория Бозе-Эйнштейна.

Де-Бройль исходит из предположения, что с каждой материальной частицей (т.-е. с каждым электроном или протоном) неразрывно связан колебательный процесс, частота которого ν зависит от энергии ϵ частицы и определяется Боровским условием

$$h\nu = \epsilon.$$

Вводя массу частицы m и вспоминая, что, согласно теории относительности,

$$\epsilon = mc^2,$$

получим

$$h\nu = mc^2, \quad (34),$$

при чем масса частицы, как известно, следующим образом зависит от ее скорости v :

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}.$$

Де-Бройль предполагает, что с точки зрения наблюдателя, покоящегося относительно частицы, колебания частоты $\nu_0 = \frac{m_0 c^2}{h}$ происходят внутри и вблизи частицы синхронно (аналогично системе стоячих волн). Если принять это предположение, то можно показать, что для наблюдателя, относительно которого частица движется со скоростью v , колебательный процесс этот представится в форме волны частоты

$$\nu = \frac{\nu_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}},$$

распространяющейся по направлению движения фазовой частицы со скоростью

$$V = \frac{c^2}{v}$$

¹⁾ Реферат его работ см. Я. И. Френкель. Усп. физ. наук, IV, вып. 4—5, 1924.

(так как $v < c$, то $V > c$). Волна эта не несет с собой никакой энергии и поэтому не может быть воспринята никаким физическим прибором. Существование этой волны проявляется, однако, в том обстоятельстве, что волны различных частиц одинаковой частоты ν и скорости V могут интерферировать между собою, при чем каждая частица будет двигаться по ортогональной траектории (т.-е., употребляя оптический термин, по лучу) результирующего волнового поля. Таким образом интерференция волн влечет за собой отклонение частиц от прямолинейного пути, т.-е. проявляется в особом рода взаимодействии частиц¹⁾.

Крупнейшая заслуга де-Бройля заключается в том, что на основе своей теории ему впервые удалось дать удачную и чрезвычайно остроумную попытку рационального истолкования основного постулата квантовой теории периодических систем (постулат стационарных состояний). В то же время Эйнштейн [2] отмечает, не приводя соответствующих вычислений, что теория де-Бройля приводит к тому же выражению для флуктуации числа молекул в заданном объеме идеального газа, которое было им ранее получено на основании соображений совершенно другого рода [уравнение (33)]. Это совпадение результатов двух совершенно различных теорий несомненно является веским подтверждением правильности основных положений как теории де-Бройля, так и статистической механики Бозе-Эйнштейна.

Таким образом мы можем считать доказанным первое из высказанных нами в начале предыдущего параграфа утверждений, что физической основой статистики Бозе-Эйнштейна является предположение об интерференционном взаимодействии молекул идеального газа. В высшей степени вероятно, что и второе из высказанных нами утверждений также окажется вполне справедливым, и что, стало быть, при учете интерференционного взаимодействия молекул результаты теории Бозе-Эйнштейна будут получены на основе классической статистики, без отказа от индивидуализации молекул. Поручкой этому служит хотя бы только что упомянутый вывод формулы флуктуаций (33) из теории де-Бройля. К сожалению, общего доказательства этого утверждения пока еще никем не было дано; однако, очень интересный шаг в этом направлении удалось недавно сделать Ланде [9], к краткому изложению работы которого мы теперь и перейдем.

Как известно, общая энергия системы интерферирующих волн не равна сумме энергий каждой из этих волн, взятой в отдельности. Если ϵ_i есть та энергия, которую имела бы каждая из волн в отсутствии интерференции, то, чтобы определить общую энергию u_i системы

¹⁾ В случае наличия обычного взаимодействия между частицами (электродинамического и гравитационного), на это взаимодействие накладывается взаимодействие интерференционное.

волн, нужно от энергии ϵ_i перейти к амплитудам $\sqrt{\epsilon_i}$, сложить амплитуды, учитывая при этом фазу каждой отдельной волны, и затем уже вычислить общую энергию u_i . Ланде исходит из предположения, что аналогичная зависимость существует также и между общей энергией u_i группы молекул (или световых квантов), находящихся в одной и той же фазовой ячейке¹⁾, и той энергией ϵ_i , которую имела бы каждая молекула в отдельности при отсутствии интерференции. Иными словами, Ланде вводит понятие об „амплитуде“ $\sqrt{\epsilon_i}$ молекулы (или кванта) и об ее „фазе“ φ . Все молекулы, находящиеся в одной и той же ячейке, обладают одинаковой амплитудой, фазы же их распределяются по закону случая. Результирующая амплитуда группы молекул равна

$$\sqrt{\epsilon_i} (e^{i\varphi_1} + e^{i\varphi_2} + \dots),$$

общая же энергия их u_i равна квадрату модуля амплитуды:

$$u_i = \epsilon_i \left| \sum e^{i\varphi_x} \right|^2 \dots \dots \dots (35)$$

Рассмотрим участок фазовой области, соответствующий молекулам с энергией ϵ_i ²⁾. Пусть общее число молекул в этом участке равно N_i , число ячеек Z_i , и пусть, согласно законам классической статистики, эти молекулы в равновесном состоянии равномерно распределяются по всем Z_i ячейкам, так что на каждую ячейку приходится по $\frac{N_i}{Z_i}$ молекул. Общая энергия молекул, заключающихся в каждой отдельной ячейке, определится по формуле (35), при чем входящая в эту формулу сумма будет состоять из независимых слагаемых типа

$$e^{i\varphi} = \cos \varphi + i \sin \varphi.$$

Вероятность того, что абсолютная величина суммы $\frac{N_i}{Z_i}$ независимых величин $e^{i\varphi_x}$ будет лежать в пределах от R до $R + dR$, равна dQ ³⁾:

$$dQ = 2 C e^{-\nu R^2} R dR = C e^{-\nu R^2} d(R^2) \dots \dots \dots (36)$$

где

$$R = \left| \sum e^{i\varphi_x} \right|,$$

¹⁾ По Ланде, интерферируют между собой лишь те молекулы, которые заключены в одной и той же ячейке. Заметим также, что волновое поле молекул, в отличие от волнового поля световых квантов, носит скалярный характер (амплитуда молекулы есть скаляр, а не вектор), что согласуется и с теорией де-Бройля.

²⁾ ϵ_i есть та энергия, которой обладала бы каждая находящаяся в этом участке молекула при отсутствии интерференции.

³⁾ См. Марков. Исчисление вероятностей, § 33.

а C и μ суть постоянные параметры. Мы, однако, откажемся вместе с Ланде от представления о непрерывном многообразии возможных значений величин R и внесем добавочное, характерное для квантовой теории условие, предположив, что энергия каждой ячейки u_i может равняться только целому числу порций ε_i . Иными словами, предположим [см. уравнения (35)], что R^2 может принимать только целые значения. Кроме того, предположим, как это всегда делается в аналогичных случаях, что вероятность $\Omega(r)$ целого значения R^2 , равного r , равна вычисленной из обычной „неквантовой“ формулы (36) вероятности всех значений R , лежащих в пределах от r до $r+1$:

$$\Omega(r) = C \int_{R^2=r}^{R^2=r+1} e^{-\mu R^2} d(R^2) = \frac{C}{\mu} (e^{-\mu r} - e^{-\mu(r+1)}) = \frac{C}{\mu} e^{-\mu r} (1 - e^{-\mu})$$

Принимая во внимание, что $\sum_{r=0}^{\infty} \Omega(r)$ должно равняться единице, найдем, что $\frac{C}{\mu} = 1$ и что, стало быть,

$$\Omega(r) = e^{-\mu r} (1 - e^{-\mu}).$$

Такова, следовательно, вероятность того, чтобы $R^2 = r$ или, согласно уравнения (35), чтобы $u_i = r\varepsilon_i$. Обозначив через p_i^r число всех ячеек в рассматриваемом фазовом участке, энергия которых равна $r\varepsilon_i$, получим

$$p_i^r = Z_i \Omega(r) = Z_i e^{-\mu r} (1 - e^{-\mu}). \quad (37)$$

Равенство это по своей форме совершенно аналогично равенствам (29) и (30) и полностью совпадает с ними, если положить

$$\mu = \gamma_i = \alpha + \frac{\varepsilon_i}{kT} \quad (38)$$

Равенства (29) и (30), по теории Бозе-Эйнштейна, определяют собою число p_i^r ячеек, заключающих в себе по r молекул; отождествляя их с уравнением (37), мы тем самым утверждаем, что r есть только кажущееся число молекул в этих ячейках, что, фактически, в каждой из p_i^r ячеек, как и в прочих ячейках рассматриваемого фазового участка, находится по $\frac{N_i}{Z_i}$ молекул, но что общая энергия этих молекул в каждой из p_i^r ячеек, благодаря интерференции, равна не $\frac{\varepsilon_i N_i}{Z_i}$, а $\varepsilon_i r$. Таким образом, по Ланде, r есть не число молекул в ячейке, а мера общей энергии этих молекул.

Мы не станем останавливаться на не вполне удавшихся попытках Ланде обосновать уравнение (38); отметим только, что хотя приве-

денные рассуждения далеко недостаточны для построения рациональной статистической механики интерферирующих между собой молекул и квантов, однако, они несомненно указывают правильный путь к решению этой задачи. Основываясь на сходстве уравнения (37) с уравнением (29), мы с возросшей уверенностью можем повторить утверждение, что все отличие положений и выводов новой статистической механики от классической теории полностью заключается в учете интерференции молекул. К этому новому и на первый взгляд парадоксальному представлению об интерференции молекул, совершенно независимо от теории де-Бройля, привела нас необходимость устранить целый ряд накопившихся в классической теории внутренних противоречий.

§ 8. Некоторые следствия интерференции молекул.

Итак, с движением материальных частиц неразрывно связаны особого рода волны, подобно тому как с движением светового кванта связаны световые волны: между материей и светом существует гораздо более глубокое сходство, чем это можно было предполагать до последнего времени. Каковы же условия, в которых можно непосредственно наблюдать интерференцию или диффракцию „молекулярных“ волн?

Исходя из уравнения (34), можно показать, что длина „молекулярных“ волн λ убывает с возрастанием скорости молекулы и при нормальных температурных условиях чрезвычайно мала — меньше диаметра молекулы σ . Так как диффракция волн становится заметной лишь при отверстиях или экранах, размеры которых сравнимы с λ , то очевидно, что с помощью искусственных экранов диффракция „молекулярных“ волн наблюдаема быть не может. Однако при низких температурах (около 56°K для H_2 и 40°K для He) λ становится сравнимой с σ , и поэтому должна наблюдаться диффракция „молекулярных“ волн на смежных частицах газа, играющих роль маленьких экранов. Другими словами, если группа прямолинейно-движущихся молекул встретит на своем пути другую молекулу, которую для простоты будем считать неподвижной, то волны движущихся молекул испытают отклонение в сторону, подобное отклонению световых волн при диффракции их на малом экране диаметра σ . Так как молекулы в своем движении следуют направлению „молекулярных“ волн, то, стало быть, движущиеся молекулы, помимо отклонений под влиянием соударений с неподвижной молекулой, будут также испытывать отклонения под влиянием диффракции „молекулярных“ волн. Таким образом диффракция этих волн должна вызывать уменьшение длины свободного пути молекул и, стало быть, уменьшение вязкости газа (которая, как известно, пропорциональна длине свободного пути). Этот вывод

вполне согласуется с тем экспериментальным фактом, что вязкость водорода резко падает при низких температурах, при которых длина „молекулярных“ волн становится сравнимой с диаметром молекул [2].

С точки зрения теории „молекулярных“ волн легко также разъясняется физический смысл известного „парадокса Гиббса“¹⁾. Как известно, взаимная диффузия двух химически разнородных газов влечет за собой увеличение их энтропии, при чем величина приращения энтропии зависит только от числа граммолекул каждого из диффундирующих газов, и вовсе не зависит от того, насколько эти газы отличаются друг от друга по своей химической природе. Если, однако, перейти к пределу и предположить, что оба диффундирующих газа совершенно тождественны между собой, то приращение энтропии при диффузии, как известно, сведется к нулю, ибо в этом случае диффузия никакого изменения состояния газа не вызывает. Таким образом мы приходим к парадоксальному выводу, что при сравнении химической природы двух газов, или вообще двух каких-либо веществ, нет и не может быть места непрерывным соотношениям, так что можно говорить либо об их полной тождественности, либо о нетождественности.

Совершенно невяжущееся с привычными физическими воззрениями обстоятельство это становится, однако, совершенно понятным с точки зрения излагаемой нами теории. Действительно, интерференция двух систем волн может иметь место только при условии полной (или почти полной) тождественности длины этих волн и скорости их распространения. „Молекулярные“ волны удовлетворяют этому условию только в том случае, если они принадлежат молекулам тождественной массы и одинаковой скорости. Стало быть, интерференционное взаимодействие имеет место только между тождественными молекулами, и совершенно исчезает даже при чрезвычайно малом отличии природы взаимодействующих молекул. В этом факте коренится физическая причина парадокса Гиббса.

В заключение упомянем еще об интересной работе Иордана [10], который показал, что новая статистическая теория влечет за собой необходимость видоизменить наши представления о законах соударений молекул, о законах излучения, поглощения и рассеяния света атомами и т. д. Ограничимся рассмотрением первого из упомянутых явлений и рассмотрим совокупность таких соударений, при которых сталкиваются две молекулы, обладающие скоростью v_1 и v_2 , при чем после соударения скорости их приобретают значения u_1 и u_2 . Иордан показывает, что в противность общепринятому до сих пор взгляду, число соударений рассматриваемого рода должно зависеть на осно-

¹⁾ Эйнштейн в своих работах [2], не упоминая об этом парадоксе, рассматривает аналогичный парадокс, к которому приводит излагаемая им теория.

вании изложенных представлений не только от числа молекул в начальном состоянии (скорости v_1 и v_2), но также и от того, сколько именно молекул находится в данный момент в конечном состоянии (со скоростями u_1 и u_2). Паули [11] уже несколько лет тому назад на основании совершенно иных рассуждений пришел к аналогичному выводу в отношении числа столкновений световых квантов со свободными электронами¹⁾.

ЛИТЕРАТУРА.

1. S. Bose. Zs. f. Phys. 26, 178, 1924, 27, 384, 1924.
2. A. Einstein. Berl. Ber. 1924, p. 261; 1925, p. 3, 18.
3. P. u. T. Ehrenfest. Encykl. d. math. Wissensch. IV, 2, II, Heft 5.
4. Schrödinger. Berl. Ber. 1925, p. 434.
5. P. Ehrenfest u. V. Trkal. Ann. d. Phys. 65, 609, 1921.
6. M. Planck. Ann. d. Phys. 66, 365, 1921, Berl. Ber. 1925, p. 49.
7. H. Lorentz. Théories statistiques en thermodynamique. 1916.
8. L. De-Broglie. Annales de Phys. 3, 22, 1925.
9. A. Landé. Zs. f. Phys., 33, 571, 1925.
10. P. Jordan. Zs. f. Phys. 33, 563, 1925.
11. W. Pauli. Zs. f. Phys. 18, 272, 1923.
12. Westphal. Zs. f. Phys., 33, 557, 1925.
13. A. Smekal. Zs. f. Phys. 33, 613, 1925.

¹⁾ В подготовляемой к печати работе автор настоящей статьи предполагает изложить общий метод, с помощью которого упомянутые выводы могут быть обоснованы строже, чем это сделано Паули и Иорданом.