СТАТИСТИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ МАТЕРИИ, ИЗЛУЧЕНИЯ И ЭЛЕКТРИЧЕСТВА[1]

Карл Дарроу, Нью-Йорк

Введение

Главным предметом настоящей статьи являются успехи атомной теории в двух доселе лежавших вне ее пределов областях. Как известно, атомная теория стремится объяснить наблюдаемые свойства материальных тел микроскопических размеров, рассматривая последние как совокупность мельчайших частиц, каждая из которых наделена только несколькими простейшими качествами. Любой газ обладает, например, упругостью, вязкостью, энтропией, температурой. Теоретически говоря, все эти свойства можно было бы приписать и каждому его атому. Однако современная атомная теория газов подходит к вопросу совершенно иначе. Она стремится объяснить вышеуказанные четыре свойства (и многие другие), как характерные черты совокупности громадного числа одинаковых частиц, каждая из которых в отдельности ни одним из этих свойств не обладает и характеризуется исключительно своим положением, скоростью, массой (иногда еще и моментом инерции) и способностью совершать упругие столкновения с другими частицами. Такой подход в общем вполне себя оправдал. Мы не приписываем вязкость, энтропию и температуру каждому отдельному атому, а наоборот выводим

[1] Опубликована в Physical Review Supplement. Vol. 1, № 1, p. 90. и в Bell System Technical Journal, 1929. Перевел С. П. Шубин.

(качественно и количественно) их существование из свойств совокупности атомов. Теория, на основе которой делаются эти выводы, называется статистической. Она базируется на некоторых основных положениях, которые, в своей первоначальной форме, образуют то, что называется классической статистикой. Успехи классической статистики являются одним из свидетельств справедливости корпускулярной теории материи. Раньше — до того, как появились те блестящие опыты с отдельными атомами, благодаря которым атомная теория получила всеобщее признание — это свидетельство было почти единственным.

Излучение в некоторых отношениях напоминает газ. Например, излучение, заключенное в сосуд, стенки которого поддерживаются при определенной температуре, обладает, подобно газу, энтропией, температурой, упругостью. Кажется естественным попытаться объяснить эти свойства, исходя из представлений, аналогичных атомной теории газов, т. е. рассматривая излучение как совокупность громадного числа частиц — фотонов или световых корпускул. Теперь эта мысль кажется совершенно естественной; но в те времена, когда все смотрели на свет как на нечто волнообразное, она наверно представилась бы чрезвычайно дикой. Даже после того как Эйнштейн разрушил эти старые представления, понадобилось около двадцати лет для того, чтобы на основе теории квантов выросло понятие „светового газа“. Историческое развитие шло здесь не так, как в атомной теории материи, а обратным путем: существование световых корпускул было доказано (на опытах с эффектом Комптона и фотоэлектрическим эффектом) задолго до того, как развилась статистическая теория этих корпускул. Как мы теперь знаем, главное затруднение состояло здесь в том, что даже исходя из понятия световых частиц и приписав им правильные значения энергии и импульса, нельзя пользоваться для них той же статистикой, которая давала такие хорошие результаты для материальных атомов. Бозе показал, как нужно изменить основы статистики для того, чтобы построить стройную атомную теорию излучения, находящегося в тепловом равновесии со стенками сосуда.

Второе из новых завоеваний атомной теории сводится, отчасти, к возрождению теории, впервые предложенной 30 лет тому назад, согласно которой отрицательное электричество в металлах представляет собой совокупность движущихся частиц, сталкивающихся при движении с атомами металла. В свое время разработка этой теории производилась, конечно, методами классической статистики. Благодаря ряду серьезных разногласий с опытом, она была впоследствии отброшена и только недавно снова возрождена Паули и Зоммерфельдом на основе видоизмененной статистики. Эта видоизмененная статистика, данная впервые Ферми и, независимо от него, Дираком, не совпадает со статистикой излучения, введенной Бозе, хотя и очень напоминает ее. Сейчас нельзя еще сказать, что обновленная теория „электронного газа" дает удовлетворительное объяснение всем многочисленным явлениям, сопровождающим движение электричества и тепла в металлах и на их пограничных поверхностях. Однако ее первоначальные успехи настолько велики, что дальнейшее развитие пойдет, повидимому, не по пути отказа от нее (как это и казалось почти неизбежным до введения новой статистики), а по пути исправления некоторых деталей.

Затрагивают ли эти новые идеи атомную теорию материальных газов? Оказывается, что в применении к материальным газам все три вида статистики — классическая и две новых — приводят практически к одинаковым результатам. Расхождения появляются только при очень низких температурах и очень больших плотностях, при чем и здесь трудно сказать, в чью пользу говорят экспериментальные данные. Но допустим даже, что эти данные окажутся на стороне одной из новых статистик. В этом случае, пришлось бы только отказаться от одного из основных положений кинетической теории газов и заменить его другим; вся же надстройка формул и уравнений, в которых кинетическая теория соприкасается с опытом, осталась бы практически неприкосновенной. В теоретической физике это, к счастью, гораздо легче проделать, чем в архитектуре.

В последнее время под атомной теорией обычно

понимается теория строения атома. В действительности же, эта последняя охватывает такую область, куда ее предшественница и не заходила. Никто никогда не думал, что все свойства газа могут быть объяснены как статистические свойства совокупности частиц. Часть этих свойств первоначальная атомная теория приписывала отдельным атомам, тем самым отказываясь, по существу, от их объяснения. К их числу принадлежали все явления, связанные со спектрами. С того места, где остановилась статистическая теория, началась работа создателей атомных моделей. В частности, Бор предложил модель атома водорода, способную, по крайней мере в значительных пределах объяснить серию Бальмера и остальной линейный спектр „атомного водорода". Эту модель он, следуя Резерфорду, сконструировал из двух частиц. Таким образом, он и его последователи начали разрабатывать атомную теорию атома, стоящую на шаг глубже или вернее выше, чем атомная теория материи, послужившая для нее отправным пунктом.

Чем же отличается новая „атомная теория атома" от своей предшественницы? Основное различие в методе и целях обеих теорий сводится к тому, что в первой мы имеем дело со сравнительно небольшим, а во второй — с громадным числом элементарных частиц.

В боровской модели атома водорода содержится всего две частицы, в моделях других атомов — не больше нескольких дюжин частиц. В системе, состоящей из двух частиц, можно определить положение и скорость каждой частицы с любой степенью точности и полностью описать ее движение по орбите. Даже в системах с ядром и несколькими десятками электронов можно достигнуть известной точности; достаточно вспомнить чертежи электронных орбит в тяжелых атомах, которые были в таком ходу лет 6—7 тому назад. Может быть такая определенность была неоправданной, но она была во всяком случае возможной. Совсем иначе обстоит дело в статистической теории.

Модель кубического сантиметра газа при обычных условиях температуры и давления содержит около 10^{23} частиц.

Одного упоминания об этой грандиозной цифре достаточно для того, чтоб понять, насколько бесцельно приписывать каждой частице определенное начальное положение и скорость. Для одного выписывания начальных условий, не говоря уже о выводах из них, не хватило бы жизни всего человеческого рода.

На первый взгляд это затруднение кажется непреодолимым. Но в действительности дело обстоит совсем не так страшно. Для применения статистического метода совершенно не нужно точно знать положение и скорость каждой частицы. Достаточно знать лишь функцию, которая показывает, какая доля общего числа частиц находится в данном малом (но не слишком малом!) объеме и у какой доли общего числа частиц импульсы лежат в данном малом (не не слишком малом!) интервале. Эти определения значительно более скромны и расплывчаты, но вполне достаточны для нашей цели — т. е. для того чтобы объяснить происхождение энтропии, температуры, вязкости, теплопроводности, диффузии и т. д.

Более того. Если бы атомная теория могла дать более определенную картину, т. е. указать с абсолютной точностью местоположения и скорости всех атомов, то понятия энтропии и температуры вообще потеряли бы смысл. Существование этих величин в нашей теории обусловливается исключительно расплывчатостью описания. Они кажутся нам физическими реальностями только потому, что наши органы чувств и измерительные приборы не способны непосредственно реагировать на воздействия отдельных атомов. Поэтому и мозг навязывает себе известную расплывчатость, отказываясь от слишком точного описания движения частиц; тот факт, что благодаря громадному числу частиц этот отказ делается „искренним“, принципиально ничего не меняет. Точные сведения о каждом атоме не только невозможно, но и ненужно, даже нежелательно, получать. Вспомним басню Эзопа о лисице и недоступном винограде: в данном случае виноград действительно набил бы оскомину.

Впрочем возможно, что винограда и вовсе не существует. Одним из самых поразительных утверждений теоретической

физики последних лет является та мысль, что даже в атоме с несколькими частицами, даже говоря об одной частице, нельзя точно указать ее положение и скорость. Применяя статистические методы к совокупности большого числа частиц, мы указываем только те приблизительные пределы, в которых лежат их координаты и импульсы. Возможно, что эта неопределенность и расплывчатость коренится в самой природе вещей. В этом случае, подчеркнутое мною различие между теорией строения атома и статистической теорией материи и излучения оказалось бы, по сути дела, различием между неправильным подходом к известной области явлений и правильным подходом ко всем явлениям.

Конечной целью всякой статистической теории является определение вышеупомянутой функции, так называемой функции распределения. Как мы уже говорили, эта функция показывает, у какой доли общего числа частиц мы предполагаем координаты и импульсы заключенными в данных небольших интервалах. Задача статистической теории заключается в том, чтобы вывести это предположение из каких-то более фундаментальных допущений. Конечно, можно сказать, что этот вывод сводится лишь к тому, чтоб выбрать себе по вкусу фундаментальные допущения. Во всяком случае, с какой бы точки зрения мы ни подходили, экспериментальной проверке подвергается только сама функция распределения: косвенно, потому что она дает численные значения теплопроводности, вязкости, удельной теплоты; и непосредственно, так как за последнее время найдены непосредственные методы ее изучения.

Функция распределения обычно вводится уравнением вида:

$$dN = f(x, y, z, p_x, p_y, p_z) \cdot dx\, dy\, dz\, dp_x\, dp_y\, dp_z. \qquad (1)$$

Это уравнение относится к совокупности определенного числа N частиц, занимающих известный ограниченный объем: например к газу в сосуде, к излучению в полости, к электронам в проволоке. dN представляет собой число частиц, координаты которых лежат в интервале dx по x, в интер-

вале dy по y, в интервале dz по z, а компоненты импульса — в интервале dp_x по p_x, в интервале dp_y по p_y, в интервале dp_z по p_z. Выражение „в интервале dx по x" означает „в интервале между x и $x+dx$". Функция f есть функция распределения по данным переменным, т. е. по координатам частиц, отнесенным к осям декартовой системы в обычном трехмерном пространстве и по импульсам, отнесенным к тем же осям. В данном случае удобнее иметь дело с компонентами импульса, а не скорости, так как 1) компоненты импульса удовлетворяют каноническим уравнениям, 2) переходя к изучению совокупностей фотонов, мы увидим, что импульсы играют там такую же роль как в совокупностях материальных атомов, скорости же всех фотонов одинаковы. Зная вид функции распределения в одних переменных, мы легко можем выразить ее и в других переменных.[1] Далее, для того чтобы от функции распределения по всем независимым переменным перейти к функции распределения по некоторым из них, нужно, как известно, проинтегрировать ее по всей области изменения остальных переменных. Например, для того чтобы в случае, изображаемом уравнением (1), найти распределение по компоненте f_z, нужно проинтегрировать f по всей области изменения первых пяти переменных.

Произведение $dx\,dy\,dz$ есть элемент объема в обычном или координатном пространстве; произведение $dp_x dp_y dp_z$ — элемент объема в пространстве импульсов, в котором каждая частица изображается точкой с координатами, равными компонентам импульса частицы; наконец, произведение $dxdydzdp_xdp_ydp_z$ — элемент объема в так называемом фазовом пространстве. Функция f выражает распределение нашего собрания частиц по этому шестимерному фазовому пространству. В некоторых случаях — напр.

[1] Если мы имеем два ряда независимых переменных $u_1, u_2 \ldots\ldots$ и $v_1, v_2 \ldots$, то соответствующие значения функции распределения $f(u_1 u_2 \ldots)$ и $F(v_1 v_2 \ldots)$ связаны формулой:

$$F(v_1, v_2 \ldots) = f(u_1, u_2 \ldots) \frac{\partial(u_1, u_2 \ldots)}{\partial(v_1, v_2 \ldots)}$$

рассматривая собрание электронов в неравномерно нагретом металле или собрании осцилляторов — приходится все время иметь дело со всеми 6-ью измерениями. В других же случаях, когда речь идет о фотонах, а также об атомах или электронах в объеме, где температура и потенциал повсюду одинаковы — можно принять, что распределение по координатам равномерно (т. е. что f не зависит от x, y, z) и совсем исключить его из рассмотрения. Тогда задача сводится к отысканию распределения по трехмерному пространству импульсов. Но даже и в этих простейших случаях, было бы разумеется более последовательным оперировать все время в фазовом пространстве. К несчастью, человеческий мозг построен так, что сколько бы мы ни рассуждали о пространстве с шестью или с шестью триллионами измерений, мы не можем представить себе никакого другого пространства кроме трехмерного.

В уравнении типа (1), произведение дифференциалов, стоящее в правой части, не должно быть ни слишком большим, ни слишком малым. Если этот элемент объема настолько велик, что f заметно меняется от одной его точки к другой, то множитель при нем, который по определению есть среднее значение f в данном элементе, должен вычисляться методами интегрального исчисления. С другой стороны, если этот элемент настолько мал, что содержит всего несколько молекул, то произведение f на его объем может быть в несколько раз больше или меньше, чем число фактически содержащихся в нем молекул. Это легче всего увидеть на таком примере: предположим, что пространство разделено на элементы, число которых в 10 раз больше общего числа частиц. Тогда, по крайней мере в $^9/_{10}$ всех элементов число частиц будет равно нулю, при f большем, чем нуль, в остальных же элементах число частиц будет наверняка большим, чем произведение f на объем элемента. Деление пространства на такие мелкие ячейки делает описание слишком точным и потому непригодным для наших целей.

Уже здесь уместно подчеркнуть, что произведение дифференциалов, фигурирующее в уравнениях типа (1), не

надо смешивать с теми элементарными ячейками фазового пространства, о которых будет итти речь ниже и которые играют такую большую роль и в старой и в новой статистике. Каждый элемент объема достаточно большой для того, чтоб быть использованным в уравнении (1), содержит очень большое число таких ячеек. Иначе говоря, то подразделение фазового пространства на элементарные ячейки, о котором будет итти речь ниже, слишком тонко для того, чтоб быть использованным в связи с функцией распределения. Непонимание этого факта часто приводит к большой путанице.[1]

Говоря о функции распределения, мы молчаливо принимаем, что существует какое-то устойчивое, постоянное, не меняющееся распределение атомов в газе, фотонов в замкнутой полости, электронов в проволоке. Это предположение нуждается в обосновании, поскольку оно вовсе не является самоочевидным. Наоборот, на первый взгляд кажется, что чем многочисленнее частицы, тем резче должно меняться распределение от одного момента к другому. Например, собрание 10^{20} частиц представляет собой на первый взгляд такой непрерывный хаос, что бессмысленно искать в нем какого-то устойчивого распределения. Опыт, однако, показывает обратное. Плотность газа в сосуде остается все время постоянной и равномерной; газ не скопляется в одном углу и не делается внезапно горячим на одном конце и холодным на другом. В излучении, заключенном в замкнутый сосуд с нагретыми стенками, интенсивность любого участка спектра остается постоянной до тех пор, пока температура стенок постоянна. Распределение скоростей в потоке электронов, испускаемых накаленной нитью, тоже, повидимому, не меняется. Более того, если каким-нибудь искусственным методом сделать плотность или температуру газа в различных точках различной и затем предоставить его самому себе,

[1] Например, в большинстве изложений классической статистики говорится, что каждая ячейка содержит большое число частиц; по статистике же Ферми в каждой ячейке может быть не больше одной частицы. Между тем, обе статистики приводят к формулам, которые в предельном случае дают одно и то же.

то все неравномерности очень быстро выровняются и газ снова вернется в устойчивое состояние.

Как известно, такой переход газа из неустойчивого состояния в нормальное, устойчивое характеризуется возрастанием некоторой функции S, которая называется энтропией. В некоторых простейших случаях это изменение энтропии можно вычислить. В устойчивом состоянии энтропия достигает максимального значения, которое можно определить (с точностью до аддитивной постоянной), зная температуру и другие постоянные, характеризующие газ. Далее известно, что энтропия газа S и его энергия E связаны с абсолютной температурой уравнением

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T}, \tag{2}$$

которое, собственно говоря, и служит определением абсолютной температуры.

Таким образом, если мы каким-либо путем получим статистическое значение энтропии, т. е., зная функцию распределения можем в любой момент вычислить энтропию S, — то за устойчивое распределение приходится признать такое, при котором S достигает наибольшего значения (при данном числе частиц и данной полной энергии). Здесь уже не может быть выбора. Обратно, всякая гипотеза, сделанная относительно вида функции S, может быть проверена на опыте тем, действительно ли распределение, соответствующее максимальному S, является устойчивым. Как будет показано в дальнейшем, в функцию распределения, соответствующую максимуму энтропии, входит производная $\frac{dS}{dE}$, т. е. абсолютная температура. Таким образом, температура появляется у нас в ходе самого вывода, а не в силу какого-то специального допущения.

Этот метод, предложенный впервые Больцманом и впоследствии разработанный Планком, играет весьма существенную роль. Один выбор функции S ведет к классическому распределению Максвелла—Больцмана; другой — к распределению Бозе или Ферми (различие между последними появляется в другом пункте).

Каждая из этих функций имеет логарифмический вид, т. е. пропорциональна некоторой другой функции, которая называется вероятностью. Когда в теоретической физике заходит речь о вероятности, то это значит, что потеряна всякая надежда найти причинную связь наблюдаемых явлений. В этом — слабая сторона метода Больцмана. По Больцману, „распределение, соответствующее максимуму энтропии", является „наивероятнейшим распределением"; мы можем даже найти численную величину его „вероятности", которая настолько превосходит численную величину вероятностей других распределений, что данное распределение можно безбоязненно считать „нормальным". Но остается совершенно недоказанным, почему за одним „наивероятнейшим" распределением должно всегда следовать другое и почему на место всякого „маловероятного" распределения должно всегда (или хотя бы в большинстве случаев) приходить более вероятное. Далее, остается совершенно невыясненным сам механизм перехода из одного распределения в другое, т. е. механизм взаимных столкновений, при которых частицы обмениваются энергиями и скоростями, вследствие чего собрание в целом приближается к устойчивому состоянию. Правда, существуют такие статистические методы (о них будет вкратце сказано в последнем параграфе), которые учитывают все эти моменты. Но в том методе, которым будут в дальнейшем выведены законы распределений Максвелла-Больцмана, Бозе и Ферми-Дирака, понятие каузальности отсутствует.

Мы рассмотрим применения этих законов к собраниям свободно летящих частиц сначала в случае отсутствия внешнего поля, а потом в случае присутствия внешнего поля (электростатического или гравитационного), выводящегося из потенциала.

Читатель будет, наверное, удивлен тем, что мы так мало говорим об осцилляторах, статистика которых, разработанная Планком, послужила первым видоизменением классической статистики и отправным пунктом всей квантовой теории, т. е. наиболее значительного завоевания физики

последних 25 лет. История этого периода развития чрезвычайно любопытна, но я могу остановиться только на некоторых основных ее пунктах.

Планковские осцилляторы служили для двух целей, они: 1) помогли Планку вывести закон устойчивого распределения лучистой энергии в замкнутой полости (Планк рассматривал излучение как систему волн, находящуюся в тепловом равновесии с мириадами осцилляторов, образующих стенки полости) и 2) дали возможность ряду исследователей развить теорию удельных теплот твердых тел. Статистика Бозе сделала первое совершенно ненужным, так как, пользуясь этой статистикой и рассматривая излучение как систему корпускул, можно вывести планковское распределение, совершенно не вводя осцилляторов. Что касается второго, то еще в 1912 г. (теперь это кажется особенно знаменательным!) Дебай, вместо обычной картины твердого тела как решетки, состоящей из вибрирующих атомов, ввел новое представление о твердом теле как о системе стоячих волн в непрерывной среде. Теория Дебая, конечно, не отрицала существования атомов, но в ее статистических выкладках место каждого атома занимала группа стоячих волн. Теперь мы уже освоились с той мыслью, что в некоторых теоретических рассуждениях вместо свободного электрона, кванта или даже атома, заключенного в известном ограниченном объеме, можно рассматривать группу стоячих волн в этом объеме. Таким образом, оказывается, что свободная частица, осциллятор и группа стоячих волн находятся в тесной связи друг с другом; возможно, что они выражают лишь различные точки зрения на один и тот же предмет. Поэтому, хотя в этой статье я буду пользоваться почти исключительно строго корпускулярной терминологией, возможно, что все изложенные в ней результаты могут быть переведены на язык осцилляторов или на язык волн.

Известные допущения должны быть сделаны и относительно самих частиц. Каждая из них характеризуется своим положением, импульсом и энергией. Импульс можно выразить через массу и скорость, но обычно удобнее иметь

дело непосредственно с ним самим. Как известно, основное различие между фотонами, с одной стороны, электронами и атомами с другой — т. е. между теми частицами, из которых мы будем строить излучение, и теми, из которых мы будем строить газы и электричество в металлах — сводится к различным соотношениям между импульсом и энергией.

Опыты с материальными телами микроскопических размеров привели к установлению хорошо известных уравнений, связывающих кинетическую энергию K и импульс p с массой m и скоростью v:

$$K=\frac{1}{2}mv^2; \qquad p=mv, \tag{3}$$

которые обычно предполагаются справедливыми и для мельчайших частиц материи и электричества. С другой стороны, в тот период, когда корпускулярная теория света еще только завоевывала себе признание — напомним, что волновая теория неограниченно господствовала даже и после того, как Планк пришел к квантам на основе статистики осцилляторов, — Эйнштейн предложил в различное время (1905 и 1917) две следующие формулы, выражающие связь энергии и импульса фотона с его длиной волны:

$$E=\frac{hc}{\lambda}, \qquad p=\frac{h}{\lambda}. \tag{4}$$

С исторической точки зрения интересно, что к последней формуле Эйнштейн пришел на основе статистических исследований о тепловом равновесии между фотонами и атомами. Первая из формул (4) получила экспериментальное подтверждение в фотоэлектрическом эффекте и ряде других явлений; вторая — в эффекте Комптона. Эти опыты достаточно широко известны, так что мы здесь на них не останавливаемся.

Из уравнений (3) следует, что для частиц материи и электричества

$$E=\frac{1}{2m}p^2=\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2). \tag{5}$$

Для световых же частиц, уравнения (4) дают

$$E=pc. \tag{6}$$

Различие между световым и электронным или материальным газом в известной мере объясняется различным видом формул (5) и (6). Но основа его, как мы увидим ниже, коренится не в последнем, а в различии статистических методов.

Классическая статистика

В дальнейшем мы будем рассматривать материальные газы, излучение в замкнутой полости и отрицательное электричество в металлах как собрания частиц, каждая из которых обладает определенным положением и импульсом. Такое собрание может быть изображено совокупностью точек в обычном пространстве, по осям которого отложены координаты частиц x, y, z, и совокупностью точек в пространстве импульсов, по осям которого отложены импульсы частиц p_x, p_y, p_z.

Простейшей иллюстрацией метода классической статистики служит задача о наивероятнейшем распределении частиц в обычном пространстве. В этом случае решение задачи можно предвидеть заранее. В самом деле, ясно, что если в данном ограниченном объеме нет ничего, что отличало бы одну его часть от другой (т. е. нет переменного в пространстве внешнего поля), то частицы должны стремиться распределиться равномерно по всему объему. Статистическая теория должна привести именно к такому результату. Равномерное распределение должно оказаться наивероятнейшим. Как же нужно определить „вероятность“ для того, чтоб она оказалась наибольшей в случае равномерного распределения?

Но прежде всего, что такое равномерное распределение? Разделим пространство — мысленно, конечно, — на равновеликие ячейки. Равномерным распределением называется такое, при котором число частиц в каждой ячейке в среднем одинаково. Для того чтобы такое определение имело смысл, ячейки должны очевидно обладать конечными, не слишком малыми, размерами. Например, их линейные размеры должны быть не меньше, чем среднее расстояние между частицами; в противном случае „равномерное рас-

пределение" было бы невозможным. Слишком тонко подразделять пространство так же нецелесообразно, как рассматривать картину под микроскопом. Та величина, которую мы хотим определить, при слишком большой точности теряет смысл. Как по этой причине, так и для того, чтобы сделать законными известные математические приближения, обычно предполагается, что каждая ячейка содержит большое число частиц.

Пусть N есть общее число частиц; m — число ячеек, на которое подразделен объем V; наконец N_i — число частиц в i-той ячейке. Данное распределение характеризуется числами $N_1, N_2, \ldots N_i, \ldots N_m$.

В основе классической статистики лежит тот факт, что если снабдить каждую частицу каким-нибудь отличительным признаком — напр. приписать ей определенный номер, — то данное распределение можно будет получить различными путями. Действительно, предположим, что частицы расположены в известном порядке сообразно распределению $N_1, N_2 \ldots N_m$. Переставляя частицы любым образом из одной ячейки в другую, с тем чтоб общее число частиц в каждой ячейке оставалось неизменным, мы, очевидно, не нарушим этого распределения. Общее число таких размещений, т. е. число сочетаний из N по $N_1, N_2, \ldots N_m$ дается хорошо известной формулой: [1]

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \ldots N_m!}. \tag{7}$$

[1] Представим себе, что мы имеем m ящиков и урну с N перенумерованными, но в остальном совершенно одинаковыми шарами, которые поочереди вынимаются и кладутся в ящики по следующим правилам игры: первые N_1 шаров, которые попадаются под руку, кладутся в 1-й ящик; вторые N_2 шаров — во 2-й ящик и т. д. Распределив таким образом все шары, мы определяем содержимое каждого ящика и затем повторяем тот же процесс до бесконечности. Очевидно, последовательность, в которой шары появляются из урны, может быть различна — число таких различных последовательностей равно $N!$. Если в результате двух опытов содержимое ящиков оказывается различным, то ясно, что шары выходили в первом случае — в одном, во втором случае — в другом порядке. Однако, обратное утверждение несправедливо. Возьмем какую нибудь определенную последовательность шаров; можно показать, что

Эта функция достигает минимального значения, равного единице, в том случае, когда все частицы собираются в одной ячейке, т. е. при самом неравномерном из всех возможных распределений. Максимального же значения она, как мы сейчас покажем, достигает при равномерном распределении.[1]

Будем вместо самой функции W рассматривать ее логарифм. Очевидно, что $\lg W$ (который в дальнейшем будет отождествлен с энтропией) достигает максимума одновременно с W.

Имеем:

$$\lg W = \lg N! - \sum_i \lg N_i! \tag{8}$$

Воспользуемся формулой Стирлинга для факториалов больших чисел — одной из формул, наиболее часто употребляющихся в математической статистике. Эта формула гласит:

$$x! = (2\pi x)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{x}{e}\right)^x$$

$$\lg x! = x \lg x - x + \frac{1}{2} \lg (2\pi x). \tag{9}$$

Первые два члена последнего выражения служат достаточным приближением уже при $x = 10$. В этом приближении имеем

$$\lg W = \text{const} - \sum N_i \lg N_i \tag{10}$$

существует $Q - 1 = (N_1! N_2! \ldots N_m! - 1)$ других последовательностей, которые приводят к точно такому же результату. В самом деле, существует $N_1!$ способов, которыми первые N_1 шаров могут выходить из урны, не теряя своего места в первом ящике; $N_2!$ способов, которыми могут выходить следующие N_2 шаров, не теряя своего места во втором ящике, и т. д. Таким образом, среди $N!$ последовательностей каждые Q приводят к одинаковому результату, так что всего мы имеем $\frac{N!}{Q}$ различных результатов.

[1] Строго говоря, будет показано только, что равномерное распределение соответствует экстремальному значению функции W. Тот факт, что этот экстремум есть максимум (а не минимум), вытекает из самого физического смысла задачи; но он может быть доказан и математически.

Пусть W^0 есть значение W при некотором данном распределении $N_1^0, N_2^0 \ldots N_m^0$; а $W = W^0 + \delta W$ — его значение при слегка отличном распределении $N_1^0 + \delta N_1, N_2^0 + \delta N_2, \ldots N_m^0 + \delta N_m$. Изменение $\lg W$ при переходе от первого распределения ко второму в первом приближении равно

$$\delta \lg W = \frac{\delta W}{W} = -\sum_i (1 + \lg N_i^0)\, \delta N_i. \qquad (11)$$

Если W^0 есть максимальное значение W, то разность между $\lg W^0$ и значением $\lg W$ для другого, слегка отличного распределения должна быть в первом приближении равна нулю. Иначе говоря, выражение, стоящее в правой части равенства (11), т. е. „первая вариация" должна быть нулем при всех возможных значениях $\delta N_1 \ldots \delta N_m$ (так как общее число частиц N предполагается неизменным, то только те значения $\delta N_1 \ldots \delta N_m$ „возможны", сумма которых равна нулю).

Но из уравнения (11) непосредственно видно, что его правая часть равна нулю в случае, когда все N_i^0 имеют одинаковое значение, равное, скажем, α. В самом деле, в этом случае

$$\delta \lg W = -\sum_i (1 + \lg \alpha)\, \delta N_i = \text{const.} \sum_i \delta N_i, \qquad (12)$$

а для всех возможных вариаций $\sum \delta N_i = 0$, ибо, как сказано раньше, общее число частиц должно оставаться постоянным.

Таким образом, мы получили желаемый результат: наивероятнейшим распределением будет то, при котором число частиц во всех ячейках одинаково. Если бы нам этого не удалось, то наш метод „подсчитывания возможных способов осуществления данного распределения" оказался бы непригодным. Так как функции W и $\lg W$ достигают наибольшего значения при равномерном распределении, которое интуитивно кажется самым вероятным и фактически господствует в газах, а наименьшего значения — при самом неравномерном из всех распределений, то есте-

ственно принять W за меру „вероятности“ данного распределения.

Заметим, что предыдущий вывод справедлив при любом значении постоянной α. Величина этой постоянной определяется общим числом частиц в собрании: $\alpha = \frac{N}{m}$.

Применим теперь тот же метод к отысканию распределения по импульсам.

С этой целью разделим пространство импульсов, подобно координатному пространству, на равновеликие ячейки, каждая из которых заключала бы большое число частиц. Распределение, как и в предыдущем случае, определяется числом частиц в каждой ячейке; следовательно, „вероятность“ его W попрежнему дается формулой (7). Величины $\lg W$ и $\delta \lg W$ тоже имеют прежний вид. Существенно новый момент заключается, однако, в следующем. Поскольку энергия частицы зависит от ее положения в пространстве импульсов, постольку различным распределениям по импульсам соответствуют, вообще говоря, различные значения полной энергии собрания. Поэтому небольшое изменение распределения, связанное с вариацией $\delta \lg W$, обусловливает, вообще говоря, и вариацию полной энергии δE.

Центральным пунктом всех последующих рассуждений является отождествление величины $\lg W$ с энтропией.

Точнее говоря, мы полагаем

$$S = k \lg W, \tag{13}$$

где k — постоянный фактор пропорциональности, значение которого должно быть определено из опыта.

Рассмотрим газ, находящийся в состоянии теплового равновесия при температуре T. Если сообщить ему бесконечно-малую добавочную энергию dE и подождать, пока снова не установится тепловое равновесие, то в результате энтропия его возрастет на величину dS, определяемую уравнением

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T}. \tag{14}$$

Таким образом, если наша модель газа и выражение для энтропии соответствуют действительности, то при переходе от наивероятнейшего распределения, соответствующего полной энергии E к наивероятнейшему распределению, соответствующему полной энергии $E+dE$ (при неизменном общем числе частиц), вариация функции $\lg W$ должна равняться величине $\frac{1}{kT}\,dE$.

Допустим, что при нашем исходном распределении полная энергия равна E и рассмотрим произвольное небольшое изменение его, связанное с увеличением энергии на dE. Новое распределение будет, очевидно, отличаться лишь немногим от наивероятнейшего распределения, соответствующего энергии $E+dE$. Следовательно, можно сказать, что наивероятнейшее распределение при энергии E есть то, для которого первая вариация равна $\frac{dE}{kT}$. Это выражение, как и следовало ожидать, исчезает, если мы рассматриваем распределения с одинаковым E.

Легко показать, что распределение, удовлетворяющее вышеуказанному условию, имеет вид:

$$N_i = \alpha e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}, \tag{15}$$

где α — константа, а ε_i — средняя энергия частиц в i-той ячейке, связанная со средним импульсом этих частиц уравнением:

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}\,(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2). \tag{16}$$

В самом деле, пользуясь уравнением (11) и вставляя в него значение $\lg N_i$ из уравнения (15), имеем:

$$\delta S = -k\Sigma\,(1+\lg N_i)\,\delta N_i = -k\,(1+\lg\alpha)\,\Sigma\delta N_i + \\ + \Sigma\varepsilon_i\frac{\delta N_i}{T} = \frac{\delta E}{T}, \tag{17}$$

что и требовалось доказать.

Значение постоянной α, как и в предыдущем случае, определяется общим числом частиц. Обозначим это число через N и будем рассматривать ячейки как небольшие

кубы объема H, так что число их в единице объема пространства импульсов есть $\frac{1}{H}$. Плотность ρ частиц в пространстве импульсов, т. е., иначе говоря, функция распределения по импульсам равна, очевидно, $\frac{N_i}{H}$:

$$\rho = \frac{N_i}{H} = \frac{\alpha}{H} e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = \frac{\alpha}{H} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} e^{-\frac{p_y^2}{2mkT}} e^{-\frac{p_z^2}{2mkT}}. \tag{18}$$

Интеграл этого выражения по всему пространству импульсов есть полное число частиц N:

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \rho dp_x \, dp_y \, dp_z. \tag{19}$$

Интеграция проводится легко, так как тройной интеграл равен произведению трех обыкновенных интегралов:

$$N = \frac{\alpha}{H} \left[(2mkT)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} e^{-w^2} dw \right]^3, \tag{20}$$

где w — символическое изображение каждого из трех моментов. Отсюда

$$\alpha = \frac{NH}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}. \tag{21}$$

Окончательно, для числа частиц в i-той ячейке получаем выражение:

$$N_i = \frac{NH}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}, \tag{22}$$

в которое входят 4 константы: m, N, k и H. Первые три можно определить на основе экспериментальных данных (о способах определения скажу ниже); в частности, третья представляет собой универсальную константу, названную в честь Больцмана его именем, хотя сам Больцман не дал ее численного значения. Четвертая константа — объем ячейки H — не входит в выражения функций распределения: ни в функцию ρ, ни в функцию распределения по

энергии (о которой будет итти речь ниже), ни, наконец, в основную функцию распределения f по координатам и импульсам, определяемую уравнением (1), которое я могу теперь представить в виде:

$$f = \frac{N}{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}} \tag{23}$$

(здесь V представляет собой объем той части обычного пространства, которая занята нашим собранием). Факт выпадения H чрезвычайно обманчив; так как он наводит на мысль, что не только объем ячеек не имеет существенного значения, но и что введение самих ячеек служит лишь промежуточной ступенью для вычисления функции распределения и что их, поэтому, можно брать сколь угодно малыми, подобно дифференциалам в дифференциальном исчислении. Однако, именно последнее является неверным. Из самого хода доказательства следует, что ячейки должны обладать конечным объемом. Как выяснится в дальнейшем, подразделение пространства на ячейки нужно рассматривать как квантовый постулат; даже в том случае, если оно служит для вывода закона Максвелла-Больцмана, который на первый взгляд кажется диаметральной противоположностью всему, что утверждает квантовая теория.

Следующим нашим шагом будет вывод распределения по энергии. Как я уже отметил вначале, рассматриваемое нами распределение изотропно по отношению ко всем направлениям движения частиц в обычном пространстве. Математически это выражается тем, что во все функции распределения p_x, p_y и p_z входят симметрично; физическая же причина изотропии лежит в том, что в наших исходных положениях мы ничем не выделяли одно направление перед другим (иначе обстоит дело в случае присутствия внешнего поля — там все нижеприведенные результаты теряют силу). Изотропное распределение может быть полностью характеризовано функцией распределения по энергии. Эту последнюю можно непосредственно получить из функции распределения по импульсам, если перейти от

декартовой системы координат в пространстве импульсов к полярной.[1]

Мы проведем это вычисление несколько иным путем. Разделим пространство импульсов на сферические „слои“, посредством ряда концентрических сфер с центром в начале координат. Каждой сфере соответствует определенное значение ε, каждому слою — интервал от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$. Рассмотрим какой-нибудь из этих слоев, скажем s-тый. Пусть значения энергии на ограничивающих его сферах суть ε_s и $\varepsilon_{s+1} = \varepsilon_s + d\varepsilon$, радиусы этих сфер — r_s и $r_s + dr$, наконец объем слоя — dV. Тогда, принимая во внимание формулу (5), стр. 237, получим

$$r = (2m\varepsilon_s)^{\frac{1}{2}}, \quad dr = \left(\frac{m}{2\varepsilon_s}\right)^{\frac{1}{2}} d\varepsilon$$

$$dV = 4\pi r_s^2 \, dr = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (2\pi m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon_s^{\frac{1}{2}} d\varepsilon. \tag{24}$$

Предположим сперва, что объем каждого слоя во много раз превышает объем элементарной ячейки. В этом случае, число ячеек Q_s в s-том слое есть большое число, равное:

$$Q_s = \frac{dV}{H} = \frac{2}{H\sqrt{\pi}} (2\pi m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon_s^{\frac{1}{2}} d\varepsilon. \tag{25}$$

В каждой из этих ячеек, в среднем, содержится

$$N_s = \alpha e^{-\frac{\varepsilon_s}{kT}} \tag{26}$$

частиц.[1] Следовательно полное число частиц в нашем слое равно

$$M_s = Q_s N_s = \frac{2N\pi}{(\pi kT)^{\frac{3}{2}}} \varepsilon_s^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_s}{kT}} d\varepsilon = F(\varepsilon_s) d\varepsilon. \tag{27}$$

[1] Обозначим абсолютную величину импульса $\sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}$ через p, а полярные углы вектора импульса через θ и φ. Тогда будем иметь

$$dp_x dp_y dp_z = p^2 \sin\theta \, d\theta \, d\varphi \, dp = \frac{\alpha}{H} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} p^2 \sin\theta \, d\theta \, d\varphi \, dp.$$

Отсюда, интегрируя по θ и φ, получаем функцию распределения по p, из которой, при посредстве формулы (3), можно вывести искомую функцию распределения по энергии.

Очевидно, коэффициент при $d\varepsilon$ в формуле (27) и есть функция распределения по энергии (в дальнейшем мы, выписывая ее, будем отбрасывать индекс s). Значение α я взял из уравнения (21), но его можно было получить и непосредственно, интегрируя F от $\varepsilon = 0$ до $\varepsilon = \infty$ и приравнивая интеграл полному числу частиц N.

Тот факт, что величина $M_s = F(\varepsilon)d\varepsilon$ распадается на два фактора — число ячеек в s-том слое Q_s и среднее число частиц в каждой ячейке N_s — значительно облегчает сравнительное изучение различных видов статистики. Как мы увидим ниже, при переходе от одной статистики к другой иногда меняется первый фактор, иногда — второй, иногда — оба вместе.

В частности, от закона Максвелла-Больцмана можно перейти к тому распределению, которое Планк ввел для осцилляторов, простым измерением фактора Q_s. До сих пор мы делили пространство импульсов на равновеликие ячейки, число которых в слое S, заключенном между сферами ε_s и $\varepsilon_s + d\varepsilon_s$, было пропорционально $\varepsilon_s^{\frac{1}{2}} d\varepsilon_s$. Будем теперь рассматривать ячейки, объем которых непрерывно возрастает по мере удаления от начала координат, так что число их в слое S пропорционально просто $d\varepsilon_s$ без фактора $\varepsilon_s^{\frac{1}{2}}$.

Эта форма выражения Планковского постулата несколько необычна, хотя таким путем, по существу, шел сам Планк. Обычно говорится, что Планк выделил известные „дозволенные" значения энергии частиц собрания, отделенные друг от друга равными интервалами и, следовательно, представляющие собой ряд вида $a, a+b, a+2b\ldots$ где a и b — константы. Каждому из этих дозволенных значений соответствует сфера в пространстве импульсов. В слое s имеется приблизительно $\frac{d\varepsilon_s}{b}$ таких „дозволенных сфер"; это приближенное значение тем ближе к действительному, чем больше ε_s и $d\varepsilon_s$ по сравнению с b. Для статистических выводов безразлично, каким образом представлять себе расположение частиц s-того слоя: рассматривать ли поверх-

ности самих „дозволенных“ сфер или ограничиваемые ими ячейки. Это различие в методах описания имеет значение для других вопросов, но в статистических выкладках оно не играет роли. Я буду поэтому пользоваться иногда первой, иногда второй картиной. В данном случае удобнее рассматривать подразделение пространства импульсов на ячейки, имеющие вид тонких концентрических шаровых слоев с центром в начале координат, объем которых непрерывно возрастает по мере удаления от последнего.

Если слой s настолько велик, что содержит большое число таких ячеек или дозволенных сфер, то мы можем ограничиться первым приближением и положить:

$$Q_s = \frac{d\varepsilon}{b}. \tag{28}$$

Отсюда, пользуясь выражением (26) для числа частиц в одной ячейке, получаем:

$$M_s = Q_s N_s = \frac{\alpha}{b} e^{-\frac{\varepsilon_s}{kT}} d\varepsilon_s = F(\varepsilon_s)\, d\varepsilon_s, \tag{29}$$

где M_s, как и раньше, есть число частиц, энергия которых лежит между ε_s и $\varepsilon_s + d\varepsilon_s$. Значение постоянной, попрежнему, фиксируется тем условием, что интеграл F по всей области изменения энергии от 0 до ∞ должен быть равен N:

$$\int_0^\infty F(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{\alpha kT}{b} \int_0^\infty e^{-w} dw = N, \tag{30}$$

откуда получаем следующее выражение для функции распределения по энергии:

$$F(\varepsilon) = \frac{N}{kT} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}. \tag{31}$$

Эта функция, разумеется, не содержит ни одного из результатов, полученных Планком. Она имеет такой же плавный и непрерывный вид, как сама функция Максвелла-Больцмана, и совершенно не зависит от константы b, т. е. от величины интервала между последо-

вательными дозволенными значениями энергии. Эта константа выпала по той же самой причине, по которой постоянная H выпала из функции (23) — т. е. из-за искусственно введенной непрерывности. В самом деле, производя интеграцию (30) для определения α, мы молчаливо принимали, что все дозволенные значения энергии, лежащие в интервале $d\varepsilon_s$, настолько близки друг к другу, что их можно отожествить с самим ε_s. Иными словами, мы выровняли ту дискретность, которая была первоначально внесена представлением о дозволенных сферах. Поэтому нет ничего странного в том, что в функции (31), как и в законе Максвелла-Больцмана, от этой дискретности не осталось и следа!

Для того чтобы избежать этого выравнивания, нужно, очевидно, при определении α пользоваться не интегрированием, а суммированием. Планковский постулат делает это суммирование математически чрезвычайно легким. Действительно, так как число частиц в i-той ячейке есть

$$N_i = \alpha e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}, \tag{32}$$

то полное число частиц равно сумме

$$N = \sum N_i = \alpha e^{-\frac{a}{kT}} \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\frac{ib}{kT}} = \frac{\alpha e^{-\frac{a}{kT}}}{1 - e^{-\frac{b}{kT}}} \tag{33}$$

[так как по формуле бинома Ньютона $1 + x + x^2 = (1 - x)^{-1}$] откуда для α имеем точно:

$$\alpha = N e^{\frac{a-b}{kT}} \left(e^{\frac{b}{kT}} - 1\right) \tag{34}$$

и для числа частиц в i-той ячейке получаем формулу

$$N_i = N e^{\frac{b}{kT}} e^{-\frac{ib}{kT}} \tag{35}$$

Здесь, в противоположность закону Максвелла-Больцмана, дискретность пространства импульсов, входящая в классическую картину, принимается и узаконяется. Не

Планк ввел дискретность в классическую статистику, она была там и до него. Он лишь впервые обратил на нее внимание. Не ограничиваясь исследованием тех задач, в которых дискретностью можно пренебречь, Планк рассмотрел и те случаи, когда ее нужно учитывать, и он учел ее.

Как мы уже указали, распределение (35) было предложено Планком не для свободно движущихся частиц, а для осцилляторов. „Планковский осциллятор" представляет собой частицу, совершающую простые гармонические колебания по прямой линии около положения равновесия, к которому она притягивается с силой пропорциональной смещению. Подобно свободной частице, состояние ее в каждый момент времени характеризуется значениями координаты q и импульса p (причем за начало координат обычно принимается положение равновесия). Но в отличие от свободной частицы энергия осциллятора зависит не только от p, но и от q, и представляет собой функцию вида $Ap^2 + Bq^2$. Поэтому мы здесь не можем рассматривать пространство импульсов отдельно, а должны иметь дело с фазовым пространством обеих переменных p и q. В принципе, мы должны были все время поступать так; но так как для собрания свободно движущихся частиц фазовое пространство обладает 6-ю измерениями, то целесообразнее было рассматривать одно пространство импульсов. Такой компромисс был возможен потому, что энергия зависела только от импульсов (он был вреден только в одном отношении, о котором будет итти речь ниже). В данном же случае он невозможен, но и не нужен, так как число измерений фазового пространства равно всего двум.

Представим себе это двухмерное фазовое пространство в виде плоскости, точки которой отнесены к декартовой системе координат p, q. Предположим, что массы и частоты всех осцилляторов одинаковы, т. е. что все они обладают одинаковыми значениями констант A и B, амплитуды же их могут быть различны. Точка, представляющая данный осциллятор в фазовом пространстве, описывает эллиптическую орбиту с центром в начале координат. Различным ампли-

тудам соответствуют различные эллипсы. Поскольку энергия осциллятора зависит от его амплитуды, на различных эллипсах мы имеем различные значения энергии, и обратно. Поэтому, если мы разделим фазовое пространство на ячейки рядом концентрических эллипсов с центром в начале координат, то каждой ячейке будет соответствовать определенная область значений энергии. При этом данный случай существенно отличается от предшествующего тем, что равным интервалам энергии соответствуют равновеликие ячейки (т. е. равновеликие объемы фазового пространства).

Таким образом, если наши эллипсы делят фазовое пространство на равновеликие ячейки, то сами эти эллипсы соответствуют значениям энергии, образующим арифметическую прогрессию, вида: a, $a+b$, $a+2b$, ... $a+ib$, ... Будем ли мы считать эти значения энергии единственно „дозволенными" и предоставим осцилляторам выбирать между этими значениями или предположим, что осцилляторы рассеяны равномерно по всем ячейкам — это уже второстепенный вопрос. В данном случае легко сказать, в чем здесь будет заключаться различие. Независимо от того, рассеяны ли осцилляторы по ячейкам или они расположены на самих эллипсах, классическая статистика приводит к распределению (35). Но если захотеть вычислить среднюю энергию осцилляторов, то в первом случае в качестве энергии частиц i-той ячейки придется взять среднее арифметическое между $a+ib$ и $a+(i+1)b$, а во втором случае — просто энергию частиц на i-том эллипсе $a+ib$. Иными словами, переход от случая дискретного ряда возможных энергий к случаю равномерного распределения по ячейкам сводится, по сути дела, к замене первоначального дискретного ряда другим рядом, члены которого суть средние арифметические членов первоначального ряда. Я останавливаюсь на этом вопросе для того, чтобы подчеркнуть, что уже в самом подразделении фазового пространства на ячейки implicite содержится квантовый постулат.

Как известно, Планк предположил, что величина b — т. е. интервал между двумя последовательными возмож-

ными энергиями или, при другом методе описания, между двумя крайними значениями энергии в каждой ячейке — представляет собой произведение некоторой универсальной константы (h) на частоту осциллятора (ν). При таком предположении площадь каждой ячейки равна h,[1] какова бы ни была частота осциллятора. Отсюда вытекает следующий общий принцип квантовой теории. Предположим, что каждый элемент данного собрания характеризуется n независимыми координатами (т. е. обладает n степенями свободы) и таким же числом импульсов. Тогда обобщенный принцип Планка гласит: для собрания частиц, каждая из которых обладает n степенями свободы, фазовое пространство должно быть разделено на ячейки объема h^n.

Посмотрим теперь, что дает при таком предположении классическая статистика для собрания таких частиц, у которых энергия и импульс связаны соотношением $\varepsilon = cp$ (как у световых корпускул), а не $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$ (как у материальных частиц). В этом случае, как и в предыдущем, каждому значению энергии соответствует в пространстве импульсов определенная сфера с центром в начале координат. Но численные соотношения получаются другие. Вместо формул (24), мы теперь имеем

$$\varepsilon_s = cr_s, \quad d\varepsilon_s = cdr_s$$

$$dV = 4\pi r_s^2 dr_s = \frac{4\pi}{c^3} \varepsilon_s^2 d\varepsilon_s \tag{36}$$

где dV есть объем слоя S, заключенного между сферами ε_s и $\varepsilon_s + d\varepsilon_s$. Разделим пространство импульсов на равновеликие ячейки объема H и допустим, что N_i так незначи-

[1] Точка, изображающая осциллятор с частотой ν, массой m и амплитудой C, описывает в фазовой плоскости эллипс с полуосями C и $2\pi m\nu C$, т. е. с площадью $2\pi^2 m\nu C^2$. Энергия ее $U = 2\pi^2 m\nu^2 C^2$. Следовательно, соотношение между энергией U и площадью F имеет вид

$$U = \nu F.$$

Отсюда видно, что если признать, что разность энергии между двумя эллипсами равна $h\nu$, то заключенная между ними площадь равна h.

тельно меняется при переходе от одной ячейки к другой, что даже в S'-том слое, содержащем большое количество ячеек, можно приравнять N_i некоторому среднему значению N_s. В этом случае, число ячеек в слое S равно

$$Q_s = \frac{dV}{H} = \frac{4\pi}{c^3 H} \varepsilon_s^2 d\varepsilon_s \tag{37}$$

Пользуясь для N_i классическим значением (15) и отождествляя его с N_s, получаем для полного числа частиц в S-том слое выражение:

$$M_s = Q_s N_s = \alpha \frac{4\pi}{c^3 H} \varepsilon_s^2 e^{-\frac{\varepsilon_s}{kT}} d_s\varepsilon_s = F(\varepsilon_s)\, d_s\varepsilon. \tag{38}$$

Постоянная α вычисляется тем же методом, что и раньше. В результате, для функции распределения имеем

$$F(\varepsilon) = \frac{N}{3k^3T^3} \frac{\varepsilon^2}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}}} \tag{39}$$

Таково согласно классической статистике „выровненное" распределение по энергии для светового газа в том предположении, что пространство импульсов разделено на равновеликие ячейки. Опыт, однако, приводит к совершенно другому распределению:

$$F(\varepsilon) = \frac{8\pi V}{c^5 h^3} \cdot \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} \tag{40}$$

На первый взгляд может показаться, что (39) служит предельным случаем (40), т. е. что действительное распределение по энергии, подобно Планковскому распределению для осцилляторов, может быть найдено просто более точным проведением того же самого вывода. Однако, в действительности дело обстоит не так. Правда, второй фактор выражения (39) действительно является пределом второго фактора выражения (40) при очень низких температурах. Но зато первый фактор b (40) содержит только объем газа и некоторые универсальные константы, тогда как первый фактор b (39) содержит температуру и одну произвольную постоянную—полное число частиц собрания. Поэтому отнюдь нельзя сказать, что один из этих факторов служит

пределом другого. Далее, нужно заметить, что наше предположение о том, что объем каждой ячейки фазового пространства равен h^3, никак не отразилось на виде формулы (39). Бозе показал, что для того, чтобы вместо выражения (39) получить (40), необходимо перестроить весь фундамент классической статистики.

Статистика Бозе

Разделим пространство импульсов фотонов, как и раньше, на равновеликие ячейки, и будем рассматривать различные распределения частиц по этим ячейкам. Нашей задачей попрежнему является отыскание „наивероятнейшего" распределения, связанного с энтропией собрания. Но, в отличие от предыдущего, мы введем совершенно новое определение „распределения" и отсюда новый метод подсчитывания возможных способов его осуществления, т. е. отыскания его „вероятности".

Допустим, что нам известно распределение частиц в прежнем смысле слова, т. е. известно, что в 0-й ячейке находится N_0 частиц, в 1-й ячейке — N_1 частиц и т. д., вообще в i-той ячейке — N_i частиц.

Сосчитаем число ячеек, не содержащих ни одной частицы—пусть оно будет равно Z_0. Сосчитаем число ячеек, содержащих одну частицу—пусть оно будет равно Z_1. Вообще, пусть Z_i есть число ячеек, содержащих i частиц. Выпишем все полученные таким образом числа Z_i.

Изменим теперь нашу терминологию. Введем для той величины, которую мы раньше называли „распределением", какое-нибудь новое название — например, „размещение". Распределение же будем характеризовать системой чисел $Z_0, Z_1, Z_2, \ldots Z_i \ldots$ и величиной полной энергии собрания.

Очевидно, каждое распределение в новом смысле слова определяется одним и только одним размещением. Такое изменение терминологии может разумеется привести к путанице, но к наименьшей путанице приводит (по моему) употребление другого термина, чем распределение, для величины, всегда называемой таким именем в новой статистике.

охватывает целый ряд распределений в старом смысле слова. Эти последние мы будем рассматривать как различные способы осуществления первого. Переходя окончательно к новой терминологии, это можно выразить так: за вероятность данного распределения W^* мы будем принимать число охватываемых им размещений. Раньше мы за вероятность каждого размещения W принимали число охватываемых им сочетаний (см. уравнение 4). Теперь же все размещения считаются равновероятными.

Переходим к определению числа W^*. При вычислении его, нужно иметь в виду, что нас интересуют не все размещения, охватываемые данным рядом значений Z_i, а только та часть их, которая соответствует предписанному значению полной энергии собрания.

Будем, как и раньше, кроме подразделения пространства импульсов на равновеликие ячейки объема H, рассматривать его подразделение на сферические слои, каждый из которых достаточно велик для того, чтобы содержать большое число ячеек и вместе с тем достаточно мал для того, чтобы всем лежащим внутри его ячейкам можно было приписать одно и то же значение энергии ε. В результате мы придем, очевидно, к „выровненной" формуле. Замечательно, что хотя Планк ввел кванты в физику как раз путем отказа от того „выравнивания", которое было обычным в классической статистике, квантовая формула для излучения выводится теперь таким методом, при котором это выравнивание узаконяется!

Рассмотрим любой из наших слоев, например, s-тый. Пусть Q_s или Z есть общее число ячеек в этом слое; Z_{is}—число тех ячеек, в которых содержится по i частиц, наконец M_s—полное число частиц в слое. Согласно нашей схеме, число способов осуществления данного распределения, характеризуемого числами Z_{is}, дается формулой

$$W_s^* = \frac{Q_s!}{Z_{0s}!\,Z_{1s}!\,Z_{2s}!\ldots}, \quad Q_s = \sum_i Z_{is}. \tag{41}$$

Так как, по предположению, значения энергии для всех ячеек нашего слоя приблизительно одинаковы, то все эти различ-

ные способы осуществления распределения Z_{is} соответствуют, приблизительно, одной и той же полной энергии (а также одному и тому же полному числу ячеек и полному числу частиц).

Произведем такой же подсчет для всех остальных слоев. Полное число способов осуществления данного распределения, удовлетворяющих условию постоянства полной энергии, полного числа частиц и полного числа ячеек, равно очевидно, произведению всех величин W_s^*

$$W^* = \prod_s W_s^*. \tag{42}$$

Образуем, с той же целью, что и в предыдущем случае, выражение $\lg W^*$ и воспользуемся формулой Стирлинга (предполагая, что ни одно из Z_i не меньше, примерно, 10)

$$\lg W^* = \sum_s \lg W_s^* = \sum_s [Q_s \lg Q_s - \sum_i Z_{is} \lg Z_{is}]. \tag{43}$$

Предположим далее, что в данном случае энтропия определяется не логарифмом функции W из формулы (10), а логарифмом функции W^*

$$S = k \lg W^*. \tag{44}$$

В этом предположении, небольшое изменение δE полной энергии собрания E, вызванное переходом от данного распределения Z_{is} к слегка отличному $Z_{is} + \delta Z_{is}$, должно быть связано с соответствующим изменением выражения $k \lg W^*$ формулой:

$$\delta S = \delta (k \lg W^*) = \frac{\delta E}{T}. \tag{14}$$

Но первая вариация $(k \lg W^*)$ равна:

$$\delta (k \lg W^*) = -k \sum_s \sum_i (1 + \lg Z_{is}) \delta Z_{is}. \tag{45}$$

Для того чтобы удовлетворить условию (14), нужно положить

$$Z_{is} = \alpha_s e^{-\frac{i\varepsilon_s}{kT}} \tag{46}$$

Действительно, подставляя это выражение в формулу (45) получаем:

$$\delta(k \lg W^*) = -k \sum_s \sum_i \left(1 + \lg \alpha_s - \frac{i\varepsilon_s}{kT}\right) \delta Z_{is} =$$

$$= -k \sum_s (1 + \lg \alpha_s) \sum_i \delta Z_{is} + \frac{1}{T} \sum_s \varepsilon_s \sum_i i \delta Z_{is} =$$

$$= \frac{\delta\varepsilon}{T} \tag{47}$$

так как $\sum_i \delta Z_{is} = 0$, вследствие постоянства числа ячеек в каждом слое, а величина $\varepsilon_s \sum_s i Z_{is}$ равна полной энергии частиц в слое s.

Таким образом, статистика Бозе, вводя новое определение энтропии, выраженное уравнением (44), приводит к новому равновесному распределению. Это распределение дается уравнением (46), фиксирующим значения чисел Z_{is}. Для того, чтобы иметь возможность сравнить его с результатами старой статистики, нужно получить выражение для новой функции распределения по энергии.

Найдем, прежде всего, значения постоянных α_s. Для этого нужно взять сумму величин Z_{is} по всем i для каждого слоя и приравнять ее полному числу ячеек в данном слое Q_s:

$$Q_s = \sum_i Z_{is} \quad \alpha_s \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_s}{kT}} = \alpha_s \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon_s}{kT}}\right)^{-1}. \tag{48}$$

Подставляя это значение α_s в (46), мы получим уже нечто похожее на знакомые нам вещи.

Для полного числа частиц M_s в слое S имеем

$$M_s = \sum_i i Z_{is} = \frac{\alpha_s e^{-\frac{\varepsilon_s}{kT}}}{\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon_s}{kT}}\right)^2} = Q_s \cdot \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_s}{kT}} - 1}, \tag{49}$$

а это выглядит уже совсем знакомо.

Число ячеек Q_s, для того случая, когда все они имеют одинаковый объем H_s, мы уже вычислили [см. ур-ние (37)]; следовательно:

$$M_s = \frac{4\pi}{c^3 H} \frac{\varepsilon_s^2}{e^{\frac{\varepsilon_s}{kT}} - 1} d\varepsilon_s = F(\varepsilon_s). \tag{50}$$

Здесь $F(\varepsilon)$ есть выровненная функция распределения по энергии в новой статистике В противоположность тем функциям, с которыми мы имели дело в старой статистике, она непосредственно зависит от объема элементарной ячейки H Далее, тогда как в старой статистике мы могли получить квантовые формулы только путем отказа от приближений, здесь мы приходим к этим формулам даже допуская приближения Это различие я считаю необходимым подчеркнуть.

Введем, наконец, квантовый постулат, являющийся обобщением Планковского принципа для осцилляторов, т е предположим, что объем элементарной ячейки фазового пространства равен h; и допустим далее, что этот объем представляет собой произведение объема элементарной ячейки пространства импульсов H на полный объем, занимаемый световым газом V Это предположение дает:

$$H = \frac{h^3}{V} \tag{51}$$

Заметим, что последнее соотношение принимает особенно изящный вид, если вместо ячеек рассматривать возможные значения энергии и, вместо корпускулярной картины, пользоваться волновой. Действительно, при такой картине, формула (51) определяет дискретный ряд возможных длин волн, причем последние совпадают с длинами тех стоячих волн, которые могут образоваться в кубе объема v.

Итак, новая статистика приводит к следующему распределению:

$$F(\varepsilon)\, d\varepsilon = \frac{4\pi V}{h} \frac{\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1}\, d\varepsilon \tag{52}$$

Отбрасывая фактор V, мы получаем число частиц в единице объема, энергия которых лежит между ε и $\varepsilon + d\varepsilon$ при равновесном распределении, характеризуемом температурой T. Произведение этой величины на ε дает полную энергию этих частиц в единице объема Если рассматриваемые частицы суть фотоны, то длины волн их лежат

в пределах от $\frac{ch}{\varepsilon}$ до $\frac{ch}{\varepsilon+d\varepsilon}$, а частоты в пределах от $\frac{\varepsilon}{h}$ до $\frac{\varepsilon}{h+dh}$. Переходя от переменной ε к новым переменным λ и ν, мы получаем функцию распределения, выражающую зависимость плотности лучистой энергии от длины волны и частоты. Вычисленная таким образом плотность целиком совпадает с наблюденной, с той только разницей, что в ней нехватает одной двойки. Появление этой лишней двойки объясняется поляризуемостью света. В итоге мы приходим к формуле черного излучения:

$$\rho(\nu)\,d\nu = \frac{8\pi h}{c^3}\,\frac{\nu^3\,d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1} \tag{53}$$

справедливость которой служит, таким образом, оправданием для введения новой статистики.

Заметим, что новая статистика дает возможность точно определить число фотонов в единице объема при данной температуре, тогда как в старую статистику общее число атомов входило в качестве произвольной постоянной. Это объясняется глубоким физическим различием между световым и материальным газом. Зная температуру и объем ящика, содержащего гелий, я еще ничего не мог сказать о количестве находящегося в нем гелия, плотность последнего может меняться любым образом при постоянном объеме и постоянной температуре. Зная же температуру и объем замкнутой полости, содержащей излучение, я мог точно определить величину заключенной в нем лучистой энергии, т. е. общее число световых квантов. Новая статистика находится в согласии с этим опытным фактом. Возникает вопрос: можно ли попытаться применить новую статистику к материальному газу и вместе с тем избежать абсурдного вывода, что общее число атомов этого газа определяется его температурой и объемом? Оказывается что можно. Для этого нужно заменить распределение (46) более общим распределением, содержащим произвольную постоянную B:

$$Z_{is} = \alpha_s e^{-iB-\frac{\varepsilon_s}{kT}} \tag{54}$$

Подставляя это в выражение $(k \lg W)$, мы вместо (47) получим уравнение:

$$\delta(k \lg W^*) = -k \sum_s (1 + \lg \alpha_s) \sum_i \delta Z_{is} + k B \sum_s \sum_i i \delta Z_{is} + \\ + \frac{1}{T} \sum_s \varepsilon_s \sum_i i \delta Z_{is}. \tag{55}$$

Если распределение (54) соответствует действительности, то правая часть последнего уравнения должна равняться $\frac{\delta E}{T}$, т. е. не только $\sum_i \delta Z_{is}$, но и $\sum_s \sum_i i \delta Z_{is}$ должно быть нулем. Но $\sum_s \sum_i i \delta Z_{is}$ действительно $= 0$ для всех вариаций, при которых полное число частиц остается постоянным. Следовательно, распределение (51) действительно обладает наибольшей энтропией среди всех распределений, соответствующих той же самой полной энергии и полному числу частиц. Распределение (46) является еще более „исключительным“: значение его энтропии является наибольшим по сравнению со всеми другими распределениями, соответствующими той же полной энергии, включая и те, которые обладают несколько отличным полным числом частиц. Для материального газа, распределение (54) может быть признано наивероятнейшим. Тот факт, что для светового газа требуется распределение (46), выражает собой, повидимому, одно из наиболее глубоких различий между материей и излучением.

Произведя те же вычисления, что и выше, мы придем к следующему выражению для числа частиц в S-том слое:

$$M_s = Q_s \frac{1}{e^{B + \frac{\varepsilon_s}{kT}} - 1}. \tag{56}$$

В случае светового газа, мы полагаем $B = 0$ и пользовались значением Q_s из уравнения (37). В случае же материального газа, Q_s определяется (25), которое, при $H = \frac{h^3}{U}$, дает:

$$M_s = \frac{2v}{h^3 (\pi)^{\frac{1}{2}}} (2 \pi m)^{\frac{3}{2}} \frac{(\varepsilon_s)^{\frac{1}{2}} d\varepsilon_s}{e^{B + \frac{E_s}{kT}} - 1} \equiv F(\varepsilon_s)\, d\varepsilon_s \tag{57}$$

Для вычисления постоянной B нужно проинтегрировать полученное выражение по всем возможным значениям энергии от 0 до ∞ и приравнять результат полному числу частиц N.

Эйнштейн предложил распределение (57) в качестве возможной замены классического Максвелл-Больцмановского распределения. Трудно сказать, какое из этих распределений больше отвечает опытным данным, так как с ростом температуры формула (57) все более и более приближается к классической, и в обычных условиях температуры и давления они совершенно неразличимы. Разрешение этого вопроса имело бы большое значение, так как оно показывало бы, какое определение вероятности, а следовательно и энтропии, применимо к материальному газу. Читатель, возможно, уже заметил, что применение метода Бозе к проблеме наивероятнейшего распределения частиц в обычном пространстве привело бы к разногласиям с классической статистикой, т. е. с опытными фактами. Поэтому нам, к сожалению, приходится все время оперировать в шестимерном фазовом пространстве.

Статистика Ферми

Статистика, предложенная Ферми и, независимо от него, Дираком, базируется на тех же основных положениях, что и статистика Бозе, т. е. исходит из того же способа подсчитывания возможных способов осуществления данного распределения и из тех же определений вероятности и энтропии. Но в нее вводится одно дополнительное допущение ограничительного характера, а именно: постулируется, что каждая ячейка может содержать не больше, чем известное предельное число частиц. В частности, для газа при отсутствии внешнего поля принимается, что каждая ячейка либо пуста, либо содержит максимум одну частицу.

Толчком для возникновения теории Ферми-Дирака послужил „принцип запрета“ Паули. Этот принцип можно выразить следующим образом. Согласно Боровской теории

строения атома, внутриатомные электроны могут вращаться только на известных „дозволенных“ орбитах, каждая из которых характеризуется несколькими, так называемыми „квантовыми числами“. (В последнее время понятия „дозволенных орбит“, и „квантовых чисел“ приобрели некоторую расплывчатость; но в качестве первого приближения можно пользоваться первоначальной схемой). К этому ограничительному принципу Бора Паули добавил еще один ограничительный принцип, гласящий, что на каждой орбите, характеризуемой данным рядом квантовых чисел, может присутствовать самое большее один электрон (пожалуй, точнее бы сказать не „один электрон“, а „определенное небольшое число электронов“). Связь этого принципа с одним из основных предложений Ферми скоро сделается нам ясна. Здесь не место перечислять все опытные факты, говорящие в пользу принципа Паули; во всяком случае они настолько многочисленны, что могут служить в известной мере подтверждением приемлемости идеи Ферми, вернее—сделать эту идею приемлемой (каковой при отсутствии этих фактов она могла бы и не казаться).

Все рассуждения протекают в данном случае совершенно аналогично рассуждениям, приведшим к выводу распределения (56), с той только разницей, что сумма по i сводится к двум членам: $i=0$ и $i=1$. В самом деле, по нашему основному предположению, для характеристики распределения в данном слое требуется задать всего два числа Z_{is}: число пустых ячеек Z_{os} и число ячеек содержащих по одной частице Z_{is}. Легко показать, что наибольшей вероятностью, при данной полной энергии и полном числе частиц, попрежнему обладает распределение (54):

$$Z_{os} = \alpha_s, \qquad Z_{is} = \alpha_s e^{-B-\frac{\varepsilon_s}{kT}} \tag{58}$$

Отсюда, для числа частиц в слое S, получаем:

$$M_s = Q_s \frac{1}{e^{B+\frac{\varepsilon_s}{kT}}+1} \tag{59}$$

В данном случае, очевидно, не имеет смысла пользоваться для Q_s значением (37), так как мы уже видели, что для светового газа справедлива формула Бозе. Поэтому Ферми взял значение Q_s, справедливое для материальных газов, и получил:

$$M_s = (2\pi m)^{\frac{3}{2}} \frac{\varepsilon_s^{\frac{1}{2}} d\varepsilon_s}{e^{B + \frac{\varepsilon_s}{kT}} + 1} = F(\varepsilon_s)\, d\varepsilon_s \tag{60}$$

Эта формула служит отправным пунктом для современной теории электронного газа в металлах, воскрешенной и переработанной Паули и Зоммерфельдом. Вторая часть настоящей статьи будет посвящена изложению этой теории.

Применение статистики Ферми к свободным электронам в металлах

Будем рассматривать данный кусок металла как некоторый ограниченный стенками объем, заполненный „свободными“ электронами, распределение которых определяется формулой Ферми.

В функцию распределения Ферми в качестве произвольной постоянной входит полное число электронов N. В нее входит также объем, занятый этими N частицами V. Последний мы будем предполагать равным полному объему данного куска металла. Такое предположение, как бы совершенно игнорирующее существование атомов и рассматривающее металл как вакуум, заполненный одними свободными электронами, кажется на первый взгляд чрезвычайно странным, даже если считать его только первым приближением. Однако, в пользу его говорят следующие два факта: 1) медленно движущиеся электроны могут проходить сквозь атомы (по крайней мере, сквозь атомы некоторых элементов) так же свободно, как через пустое пространство и 2) плоская волна может проходить без рассеяния через собрание частиц, каждая из которых способна вызвать рассеяние, если только эти частицы расположены в виде правильной решетки и расстояние между ними

*

меньше длины волны. Скорости, приписываемые электронам в металлах, настолько незначительны и длины волн их настолько велики, что такое поведение принципиально вполне возможно.

„Стенки“ играют роль агента, мешающего электронам покинуть объем, занятый металлом. Этот агент обычно изображается в виде внезапного и резкого скачка потенциала на пограничной поверхности металла. Обозначим нормальную компоненту скорости электрона через u. Тогда действие стенок можно будет выразить так: пока „нормальная компонента кинетической энергии“ электрона $\frac{1}{2}mu^2$ остается меньше, чем некоторое предельное значение W_a, электрон не может перейти через пограничную поверхность и отбрасывается обратно в металл; когда же $\frac{1}{2}mu^2 > W_a$ — электрон выходит наружу, с кинетической энергией, уменьшенной на W_a. Согласно новейшим воззрениям электрон может иногда выходить наружу и при $\frac{1}{2}mu^2 < W_a$ и обратно — оставаться в металле при $\frac{1}{2}mu^2 > W_a$, мы будем покамест пользоваться первоначальными более простыми представлениями. Константа W_a носит название функции работы.

Подобно константе N, функция работы представляет собой произвольную постоянную нашей теории. Современная физика стремится свести все различия между металлами к различным значениям этих двух констант. Позднее мы увидим, что для достижения этой цели приходится ввести еще некоторые постоянные — в первую очередь ту, которая в прежней теории играла роль „средней длины свободного пробега“ электрона. Но и с одними только двумя константами может быть получен ряд ценных результатов.

Перепишем снова формулу Ферми, выражающую распределение по энергии в собрании из N частиц, находящихся в объеме V при температуре T:

$$F(\varepsilon) = G\frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{V}{h^3}(2\pi m)^{\frac{3}{2}}(\varepsilon)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{A^{-1} e^{\frac{\varepsilon}{kT}} + 1} \tag{61}$$

Для того чтобы наши обозначения совпали с Зоммерфельдовскими, мы положили $e^{B} = \frac{1}{A}$ и ввели добавочный фактор G (которому впоследствии будет приписано значение, равное 2), по причинам, которые будут указаны ниже. Соответствующая функция распределения по координатам и импульсам есть

$$f(x,y,z,p_x,p_y,p_z) = \frac{G}{h^3} \frac{1}{A\, e^{\frac{\varepsilon}{kT}} + 1} \tag{62}$$

Первый шаг, как и в классической статистике, должен заключаться в определении константы A путем интеграции функции $F(\varepsilon)$ по всем значениям энергии от 0 до ∞ и приравнивания получающегося выражения полному числу частиц N:

$$\int_0^\infty F(\varepsilon)\, d\varepsilon = N. \tag{63}$$

Но этот шаг, столь легкий в классической статистике, здесь чрезвычайно труден. Действительно, интеграл от $F(\varepsilon)$ не принадлежит к числу хорошо известных в математике функций и даже не может быть выражен какой-нибудь комбинацией таковых; так что связь между A и N нельзя выразить каким-нибудь простым уравнением. Однако, Зоммерфельду удалось вывести для интеграла (63) два разложения в ряд, одно из которых справедливо при $A < 1$, а другое — при очень больших A. Благодаря счастливому совпадению, — которое может показаться даже слишком счастливым для того, чтобы быть правильным, — во всех реальных случаях вполне достаточно пользоваться первыми одним-двумя членами какого-нибудь из этих рядов.

Рассмотрим сперва такое приближение, которое, как выяснится в дальнейшем, непригодно для электронной теории металлов, а именно, предположим A настолько малым, чтобы в знаменателе выражения $F(\varepsilon)$ можно было пренебречь вторым членом по сравнению с первым. В этом случае закон распределения близок к Максвелл-Больцмановскому, и потому константа A должна иметь такое

значение, при котором $F(\varepsilon)$ в пределе совпала бы с классическим выражением (27), т. е. значение

$$A = \frac{Nh^3}{GV}(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}. \tag{64}$$

Было бы, однако, большой ошибкой считать это значение A правильным при всех обстоятельствах. Им можно пользоваться только, если A значительно меньше 1; иначе говоря — если правая часть уравнения (64) чрезвычайно мала. Возникает вопрос, в каких конкретных физических случаях это имеет место.

Оказывается, что для всех материальных газов при обычных лабораторных условиях A очень мало, т. е. новая статистика приводит практически к тем же результатам, что и старая. Разногласия между ними появляются только при таких больших плотностях и таких низких температурах, при которых большинство газов находится уже в жидком состоянии или во всяком случае весьма далеко от того „идеального" состояния, с которым только и имеет дело статистика. Единственные газы, на которых, возможно, удастся обнаружить эти разногласия, суть гелий и водород.

На этом пункте Ферми, повидимому, остановился. Но Паули подметил, что если применить новую статистику к электронному газу такой плотности, которой он — согласно Рикке и Друде — должен обладать внутри металлов, то отклонения от классического распределения должны быть выражены значительно более резко. В самом деле, во-первых, масса каждого электрона m во много раз меньше, чем масса атома или молекулы любого материального газа. Во вторых, N число электронов в данном куске металла, — если предположить, что оно равно числу содержащихся в нем атомов металла, — в тысячи раз превышает число частиц, заключенных в равном объеме материального газа. Выражение (64) для A содержит N в числителе и $m^{\frac{3}{2}}$ в знаменателе, и потому для гипотетического электронного газа в металлах оно уже не мало. Следова-

тельно, в данном случае, выражение (64) для A нельзя считать правильным.

Заметим, что тогда как величина m известна нам из опыта, о величине N мы ничего определенного не знаем. Мы не можем непосредственно определить, сколько свободных электронов содержится в данном куске, скажем в единице объема, металла. Поэтому, как я уже сказал выше, плотность электронного газа $n\left(=\frac{N}{V}\right)$ есть произвольная константа теории. Задача заключается в том, чтобы, исходя из некоторого определенного значения n, получить правильные численные значения по крайней мере для 5—6 величин, характеризующих данный металл. До тех пор, пока к электронному газу применялись методы классической статистики, это оказывалось невозможным. Полагая n равным числу атомов металла в единице объема, мы получали непомерно высокие значения для удельной теплоты (и, как выяснилось в последнее время, для магнитной восприимчивости); переходя же к меньшим n, мы вступали в разногласия с опытом в других пунктах. Общее мнение склонялось, однако, к тому, что можно считать n близким к числу атомов, или целым кратным этого числа. В основе его коренилось, по-моему, то убеждение, что поскольку свободные электроны отрываются от атомов и поскольку все атомы одинаковы, каждый из них в среднем доставляет столько же электронов, сколько другой. Во всяком случае, для Паули и Зоммерфельда было естественно попытаться применить статистику Ферми в том предположении, что число электронов равно числу атомов, и посмотреть, что даст комбинация этих двух допущений.

Подставляя для m значение массы электрона, для $\frac{N}{V}$ число атомов в единице объема любого металла, для T — любую температуру от абсолютного нуля до нескольких тысяч градусов, наконец, для G — любое небольшое целое число, мы увидим, что правая часть равенства (64) получает чрезвычайно большое значение. Например для $\frac{N}{V}=5{,}9\cdot10^{22}$

(число атомов в 1 $см^3$ серебра), $T = 300^\circ$ K, $G = 2$, Зоммерфельд получил

$$\frac{nh^3}{G}(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \simeq 2\,400, \tag{65}$$

т. е. результат, обесценивающий равенство (64).

Отсюда видно, что в данном случае нужно воспользоваться тем из вышеупомянутых разложений интеграла $\int F(\varepsilon)\,d\varepsilon$, которое справедливо для больших A. Первые два члена этого разложения имеют вид:

$$\int_0^\infty F(\varepsilon)d\varepsilon = N = \frac{GV}{h^3}\frac{4\pi}{3}(2mkT\lg A)^{\frac{3}{2}}\left[1 + \frac{\pi^2}{8}(\lg A)^{-2} + \ldots\right]. \tag{66}$$

Ограничиваясь первым членом этого выражения и подставляя в него вышеуказанные значения $\frac{N}{V}$ и T, мы действительно получим для $\lg A$ очень большое значение ($\lg_e A = 325$). Отсюда можно сделать вывод, что для электронного газа в металлах достаточно брать первые два члена, а в некоторых случаях и один первый член, написанного ряда.

Таким образом в первом и втором приближении для A справедливы следующие формулы:

$$2\,mkT\lg A = h^2\left(\frac{3n}{4\pi G}\right)^{\frac{2}{3}}$$

первое приближение;

$$2mkT\lg A = h^2\left(\frac{3n}{4\pi G}\right)^{\frac{2}{3}}\left[1 - \frac{(2\pi mkT)^2}{12h^4}\left(\frac{3n}{4\pi G}\right)^{\frac{4}{3}}\right] \tag{67}$$

второе приближение.

(При вычислении второго приближения, во второй член ряда вставляется значение $\lg A$ из первого приближения).

Подставляя одно из этих приближений в функции (61) и (62), мы получаем с желаемой степенью точности окончательное выражение для постулируемого распределения электронов, в которое входит одна только произвольная постоянная n. Рассмотрим теперь применения этих формул в отдельных конкретных случаях.

Удельная теплота

Как мы уже упоминали выше, основное затруднение для старой теории электронного газа, базировавшейся на классической статистике и на том предположении, что число свободных электронов равно числу атомов, представляла проблема удельных теплот. Посмотрим, как разрешается это затруднение в новой теории.

Зная закон распределения по энергии, мы сейчас же можем определить полную энергию собрания в функции температуры:

$$E = \int_0^\infty \varepsilon F(\varepsilon)\, d\varepsilon. \tag{68}$$

Подставляя в эту формулу классическое выражение (28), мы находим

$$E = \frac{3}{2} NkT. \tag{69}$$

Пользуясь же распределением Ферми, в первом приближении имеем:

$$E = E_0 + \frac{1}{2} \gamma V T^2,$$

где

$$E_0 = \frac{2\pi}{5} \frac{VGh^2}{2m} \left(\frac{3n}{4\pi G}\right)^{\frac{2}{3}}$$

$$\gamma = \frac{\pi}{3} mG \frac{(2\pi k)^2}{h^2} \left(\frac{3n}{4\pi G}\right)^{\frac{1}{3}}, \tag{70}$$

т. е. формулу совершенно иного вида.

Как известно, удельная теплота выражается производной $\frac{dE}{dT}$. Таким образом, в классической теории она имеет постоянное значение, в статистике же Ферми — пропорциональна абсолютной температуре — что согласуется с тепловой теоремой Нернста — и даже при комнатных температурах составляет лишь небольшую долю классического значения.

Экспериментально, удельную теплоту электронного газа нельзя измерить отдельно от удельной теплоты решетки

атомов, образующих металл. На первый взгляд это делает невозможным какую бы то ни было экспериментальную проверку формул (69) и (70). Однако, можно с полной уверенностью сказать, что классическая формула так или иначе неприемлема. В самом деле наблюдаемые значения удельных теплот металлов так хорошо согласуются с теми значениями, которые статистическая теория (и старая и новая) приписывает одним только атомам, что для электронов попросту „не остается места" — точнее говоря, не остается места для добавочной теплоемкости $\frac{3nk}{2}$, требуемой классической теорией. Если же брать n настолько малым, чтобы величиной $\frac{3nk}{2}$ можно было пренебречь, то это, как я уже говорил, приводит к трудностям в других вопросах. Величиной же γVT, которую дает новая статистика, можно пренебречь даже в том случае, когда n равно числу атомов и T достигает нескольких сот градусов. Тот, кто в свое время не переживал поражения, понесенного старой теорией электронного газа на проблеме удельных теплот, вряд ли поймет ту радость, которую доставила физикам победа новой статистики в этом вопросе. Этой победой новая статистика загладила все свои недостатки в других областях.

Основные свойства распределения Ферми

Остановимся теперь на некоторых основных свойствах распределения Ферми, столь блестяще выдержавшего свое первое испытание.

С этой целью вставим функцию (62) вместо константы A в ее первое приближение, даваемое формулой (67):

$$f=\frac{G}{h^3\, e^{(\varepsilon-W_i)/kT}+1},\ \text{где}\ W_i=\frac{h^2}{2m}\left(\frac{3n}{4\pi G}\right)^{\frac{2}{3}}. \tag{71}$$

При абсолютном нуле, экспоненциальный член равен или бесконечности или нулю, в зависимости от того, имеем ли мы $\varepsilon > W_i$ или $\varepsilon < W_i$. Таким образом, при абсолютном нуле плотность электронов в фазовом пространстве равна по-

стоянной величиче $\frac{G}{h^3}$ для всех значений энергии меньших W_i и равна нулю для всех значений энергии больших W_i.

Этот поразительный результат легко получить без всяких вычислений, как следствие основных постулатов теории Ферми. По определению, абсолютный нуль есть такая температура, при которой система совершенно прекращает всякую отдачу энергии во внешнее пространство. Поэтому при абсолютном нуле мы должны иметь самое „уплотненное“ из всех возможных распределений. Если исходить из того основного допущения, что в каждой ячейке фазового пространства может содержаться максимум один электрон, то самым уплотненным распределением будет очевидно, такое, при котором все электроны расположены внутри некоторой сферы с центром в начале координат, по одному в каждой ячейке. Объем этой сферы должен быть таков, чтобы в ней могли разместиться все электроны. При таком распределении число электронов в единице объема фазового пространства внутри сферы равно числу ячеек в единице объема, т. е. обратной величине объема элементарной ячейки, а вне сферы равно нулю. Таким образом процесс охлаждения системы сопровождается образованием своего рода „кристаллической решетки“ в фазовом пространстве.

Все предыдущие рассуждения справедливы не только для фазового пространства импульсов. В пространстве импульсов сфера радиуса p, т. е. объема $\frac{4\pi p^3}{3}$ содержит $\frac{4\pi p^3}{3} \Big/ \frac{h^3}{V}$ элементарных ячеек Приравняв это выражение полному числу электронов N и разрешая получающееся уравнение относительно p, мы найдем радиус той сферы, в которой разместились бы все электроны по одному в каждой ячейке. Если же приравнять объем сферы величине $\frac{N}{G}$, то значение p дает нам радиус p_m той сферы, в которой разместились бы электроны по g в каждой ячейке. Эта величина представляет собой, очевидно, максимальное

значение импульса электронов при абсолютном нуле. Скорость, соответствующая этому максимальному импульсу v_m равна $\frac{p_m}{m}$ и следовательно дается выражением

$$v_m = \frac{h}{m}\left(\frac{3n}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}}, \tag{71a}$$

соответствующая же кинетическая энергия $\frac{1}{2} m v_m^2 = W_i$. Найдем среднее значение скорости электрона v, а также ее квадрата, куба и т. д., при абсолютном нуле в газе, подчиняющемся распределению Ферми. Общая формула для среднего значения любого выражения типа v_s, есть:

$$\overline{v^s} = \frac{1}{n}\int v^s f(v)\,dv = \frac{1}{n}\,\frac{4\pi G}{m^3 h^3}\int_0^{v_m} v^{s+2}\,dv.$$

В частности

$$\overline{v^{-1}} = \frac{3}{2v_m};\quad \overline{v} = \frac{3v_m}{4};\quad \overline{v^2} = \frac{3v_m^2}{5};\quad \overline{v^3} = \frac{1}{2} v_m^3. \tag{72a}$$

Соответствующие средние при Максвелловском распределении суть

$$\overline{v^{-1}} = 2\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}};\quad \overline{v} = 2\left(\frac{2kT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}};\quad \overline{v^2} = \frac{2kT}{m},\quad \overline{v^3} = 4\pi\left(\frac{2kT}{\pi m}\right)^{\frac{3}{2}}. \tag{72b}$$

Если откладывать по абсциссам значения энергии ε, то кривая функции распределения по координатам и импульсам f будет вначале иметь вид горизонтальной прямой, находящейся на расстоянии $\frac{G}{h^3}$ от оси абсцисс; а кривая функции распределения по энергии F — вид вогнутой параболы. Начиная же с абсциссы $\varepsilon = W_i$, обе кривые будут совпадать с осью абсцисс.

Так обстоит дело при абсолютном нуле; что же происходит, когда температура повышается? Как показал Зоммерфельд, при повышении температуры прямые углы на кривой распределения постепенно и очень медленно закругляются, причем кривая все время продолжает проходить через середину вертикального отрезка

BC (рис. 1). Конец кривой, как и в классическом случае, приближается к оси абсцисс. Но при комнатных температурах, и даже при значительно более высоких, распределение так мало отличается от того, которое имеет место при абсолютном нуле, что многие явления можно прекрасно объяснить, исходя из вышеописанного „уплотненного" — так называемого „идеально-вырожденного" — распределения. В частности, вычисляя сопротивление и некоторые другие характерные константы металлов, можно пользоваться средними значениями (72а). Наряду с ними существуют, однако, и такие константы, напр. коэффициент теплопроводности, при вычислении которых нельзя пользоваться средними значениями, выведенными для случая абсолютного нуля, и приходится брать более точные формулы. По этим вопросам мы отсылаем читателя к цитированным работам Зоммерфельда.

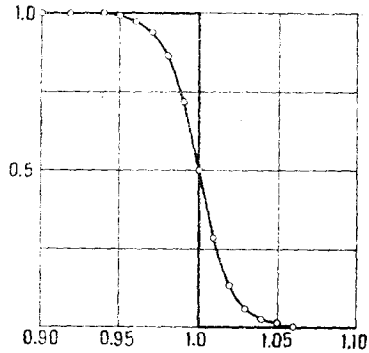

Рис. 1

Графическое изображение функции распределения Ферми f, построенное относительно $\frac{\varepsilon}{W_i}$ в качестве независимой переменной для электронного газа, содержащего $6{,}5.10^{22}$ частиц в $см^3$ при температуре 0 (график из прямолинейных отрезков) и 1 500° K. Величина W_i равна 6 эквивалентным вольтам.

Вычисление дает для W_i неожиданно большие значения: например, 5,6 вольт для серебра, 5,7 — для вольфрама, 6,0 — для платины. Очевидно, величина W_i зависит от уплотненности решетки; она тем больше, чем теснее расположены атомы. В калии и натрии расстояние между атомами сравнительно велико, и потому для них W_i равно, соответственно, 2,1 и 2,3 вольтам.

Разница между этим и классическим распределением громадна. Раньше мы считали, что при обычных температурах энергия электронов в металлах колеблется, сообразно закону Максвелла, около среднего значения, равного примерно, 0,02 вольтам. По теперешним же представлениям, область возможных энергий простирается от 0 до

6 вольт, причем наибольшее количество электронов падает как раз на верхушку кривой (хотя у самой верхушки кривая резко обрывается).

Давление электронного газа связано с плотностью энергии тем же уравнением, что и в классической теории:

$$p = \frac{2}{3} \cdot \frac{E}{V}$$

и, следовательно, меняется пропорционально полной энергии, т. е. имеет непомерно большое значение (порядка сотен тысяч атмосфер) при абсолютном нуле, и затем медленно возрастает пропорционально T^2. Я не знаю, удастся ли построить манометр для измерений этих электронных давлений, но во всяком случае его пришлось бы делать чрезвычайно сильным.

На первый взгляд все вышеизложенное находится в резком противоречии с опытом. В самом деле, измерение термоэлектронных токов как будто показывает, что функция работы, мешающая электронам вылетать из металла, далеко не достигает 6 вольт (а в некоторых металлах даже и 2 вольт). Каким же образом быстро летящие электроны остаются в металле? Оказывается, что новая теория, увеличивая живую силу электронов, одновременно с этим увеличивает и то препятствие, которое им приходится преодолевать. Здесь мы встречаемся с первым из опытов последнего времени, подтверждающих новую статистику.

Эмиссия термоэлектронов

Согласно простейшим представлениям, термоэлектронный ток образуется теми электронами, у которых $\frac{1}{2}mu^2 > W_a$, где u — компонента скорости по нормали к пограничной поверхности металла, а W_a — постоянная, интерпретируемая как функция работы, т. е. как задерживающий скачок потенциала на границе металла. Иначе говоря, кинетическая энергия термоэлектронов должна быть настолько велика, чтоб они могли „перескочить“ через окружающую их стенку.

Очевидно, что всякая эмиссия термоэлектронов нарушает распределение электронного газа внутри металла, так как

она представляет собой ничем не компенсируемую потерю электронов. С точки зрения термодинамики, естественнее рассматривать тот случай, когда потеря электронов компенсируется одновременным притоком их в металл. Но в этом случае, силу тока, подобно силе потока тепла между двумя телами одинаковой температуры, нельзя было бы измерить. Так или иначе, приписывая внутренним электронам распределение Максвелла или Ферми, мы, возможно, совершаем ошибку (если только эмиссия не бесконечно мала). В реальных случаях эта ошибка, повидимому, незначительна.

Таким образом, простейшая теория термоэлектронного тока может быть выражена уравнением.

$$i = e\left(\frac{m}{h}\right)^3 G \int\limits_{u=u_0}^{\infty} du \int\limits_{-\infty}^{+\infty} dv \int\limits_{-\infty}^{+\infty} dw \cdot u \frac{1}{A e^{\frac{u^2+v^2+w^2}{kT}} + 1}. \tag{73}$$

Это выражение служит математическим выражением того, что было сказано в начале этого параграфа. При написании его, мы предположили, что распределение Ферми остается в силе даже для электронов, уже вылетевших из металла. Фактор e означает заряд электрона; через i обозначена плотность термоэлектронного тока в электростатических единицах. Фактор m^3 вошел потому, что мы вместо импульсов взяли в качестве независимых переменных компоненты скорости u, v, w. Величины u_0 и W_a связаны уравнением

$$W_a = \frac{1}{2} m u_0^2. \tag{74}$$

При интеграции ε нужно, конечно, заменить через $\frac{1}{2}\, m\,(u^2 + v^2 + w^2)$. Подставляя вместо A первое приближение из уравнения (67) и пользуясь символом W_i, введенным в равенстве (71), мы получаем:

$$i = e\left(\frac{m}{h}\right)^3 G \int\limits_0^{\infty} \int\limits_0^{\infty} \int\limits_0^{\infty} u \frac{1}{e^{\frac{u^2+v^2+w^2-W_i}{kT}} + 1}\, du\, dv\, dw. \tag{75}$$

Интеграция проводится очень легко, если пренебречь вторым членом знаменателя по сравнению с первым. Для всех

значений ε меньших W_i такое отбрасывание было бы незаконным, так как для них второй член во много раз больше первого. Но если W_a значительно больше чем W_i, т. е. если $\frac{W_a - W_i}{kT}$ положительно и значительно больше единицы, то все термоэлектроны принадлежат к самой верхней части кривой, в которой доминирующую роль играет первый член. Заменяя подъинтегральную функцию через $ue^{\frac{E - W_i}{kT}}$ мы, по хорошо известным формулам, имеем

$$i = \frac{2\pi emG}{h^3}(kT)^2 e^{-\frac{W_a - W_i}{kT}}. \tag{76}$$

Отсюда видно, что если откладывать по абсциссам величину $\frac{1}{T}$, а по ординатам — выражение $\lg i - 2\lg T$, то мы должны получить прямую линию (если только W_a не зависит от температуры). Опыт подтверждает этот вывод теории. Наклон прямой меняется от металла к металлу, причем величина его — согласно нашей теории равная $\frac{W_a - W_i}{kT}$ — показывает, что разность $W_a - W_i$ колеблется в пределах от одного до 5 — 6 вольт. Таким образом, наш приближенный метод оказывается вполне оправданным даже при температуре белого каления. Интересно провести сравнение полученного результата с тем, что дает классическая теория.

Применение Максвелловского распределения (с подстановкой вместо A значения (64)) приводит к формуле

$$i = \frac{en}{\sqrt{(2\pi m)}}(kT)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{W_a}{kT}}. \tag{77}$$

При проверке этой формулы оказывается, что экспериментальные точки хорошо укладываются на прямой $\lg i - \frac{1}{2}\lg T$, как и на прямой $\lg i - 2\lg T$. Действительно, — как известно всякому физику, имеющему дело с термоэлектронами, — функция вида $e^{-\frac{c}{T}}$ так быстро меняется с изменением $\frac{1}{T}$, что вид кривой практически не зависит от того, стоит ли перед ней в качестве фактора какая-нибудь константа

или небольшая степень T. Поэтому даже если быть уверенным в том, что W_a не зависит от T, экспериментальные кривые не дают непосредственно возможности сделать выбор между классической и новой теорией. Но классическая теория считала, что наклон прямой определяется выражением $\frac{W_a}{k}$. Следовательно, если справедливо распределение Ферми, то это значит, что физики все время брали слишком низкие значения функции работы. Исследуя экспериментально кривые, одинаково хорошо согласующиеся с формулами (76) и (77), и определяя постоянную фигурирующую в показателе, обычно обозначаемую через $-\frac{b}{k}$, они полагали $b = W_a$, тогда как по новой статистике $b = W_a - W_i$. Разница между этими двумя равенствами чрезвычайно существенна, так как, если число свободных электронов в металле равно числу атомов, то W_i равно, примерно, 6 вольтам, т. е. больше, чем само b.

Существует ли другой метод определения функции работы, кроме исследования кривой термоэлектронного тока? Если бы такой метод существовал, то он не только дал бы возможность сделать выбор между старой и новой статистикой, но и — в том случае, если оказалось бы, что $W_a > b$, т. е. что справедлива новая статистика, — позволил бы экспериментально определить разность $W_a - b = W_i$, а с ней и произвольную константу n — единственную неизвестную величину в выражении W_i. Иначе говоря, мы получили бы возможность экспериментально определить число электронов в единице объема электронного газа.

Оказывается, что такой прямой и непосредственный метод определения функции работы дают явления диффракции электронов в кристаллах. В тех явлениях, где отрицательные электроны ведут себя как волны, функция работы входит в выражение показателя преломления. Показатель же преломления металла можно определить из той диффракционной картины, которую дают падающие на него электроны. Подробное исследование этой диффракционной картины было произведено Дэвиссоном и Джер-

мером на кристалле никкеля. Полученное ими значение функции работы на много превосходит значение термоэлектронной константы b — настолько, что для n получается значение, примерно вдвое большее, чем число атомов металла.[1] Правда, многое в их результатах еще неясно; в частности непонятно, почему значения функции работы, выводимые из показателя преломления, зависят от скорости электронов.

Коэффициент при выражении $T^2 e^{\frac{W_a - W_i}{kT}}$ в правой части уравнения (76) содержит только универсальные константы (в том числе и G) и потому имеет одинаковое значение для всех металлов. (Этот факт, как показал еще Ричардсон 20 лет назад, можно вывести непосредственно из основных принципов термодинамики, не делая никаких предположений относительно распределения электронов по скоростям.) Значение его $\frac{2\pi k^2 em}{h^3} G$ отличается только фактором G от значения, полученного Дешманом,[2] численная величина которого, в обычных единицах, есть 60,2 ампер на *см*² *град*². Для ряда металлов, это значение хорошо согласуется с опытными данными. Отсюда можно было бы заключить, что $G = 1$, но такое заключение разрушило бы нижеизложенную теорию парамагнетизма.

Остается предположить, что половина тех электронов, которые подлетают к пограничной поверхности со скоростью, достаточной для вылета, тем не менее отражаются. При таком предположении, в нашу формулу входит фактор $1 - r$, где r — коэффициет отражения, в данном случае равный $\frac{1}{2}$, компенсирующий влияние фактора G, которому обычно приписывается значение 2. Приписывая r другие значения, можно объяснить, почему опыт иногда дает для постоянной, входящей в уравнение (76), значения, меньшие

[1] L. Rosenfeld, E. E. Witmer Z. Physik *49*, 534, 1928 (l. c. infra). Для 6 других металлов (Al, Cr, Cu, Ag, Au, Pb), они пользуются значениями показателя преломления, данными Руппом, и вычисляют соответствующие n.

[2] Этот фактор обычно обозначается буквой A, однако в данной статье этот символ применяется в другом значении.

чем 60,2 ампер, лежащие между 60,2 и 120,4. Правда, иногда эта постоянная бывает и значительно больше 120, так что здесь, повидимому, не все еще выяснено.[1] Фаулер и Нордгейм пытались вычислить коэффициент отражения методами волновой механики. Они пришли к ряду интересных результатов в области термоэлектронных токов, холодного разряда и фотоэлектрического эффекта. Для получения этих результатов недостаточно, однако, одной только новой статистики, а приходится еще пользоваться теорией преломления и отражения электронных волн. Поскольку последняя выходит из рамки настоящей статьи, я укажу здесь лишь на некоторые основные пункты.

До сих пор мы рассматривали металл как эквипотенциальную область, окруженную поверхностью, на которой потенциал претерпевает резкий скачок, и вслед за которой снова идет эквипотенциальная область внешнего пространства. По Фаулеру же и Нордгейму, а также по Шоттки и некоторым другим исследователям металл представляет собой эквипотенциальную область, окруженную поверхностью, за пределами которой имеется силовое поле; причем сила последнего есть функция расстояния от поверхности. С этой точки зрения, величина W_i представляет собой интеграл силы поля от поверхности металла до бесконечности. На эту поверхность падают прилетающие изнутри электроны. Та доля электронов, которая проходит через поле, зависит от их кинетической энергии и от вида кривой, выражающей зависимость силы поля от расстояния (а не только от ее интеграла). Среднее значение этой величины для электронов различных скоростей — оно зависит, очевидно, от распределения электронов по скоростям — и есть вышеупомянутый коэффициент r. Для некоторых простейших кривых его можно вычислить. Таков, в общих чертах, путь для уста-

---

[1] Если пользоваться эмпирическим уравнением вида $i = aT^n e^{-\frac{b}{T}}$, то, подбирая соответственным образом зависимость W_i и r от температуры, можно при любых a и b добиться его согласия с предыдущей теорией. Но при этом, как заметил Фаулер, „количество неподдающихся проверке гипотез делается слишком большим для плодотворной дискуссии“.

новления влияния поверхностных условий на эмиссию термоэлектронов и холодный разряд. [1]

Холодный разряд [2]

Предположим теперь, что между данным металлом и противоположным электродом имеется разность потенциалов, причем вблизи металла сила поля очень велика. Допустим далее, что это поле проникает вплоть до поверхности металла. Тогда во всем внешнем пространстве мы будем иметь кроме вышеупомянутого „внутреннего", еще „внешнее" поле; и вид кривой, выражающий зависимость силы поля от расстояния, несколько изменится. Зная первоначальный вид этой кривой, легко определить, какое изменение привносится в нее появлением внешнего поля. В некоторых простейших случаях можно вычислить и соответствующее изменение коэффициента r, т. е. величину того добавочного потока электронов, который обусловливается внешним полем. Этот ток носит название „холодного разряда".

Нордгейм принял, что в отсутствии внешней разности потенциалов сила поля подчиняется обычному закону обратных квадратов (т. е. что „внутреннее поле" служит как бы „электрическим изображением" поля некоторого единичного заряда в нашем проводнике). В этом предположении, для силы тока холодного разряда i получается следующая приближенная формула:

$$i = c' S F^2 e^{\frac{c''}{F}}, \tag{78}$$

где F — внешняя сила поля, S — площадь поверхности металла, а c' и c'' — константы, значение которых определяется постоянной W_i. Имеющиеся в нашем распоряжении экспериментальные данные (подробное изложение их дано в статье Нордгейма в „Physikalische Zeitschrift") [2] показывают, что зависимость между током и силой поля действительно дается формулой вида (78), но что предсказываемые теорией зна-

[1] О теории Фаулера и Нордгейма см. статью Р. Фаулера Успехи физич. наук 10, 135 1930. *Ред.*

[2] О холодном разряде, см. Успехи физич. наук 8, 533, 1928. *Ред.*

чения c' и c'' во много раз превышают их фактически наблюдаемые значения (для c' получается различие даже в порядке величины, а для c'' — в несколько десятков раз). Это расхождение можно попытаться объяснить тем, что в разряде фактически принимают участие только небольшие участки поверхности металла, составляющие ничтожную долю ее общей площади, и что на этих небольших участках сила поля имеет значительно большее значение, чем если бы металл был повсюду однороден. В этом предположении, отношение наблюденного значения к предсказанному для c' равно той доле общей площади, которая покрыта „активными" областями; а для c'' обратной величине того фактора, на который нужно умножить силу поля.

Недостаток такого объяснения заключается в том, что оно слишком просто. До тех пор пока мы не имеем непосредственных данных о величине активных областей и господствующей на них силы поля, уравнение (78) нужно рассматривать как уравнение с двумя произвольными константами, не очень удобное для проверки тех основных допущений, на которых оно базируется. Исследование экспериментальных данных, произведенное Нордгеймом, показало, однако, что отношение между предсказанным и наблюденным значением для c'' всегда колеблется между 10 и 20, а для c' близко к 10^{-10} (по крайней мере для вольфрама). Эта закономерность, в известной мере, может служить подтверждением нашей теории.

Фотоэлектрический эффект

Согласно обычным представлениям, элементарный фотоэлектрический эффект происходит следующим образом: квант света, попадая в металл, отдает всю свою энергию E_0 какому-нибудь электрону, первоначально находившемуся в покое, и выбивает его из металла. При вылете, кинетическая энергия электрона уменьшается на W_a (или на еще большую величину, так как часть ее может теряться еще при движении электрона внутри металла). Более точное рассмотрение, согласно которому электрон первоначально не нахо-

дится в покое, а принадлежит к электронному газу, управляемому законами классической статистики, приводит практически к тем же результатам, так как и в этом случае первональная энергия электрона ничтожно мала по сравнению с той энергией, которую он получает от кванта. Если же электронный газ подчиняется новой статистике, то в нем имеются электроны, кинетическая энергия которых близка к W_i. Но, с другой стороны, если справедлива новая статистика, то потеря кинетической энергии на W_i больше, чем это предполагалось раньше. В итоге, мы и при старой и при новой статистике получаем для максимальной кинетической энергии электронов, выбиваемых квантами частоты ν, уравнение Эйнштейна:

$$E_{\max} = E_0 + W_i - W_a = h\nu + \text{const} \tag{79}$$

с той только разницей, что во втором случае аддитивная константа имеет вид $W_i - W_a$, а в первом случае просто $(-W_a)$. В обоих случаях, эта аддитивная константа должна совпадать с термоэлектронной постоянной b.

Новая теория имеет одно существенное отличие (которое, возможно, является преимуществом) от старой: она предполагает наличие резко ограниченного максимума кинетической энергии. Точнее говоря, согласно новой теории, кривая функции распределения по энергии при $E = E_{\max}$ претерпевает внезапный скачок от некоторого конечного значения до нуля и образует в этой точке острый угол с осью абсцисс. Согласно же классической статистике, базирующейся на Максвелловском распределении, приближение кривой к оси абсцисс должно носить асимптотический характер. Кроме того, новая статистика позволяет делать известные заключения относительно вида кривой для значений E, меньших $E_{\max}$. Большое количество экспериментальных данных по этому вопросу было получено Айвзом и его сотрудниками, но истолкование их осложняется тем обстоятельством, что электрон частично теряет энергию еще до вылета из металла, величина которой неизвестна.

Парамагнетизм электронного газа

Магнитная восприимчивость электронного газа была вычислена Паули еще до появления работы Зоммерфельда об удельных теплотах. Мы не сочли, однако, целесообразным следовать хронологической последовательности, поскольку в расчеты Паули входит одно добавочное осложняющее обстоятельство.

Это обстоятельство связано с тем основным допущением, которое объясняет, почему электронный газ вообще может быть магнитом — т. е. с допущением об „электронном магнетизме". Возможно, что говоря здесь о „допущении", я страдаю излишней щепетильностью, так как существование электронного магнетизма может считаться доказанным опытами с гиромагнитным эффектом и успехами „вращающегося электрона" в области объяснения спектров. Эти опыты приводят к следующему значению магнитного момента электрона μ_0:

$$\mu_0 = \frac{eh}{8\pi m_0 c}, \tag{80}$$

где m_0 — масса электрона в покоящемся состоянии. Далее, они показывают, что когда электрон находится в магнитном поле, вектор его магнитного момента должен быть параллелен или антипараллелен полю. Обозначим угол между моментом электрона и полем через θ; по предыдущему θ равно 0 или π.[1] Как известно, когда магнитный M образует с магнитным полем H угол θ, его „добавочная магнитная энергия" есть — $MH\cos\theta$.[2] Таким образом в электронном газе, при включении магнитного поля H, энергия каждого электрона увеличивается или уменьшается на

$$\Delta = \frac{ehH}{8\pi m_0 c}. \tag{81}$$

[1] Иногда удобнее брать для μ_0 значение вдвое большее, чем значение (80), и компенсировать это тем, что полагать θ равным 60° или 120°.

[2] Магнитная энергия, или точнее — энергия „взаимодействия между магнитом и полем", полагается равной нулю, когда магнит стоит перпендикулярно полю. Это согласуется с тем представлением, что действие поля на магнит сводится к ускорению или замедлению вращения электронов. Формула (81) служит лишь первым приближением.

Как мы уже говорили выше, вместо того чтобы иметь дело с ячейками фазового пространства, можно, по крайней мере в некоторых случаях, пользоваться представлением о „возможных значениях энергии". В данной проблеме наиболее удобным оказывается именно это последнее. Пользуясь им, можно сказать, что появление магнитного поля в электронном газе вызывает расщепление каждого возможного значения энергии на два новых. В самом, деле, каждой дозволенной энергии E соответствуют две возможных энергии: $E+\Delta$ и $E-\Delta$, или короче: $l+m\Delta$, где m может быть равно $+1$ или -1.

Паули предположил, что наивероятнейшее распределение электронов по этому двойному ряду возможных энергий определяется согласно новой статистике, включая постулат Ферми, который в данном случае гласит, что на каждое из дозволенных значений энергии приходится максимум один электрон.

В предыдущем параграфе мы обозначали число тех ячеек или дозволенных значений энергии в слое S, которые содержат по i электронов, через Z_{is}; а полное число дозволенных значений энергии в слое S — через Q_s. Согласно вышесказанному, в магнитном поле мы имеем Q_s дозволенных энергий, сдвинутых на Δ вверх по сравнению с первоначальными, и столько же дозволенных энергий, сдвинутых на Δ вниз по сравнению с первоначальными. Обозначим число тех ячеек в „сдвинутой вверх" группе, которые содержат по i электронов, через Z_{is+1}, а соответствующее число для „сдвинутой вниз" группы через Z_{is-1}. Рассмотрим теперь распределение:

$$Z_{ism} = \alpha_{sm}\, e^{-iB - i(\varepsilon_s + m\Delta)/kT} \qquad \begin{matrix} m = +1, -1 \\ i = 0,1 \end{matrix} \quad . \qquad (82)$$

Легко показать, что это распределение является равновесным. В самом деле, если подставить формулу (82) в выражение вероятности W^* по формуле Бозе и положить, как обычно, $S = k \lg W^*$, то окажется, что когда энергия собрания претерпевает вариацию δE — при условии постоянства полного числа ячеек и полного числа частиц — первая вариация энтропии равна $\frac{\delta E}{T}$, что и служит характерным при-

знаком равновесного распределения. Доказательство этого утверждения, которое может быть проведено совершенно аналогично соответствующим рассуждениям в предыдущих случаях [см. напр. формулу (47)], а также определение констант α_{sm}, мы предоставляем читателю. Окончательно, наше распределение получает вид:

$$Z_{1s+1} = \frac{Q_s}{e^{B+(\varepsilon_s+\Delta)/kT}+1}$$

$$Z_{1s-1} = \frac{Q_s}{e^{B+(\varepsilon_s-\Delta)/kT}+1}$$

$$Q_s = \frac{2}{(\pi)^{1/2}}\frac{V}{h^3}(2\pi m)^{3/2}(\varepsilon_s)^{1/2}. \tag{83}$$

Эти формулы можно рассматривать как описания двух электронных газов, один из которых состоит только из параллельных полю, а другой — только из антипараллельных ему магнитов. В действительности мы всегда имеем смесь этих двух газов. Так, например, величина $Z_{1s,-1}$ представляет собой число параллельных магнитов, энергии которых суть не что иное, как первоначальные дозволенные значения энергии слоя S, смещенные вниз на Δ. Правда, эти магниты, благодаря смещению, сами уже больше не лежат в слое S; иначе говоря, их энергии лежат уже не между ε_s и $\varepsilon_s + d\varepsilon_s$, а между $(\varepsilon_s - \Delta)$ и $(\varepsilon_s - \Delta + d\varepsilon_s)$. Но для облегчения вычислений удобнее брать интеграл по первоначальным — несмещенным — значениям энергии. При этом полное число магнитов в „параллельном" газе будет даваться уравнением:

$$N_1 = \frac{2}{(\pi)^{1/2}}\frac{V}{h^3}(2\pi m)^{3/2}\int_0^\infty \frac{(\varepsilon)^{1/2}\,d\varepsilon}{e^{B+(\varepsilon-\Delta)/kT}+1}. \tag{84}$$

Для краткости обозначим постоянную перед интегралом через L и введем следующее сокращение

$$\varphi(u) = \int_{\varepsilon=0}^{\infty} \frac{(\varepsilon)^{1/2}\,d\varepsilon}{e^{u+\varepsilon/kT}+1}. \tag{85}$$

Тогда, разлагая N_1 по степеням переменного $\frac{\Delta}{kT}=\frac{\mu_0 H}{kT}$, будем иметь:

$$N_1 = L\left[\varphi(B) - \frac{\mu_0 H}{kT}\varphi'(B) + \text{члены высшего порядка в } H\right]. \quad (86).$$

Аналогично, для полного числа N_2 электронов-магнитов в „антипараллельном" газе, получаем формулу:

$$N_2 = L\left[\varphi(B) + \frac{\mu_0 H}{kT}\varphi'(B) + \text{члены высшего порядка в } H\right]. \quad (87)$$

Полный магнитный момент „параллельного" газа равен $N_1\mu_0$, полный магнитный момент „антипараллельного" газа — $N_2\mu_0$, причем первый из них направлен по полю, а второй — против поля. Следовательно магнитный момент всего собрания электронов есть $(N_1 - N_2)\mu_0$. Мы будем рассматривать только такие значения H, при которых в разложениях N_1 и N_2 можно ограничиться первыми двумя членами. В этом приближении, результирующий магнитный момент пропорционален H, т. е. частное от его деления на H — магнитная восприимчивость электронного газа χ — есть константа. Опыт показывает, что почти у всех парамагнитных веществ восприимчивость действительно не зависит от H, даже при очень больших значениях этого последнего. Поэтому, ошибка связанная с отбрасыванием членов высшего порядка в разложениях (86) и (87), по всей вероятности незначительна. Наша приближенная формула для χ имеет вид

$$\chi = \frac{(N_1 - N_2)\mu_0}{H} = -\frac{2L\mu_0^2}{kT}\varphi'(B) = -\frac{N\mu_0^2}{kT}\frac{\varphi'(B)}{\varphi(B)}. \quad (88)$$

Теперь остается сделать только последний шаг — выразить доселе неопределенную константу B через полное число частиц собрания N. Это число $N = N_1 + N_2$. Пренебрегая членами высшего порядка в H, имеем:

$$N = 2L\varphi(B). \quad (89)$$

Уравнение (89) в основном совпадает с уравнением (63), связывающим Зоммерфельдовскую константу A с N, так как по предыдущему $e^B = \frac{1}{A}$. Для того чтобы это совпадение было полным, нужно положить в формуле (63) $G = 2$,

как мы и сделали выше (с этой целью нами и был введен фактор G).

Дальнейшие вычисления протекают следующим образом: полагаем в правой части уравнения (66) $\lg A = -B$, дифференцируем его по B; затем подставляем в производную значение B, полученное путем приравнивания правой части уравнения (66) величине N, т. е. значение данное в (67) — и наконец подставляем получающийся результат в (88). В итоге, для χ получается следующее выражение:

$$\chi = 12 \left(\frac{\pi}{3}\right)^{2/3} \mu_0^{\ 2} n^{1/3} m_0 h^{\ 2}. \tag{90}$$

Перейдем теперь к экспериментальным результатам. Можно ли считать, что магнитная восприимчивость какого-нибудь металла обусловливается исключительно его свободными электронами? Здесь мы встречаемся с той же неопределенностью, как и в проблеме удельных теплот. Процесс намагничения обычного парамагнитного металла слагается из процессов троякого характера: ориентации электронов, ориентации атомов и, наконец, того искажения орбит внутриатомных электронов, которым обусловливается диамагнетизм. Повидимому, никакая теория не может точно определить, какую долю общего магнитного момента доставляет каждый из этих трех эффектов в отдельности. Однако можно с уверенностью сказать, что у щелочных металлов второй эффект отсутствует. Действительно, данные спектроскопии со всей очевидностью показывают, что магнитный момент иона любого щелочного металла — т. е. атома без одного внешнего электрона — равен нулю. Поэтому, если бы каждый атом щелочного металла лишился своего внешнего электрона, то в магнитном поле никакой ориентации ионов не было бы и число электронов в электронном газе равнялось бы числу атомов. Значения χ вычисленные в этом предположении, должны несколько превышать действительные значения восприимчивости, поскольку диамагнитный эффект, который мы не учитывали, противоположен по знаку парамагнитному и потому отчасти нейтрализует его. Порядок величины этого диамагнитного эффекта мы можем

определить, причем оказывается, что он тем больше, чем больше атомный номер металла.

Приведенное выше значение χ справедливо для абсолютного нуля; для более же высоких температур нужно пользоваться не одним, а первыми двумя членами разложения (66). Оказывается однако, что получающаяся при этом поправка незначительна. Подобно средней энергии и давлению, магнитная восприимчивость электронного газа практически одинакова во всей области температур, простирающейся от абсолютного нуля до комнатной температуры и значительно выше. Опыт показывает, что восприимчивость щелочных металлов действительно не зависит от температуры. Этот факт казался настолько удивительным, что он по сути дела и послужил первым толчком к вышеизложенным исследованиям Паули. В самом деле, если бы электронный газ подчинялся законам классической статистики, то (при числе электронов равном числу атомов) восприимчивость металла возрастала бы с понижением температуры и достигала бы громадных значений у абсолютного нуля.

Согласно тем экспериментальным данным, которые имелись в распоряжении Паули при опубликовании его теории, наблюденные значения проницаемости у калия и натрия были несколько ниже, а у рубидия и цезия — заметно выше, чем вычисленные. Это расхождение можно было объяснить или диамагнитным эффектом или какой-нибудь неправильностью в теории. Недавно появившаяся работа канадских исследователей, которая пришла как раз à propos, дала значительно лучшее совпадение с теорией. Это видно хотя бы из нижеследующей таблицы (взятой из статьи Э. С. Билера, в которой указаны и первоисточники):

	Na	K	Rb	Cs
Теория Паули . . .	0,66	0,52	0,49	0,45
Эксперимент:				
Мак-Леннан и др. .	0,61	0,42	0,31	0,42
Лэн	0,65	0,54		

(Все численные значения нужно умножить на 10^{6}.)

Замечательно, что совпадение получается слишком хо-

рошее. Ожидаемый диамагнитный эффект должен был быть больше, чем те небольшие расхождения между экспериментальными и теоретическими значениями, которые наблюдаются у натрия, калия и цезия. Возможно, что в связи с этим потребуется более детальная теоретическая разработка диамагнитного эффекта. Возвращаясь еще раз к вопросу о коэффициенте G, напомним, что введение коэффициента $G=2$ в равенство (61) по сути дела эквивалентно тому допущению, что электронный газ представляет собой смесь двух совершенно независимых друг от друга собраний частиц, каждое из которых в отдельности подчиняется статистике Ферми. Такое представление несколько необычно, но тем не менее без него обойтись нельзя.

Теория электропроводности

Новая теория электропроводности, развитая Хоустоном и Блохом, базируется на волновой теории электричества, согласно которой внутренность металла заполнена не движущимися частицами, а стоячими волнами, причем число узлов и пучностей последних равно числу свободных электронов. Иначе говоря, основой ее служит не одна только статистика Ферми, а статистика Ферми + волновая теория. Конечно, если считать, что статистика Ферми implicite включает в себя волновую механику и обратно, то последняя оговорка делается несущественной. Но корпускулярная теория отрицательного электричества 1) наиболее привычна, 2) наиболее удобна для описания большинства тех явлений, в которых фигурируют электроны. Поэтому, излагая новую теорию элетропроводности, я буду пользоваться, главным образом, языком корпускул, хотя в дальнейшем мне придется ввести такое допущение, которое по сути дела эквивалентно превращению корпускул в волны.

Представим себе металлический стержень, длина которого, измеряемая вдоль оси x-ов, равна d. Предположим, что к концам этого стержня приложена разность потенциалов V, так что вдоль оси x действует поле $E=\frac{V}{d}$. Если бы электроны двигались в металле совершенно свободно, то

каждый из них, попадая на отрицательный конец стержня без начальной скорости, немедленно начинал бы двигаться по направлению к положительному концу и достигал бы его с кинетической энергией eV и соответствующей скоростью $\left(2\frac{eV}{m}\right)^{1/2}$. Разумеется, в действительности дело обстоит не так. Когда вдоль какой-нибудь проволоки мы имеем градиент потенциала, то во всех ее точках наблюдается одинаковое выделение тепла и не видно никаких признаков того, что на одном конце электроны движутся быстрее, чем на другом.

Поэтому приходится предположить, что свободное движение электрона через определенные промежутки времени прерывается и что при каждом таком перерыве электрон теряет ту кинетическую энергию и скорость, которую он приобрел под влиянием поля с момента предшествующего перерыва. Точнее говоря, в среднем прирост кинетической энергии и скорости за время, протекающее между перерывами, должен компенсироваться потерей их при перерывах.

В корпускулярной теории роль этих перерывов играют соударения или столкновения электронов с атомами. Потерю всей приращенной скорости при каждом столкновении можно объяснить тем, что наш электрон, ударяясь об атом, отскакивает по направлению к перпендикулярному полю. Правда, такое объяснение кажется несколько искусственным. Но к тому же результату можно притти, если рассматривать электроны и атомы как упругие шары и предполагать, что при столкновениях атомы остаются неподвижными. Действительно, легко показать, что в таком предположении угол между направлением движения электрона до и после столкновения в среднем равен 90°. Иначе говоря, в среднем электрон отскакивает так же часто вперед, как и назад, совершенно независимо от первоначального направления своего движения. Строгое доказательство этого утверждения будет дано ниже.

Здесь мы встречаемся с одной трудностью, о которой я хочу сейчас упомянуть, хотя и не могу пока указать, каким способом ее можно устранить. В дальнейших вычи-

слениях мы будем предполагать, что в конце каждого свободного пробега электрон теряет не только скорость, но и всю кинетическую энергию, приобретенную им под влиянием поля за время этого пробега. Но, при столкновении с бесконечно тяжелой сферой потери кинетической энергии совсем не происходит. При столкновении со сферой, масса которой равна массе атома, электрон теряет кинетическую энергию, но не целиком теряет скорость. Теория этого последнего случая была разработана Комптоном и Гертцем в связи с проблемой электропроводности газов. Ее можно применить и к проблеме электропроводности металлов, хотя здесь она не дает никаких особенно хороших результатов по сравнению с другими гипотезами.

Итак, при каждом столкновении электрон теряет скорость, приобретенную им со времени предыдущего столкновения и возвращается к первоначальному состоянию. Обозначим средний промежуток времени между столкновениями через t_0. Поскольку ускорение электрона равно $\frac{eE}{m}$, приобретенная им скорость в конце периода t_0 есть $\frac{eEt_0}{m}$, а ее среднее значение равно половине этой величины. Заметим, что эта приобретенная скорость отнюдь не представляет собой всю скорость электрона. Наоборот, средняя скорость теплового движения, которую мы будем обозначать через $\bar{v}$, во много раз больше, чем та добавочная скорость, которую может получить электрон в обычном (не очень большом) электрическом поле за время свободного пробега. Все действие поля сводится к тому, что оно слегка искривляет прямолинейные траектории электронов в промежутках между столкновениями. Так обстоит дело даже и в классической статистике, не говоря уже о новой. Обозначим среднюю длину свободного пробега электрона через l. Тогда $t_0 = \frac{l}{\bar{v}}$ и средняя приобретенная скорость есть $\frac{1}{2}\frac{eEl}{m\bar{v}}$.[1] Соответ-

[1] Строго говоря, в этой формуле должно было бы стоять не $\overline{v^{-1}}$, а $\overline{v}^{-1}$; но для первогоприближения это различие несущественно.

ствующая плотность тока равна произведению этой величины на число электронов в единице объема и на заряд каждого электрона. Таким образом, для плотности тока при $E=1$, которая, по определению, есть не что иное, как проводимость σ, мы получаем формулу:

$$\sigma = \frac{1}{2}\frac{ne^2 l}{mv}. \tag{91}$$

Константа l — средняя длина свободного пробега — есть третья произвольная постоянная электронной теории металлов.

Я боюсь, что все предыдущие рассуждения покажутся несколько устаревшими; тем не менее они по существу содержат в себе всю корпускулярную теорию электропроводности. Гипотеза упругих шаров носит исключительно вспомогательный характер и служит только конкретным выражением того основного факта, что электроны в металле, находясь под влиянием внешнего поля, попеременно приобретают и теряют скорость. Средняя длина свободного пробега есть то среднее расстояние, вдоль которого идет непрерывное нарастание скорости.

Первая проверка формулы (91) дается зависимостью сопротивления от температуры. В свое время считали, что здесь, как и в проблеме удельных теплот, старая теория электронного газа приходит в противоречие с опытом.

Действительно, опыт показывает, что сопротивление $\rho = \frac{1}{\sigma}$ каждого металла быстро меняется с температурой. Для большинства металлов это изменение идет пропорционально T, а при очень низких температурах — еще быстрее (не говоря уже о замечательном явлении сверхпроводимости). Согласно уравнению (91) причину этой закономерности нужно искать в характере зависимости величин v, n и l от температуры (так как e и m суть универсальные константы).

Как известно, по законам классической статистики v пропорционально $T^{1/2}$. Таким образом, для того чтобы ρ было пропорционально T, произведение nl должно быть пропор-

ционально $\frac{1}{T^{1/2}}$. Статистика Ферми предъявляет еще более жесткие требования, так как в ней средняя скорость теплового движения практически совсем не зависит от температуры, и потому вся „ответственность" за поведение ρ ложится на величину nl. В этом отношении первый шаг новой статистики является шагом назад.

Можно ли свести искомую температурную зависимость к изменению величины n? В этом предположении, n должно было бы уменьшаться с возрастанием температуры. Кажется естественным, чтобы n возрастало с температурой, так как свободные электроны, возможно, появляются при ионизации атомов, причиной же ионизации является тепловое движение. Гипотеза же об уменьшении n с температурой представляется весьма странной, хотя с ее помощью Уотерман добился некоторых успехов.

Итак, часть „ответственности" — даже вся ответственность, если пользоваться новой статистикой и кроме того считать n постоянным — должна пасть на среднюю длину свободного пробега. Но здесь гипотеза упругих столкновений терпит крушение. Она дает для средней длины свободного пробега значение, которое не зависит от температуры, [1] если пренебречь тепловым расширением металла. На первый взгляд дело представляется безнадежным.

Для того чтобы выйти из этого затруднения, Вин выдвинул следующую идею. Если предположить, что электрон иногда свободно проходит через атом и что вероятность такого прохождения тем меньше, чем энергичнее происходят колебания атома, то средняя длина свободного пробега должна была бы уменьшаться с повышением температуры. Иначе говоря, мы получили бы желаемый результат.

Почти таким же образом подходит к вопросу и современная физика. Мы попрежнему считаем, что вероятность от-

[1] Согласно обычной формуле кинетической теории газов

$$l = \frac{1}{N\pi R^2},$$

где N — число покоящихся сфер в единице объема, а R — сумма радиусов покоящейся и движущейся сферы.

брасывания или, точнее, рассеяния электрона атомом растет с увеличением амплитуды колебания последнего. Но причину этого мы теперь видим в том, что во время колебания атом удаляется от своего положения равновесия в кристаллической решетке, т. е. меняет свое положение по отношению к соседним атомам. Вероятность же рассеяния зависит не только от присутствия атома на траектории электрона, но и от его расположения по отношению к другим атомам кристалла.

Такое допущение является по сути дела компромиссом между корпускулярной и волновой теорией. Действительно, на каком основании мы говорим о волновой природе пучка света, падающего на решетку, или, скажем, пучка рентгеновских лучей, падающих на кристалл? Главным доказательством в пользу этой волновой гипотезы служит тот факт, что рассеяние (диффракция) пучка совокупностью правильно расположенных щелей в решетке или атомов в кристалле существенно отличается от рассеяния одной щелью или одним атомом. Так, например, в случае правильно расположенной совокупности щелей, свет в некоторых направлениях совсем не рассеивается, тогда как в случае одной щели эти направления ничем не отличаются от других. Для объяснения этих фактов приходится прибегать к представлению об интерференции волн. В частности, предполагается, что в „темных полосах" диффракционной картины, волны, рассеиваемые различными щелями или частицами, находятся в противоположных фазах и потому взаимно уничтожаются. На корпускулярном языке это можно выразить так, что пучок света представляет собой поток частиц, рассеиваемых атомами и что законы этого рассеяния определяются расположением атомов в правильной решетке; в частности, например, вероятность того, что частица будет отброшена по направлению к одной из теневых полос, равна нулю.

Я не думаю, что такой компромисс является полной победой волновой теории, хотя развитие современной теоретической физики, повидимому, идет именно в этом направлении. Во всяком случае, если мы хотим выразить явления диффракции в кристаллах на языке корпускулярной теории

(независимо от того, имеем ли мы дело с волнами света или отрицательного электричества), то нужно внести понятие вероятности рассеяния, т. е. предположить, что средняя длина свободного пробега зависит от неправильностей в расположении атомов.

Этот принцип принимает особенно простой и замечательный вид, если иметь дело с таким пучком, длина волны которого больше, чем расстояние между узлами решетки. В этом случае, при правильном расположении рассеивающих частиц, рассеяние совсем не происходит. Хотя каждая частица в отдельности рассеивает волны, через всю решетку они проходят без изменений. На корпускулярном языке это означает, что по мере того, как строение атомов делается идеально правильным, вероятность отклонения каждой частицы стремится к нулю, а средняя длина свободного пробега — к бесконечности.

Отсюда следует, что сопротивление идеального кристалла равно нулю, когда все атомы покоятся в узлах решетки и постепенно возрастает с ростом температуры. Закон этого возрастания можно определить, если известны две вещи: 1) связь рассеяния волн частицами решетки с амплитудами колебаний этих частиц около их положения равновесия и 2) связь этих амплитуд с температурой. Второй из этих вопросов является предметом теории удельных теплот твердых тел, разработанной главным образом Дебаем. Первый же вопрос был детально исследован Дебаем и другими физиками в связи с проблемой рассеяния рентгеновских лучей кристаллами. Перенося полученные ими результаты в теорию диффракции электронных волн, Хоустон показал, что в широкой области температур, сопротивление идеального кристалла меняется пропорционально абсолютной температуре.

Для того чтобы определить не только зависимость сопротивления от температуры, но и численную величину самого сопротивления, нужно вычислить среднюю длину свободного пробега электрона. По старой корпускулярной теории эта длина определяется размерами тех атомов, с которыми электроны сталкиваются; по волновой же теории

она зависит от рассеивающей способности каждого отдельного атома. Определение этой рассеивающей способности представляет собой задачу новой механики. Идя таким путем, Хоустон получил для некоторых металлов хорошее совпадение с опытом.

Другая возможность появления неправильностей в кристаллической решетке заключается в замене некоторой части атомов данного элемента, разбросанных беспорядочно по решетке, атомами какого-нибудь другого элемента. С таким явлением мы встречаемся в некоторых сплавах, так называемых „твердых растворах". Как известно, сопротивление сплава превышает сопротивление господствующего в нем элемента. Нордгейм показал, что наблюдаемая зависимость сопротивления от процентного содержания сплава может быть объяснена на основе диффракционной теории электропроводности. [1]

Итак мы выяснили, что понятие средней длины свободного пробега может быть выражено в терминах волновой теории и что на основании этой теории можно определить зависимость длины свободного пробега от температуры. Покажем теперь, как на основании корпускулярной картины можно построить теорию тепло- и электропроводности и термоэлектрического эффекта в кристаллах.

Мы будем пользоваться так называемым методом возмущенной функции распределения, предложенным впервые Лоренцом. Те функции Максвелла и Ферми, с которыми мы имели дело до сих пор, носят изотропный характер, т. е. компоненты скорости ξ, η, ζ входят в них лишь в виде комбинации $\xi^2+\eta^2+\zeta^2(=v^2)$. [2] Эти „стандартные" функции применимы, очевидно, только в том случае, когда температура и потенциал всюду постоянны. Для того же металла, в котором имеется электрическое поле

---

[1] Та мысль, что „свободный пробег электрона" равен расстоянию от одной неправильности в кристаллической решетке до следующей, была выдвинута еще до появления волновой теории отрицательного электричества.

[2] В дальнейшем я, следуя обычаю, буду вместо компонент импульса пользоваться компонентами скорости.

или градиент температуры, — а также для сплава, химический состав которого меняется от точки к точке, — они непригодны. Если принять направление градиента переменной величины—будь то электрический потенциал, температура или что-нибудь другое—за ось x, то нужно ожидать, что ξ в функцию распределения должно войти иначе, чем η и ζ.

Легко впрочем показать, что, как правило, эти отклонения от стандартной функции сравнительно незначительны. Поэтому Лоренц предположил, что в присутствии градиента потенциала параллельного оси x функция распределения имеет вид:

$$f = f_0(v) + \xi g(v), \tag{92}$$

где $f_0(v)$ — стандартная функция распределения (по Лоренцу, совпадающая с Максвелловской), а $\xi g(v)$ — небольшой аддитивный член. Функция g должна быть такова, чтобы f оставалось постоянным, несмотря на столкновения электронов с атомами. Лоренц показал, что в каждом из нижеразобранных трех случаев существует свое g.

Мы начнем с простейшего случая однородного металла, находящегося в постоянном электрическом поле при постоянной температуре. В этом случае функция распределения должна быть одинакова во всех точках. Мы остановимся на ее вычислении подробно, хотя окончательная формула будет лишь немногим отличаться от формулы (91). Как было только что указано, задача состоит в отыскании такой функции g комбинации $(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)^{1/2}$, чтобы распределение $f_0 + \xi g$ носило стационарный характер, т. е. чтобы число частиц в любой ячейке пространства скоростей оставалось постоянным. Рассмотрим в частности ячейку, заключенную между плоскостями ξ и $\xi + d\xi$, η и $\eta + d\eta$ ζ и $\zeta + d\zeta$. Назовем ее ячейкой C. Для того чтобы не иметь дела с большим количеством греческих букв, будем обозначать объем этой ячейки $d\xi\, d\eta\, d\xi$ через $d\tau$. Число частиц в ней равно $f\, d\tau$. Это число должно оставаться неизменным, несмотря на то, что в C беспрерывно входят и выходят частицы как под влиянием поля, так и под влиянием столкновений.

Электрическое поле E придает каждой частице постоянное ускорение $\alpha = \frac{eE}{m}$, благодаря которому происходит непрерывное перемещение частиц из одной ячейки в другую. Легко видеть, что число частиц, выходящих при этом из C в единицу времени (за „единицу времени" в данном случае удобнее брать не секунду, а некоторый промежуток времени, малый по сравнению с промежутком времени между двумя последовательными столкновениями) в первом приближении равно $\alpha f\ (\xi + d\xi,\ \eta,\ \zeta)\ d\eta\ d\zeta$. [1] Эта потеря отчасти компенсируется притоком тех частиц, которые первоначально лежали позади плоскости ξ; однако компенсация получается неполная, так как число этих последних равно $\alpha f\ (\xi, \eta, \zeta)\ d\eta\ d\zeta$ и в результате получается чистая потеря в $\alpha \frac{\partial f}{\partial \xi} dt$ частиц. [2] Она должна в свою очередь компенсироваться добавочным притоком частиц под влиянием столкновений.

Пусть $\alpha\ dt$ есть число тех частиц ячейки C, которые за время dt претерпели столкновения, заставившие их покинуть эту ячейку, а $b\,dt$ — число тех частиц, которые первоначально находились в других ячейках и под влиянием столкновений за время dt попали в ячейку C. По предыдущему, функция g должна быть выбрана так, чтобы чистая потеря электронов под влиянием поля в точности компенсировалась увеличением их числа под влиянием столкновений, т. е. чтобы имело место соотношение:

$$\frac{eE}{m} \frac{\partial t}{\partial \xi} = b - a. \tag{93}$$

Отсюда ясно, что нам прежде всего нужно выразить $b - a$ через функцию распределения.

Число тех частиц скорости v, которые испытывают столк-

[1] За промежуток времени dt, столь небольшой, что $\alpha\ dt$ мало по сравнению с $d\xi$, те частицы, которые раньше лежали между плоскостями $(\xi + d\xi - \alpha\ dt)$ и $(\xi + d\xi)$ выходят из ячейки, а те частицы, которые лежали между плоскостями ξ и $\xi - \alpha\ dt$ входят в нее. Числа этих частиц равны соответственно $f(\xi + d\xi,\ \eta,\ \zeta)\alpha\ dt\ d\eta\ d\zeta$ и $f\ (\xi, \eta, \zeta)\ \alpha\ dt.\ d\eta\ d\zeta$.

[2] Фактически мы здесь имеем дело не с потерей, а с увеличением числа частиц, так как $\frac{dt}{d\xi} < 0$.

новения в единицу времени, нам уже известно. Действительно, для каждой частицы число столкновений равно $\frac{v}{l}$, так что

$$a = \frac{v}{l} f\, d\xi\, d\eta\, d\zeta. \tag{94}$$

Для того чтобы вычислить b, нужно классифицировать все столкновения сообразно их результатам, т. е сообразно тому, в какие ячейки пространства скоростей попадают сталкивающиеся частицы. В пространстве скоростей частица скорости v находится на сфере радиуса v с центром в начале координат. При столкновении с неподвижным атомом меняется только направление скорости, но не ее величина, т. е. в пространстве скоростей частица переходит с одной точки данной сферы на другую. Следовательно, в ячейку C могут попасть лишь те электроны, которые лежат в том же сферическом слое, что и C. Выведем выражение для числа частиц, попадающих в ячейку C из любой ячейки того же слоя C' и обратно — из C в C'. Интеграл разности между этими числами по всем C' и есть искомая величина $b - a$.

Сначала определим, у скольких частиц после столкновения траектория (в координатном пространстве, конечно) отклоняется на угол, лежащий между θ и $\theta + d\theta$. Для того чтобы отклониться на угол θ, электрон должен удариться об атом по такому направлению, чтобы угол между нормалью (т. е. линией центров в момент столкновения и первоначальной траекторией электрона) равнялся $\psi = \frac{1}{2}(\pi - \theta)$. Обозначим радиус атома через R и предположим, что по сравнению с ним радиусом электрона можно пренебречь. [1] В некоторый данный момент времени наши $f\, d\xi\, d\eta\, d\zeta$ электронов находятся в единице объема металла и принадлежат к определенной ячейке C пространства скоростей. Представим себе, что каждый из этих электронов является в координатном пространстве центром двух кругов, лежащих в плос-

[1] Нижеследующие формулы справедливы и без этого ограничения, если только понимать под R сумму радиусов атома и электрона, но такое обобщение, насколько мне известно, не имеет практического значения.

кости, перпендикулярной его траектории, радиусы которых суть $R \sin\psi$ и $R(\sin\psi + d\sin\psi) = R(\sin\psi + \cos\psi\, d\psi)$. При движении электрона эти круги движутся по нормам к своей плоскости со скоростью v. За единицу времени каждая пара кругов описывает пару цилиндров v. Объем слоя, заключенный между этими цилиндрами, равен

$$v.\ 2\pi R^2 \sin\psi \cos\psi\, d\varphi.$$

Умножая эту величину на число электронов $f\, d\xi\, d\eta\, d\zeta$, мы получим полный объем всех таких слоев. Для того чтобы получить интересующее нас число электронов, падающих на атомы под углами, лежащими между φ и $\varphi + d\varphi$, т. е. отклоняющихся на углы, лежащие между θ и $\theta + d\theta$, нужно очевидно помножить этот объем на число атомов в единице объема N.

$$Nf\, d\xi\, d\eta\, d\zeta \cdot 2\pi v R^2 \sin\psi \cos\psi\, d\psi = f\, d\xi\, d\eta\, d\zeta \cdot N\pi R^2 v.\ \frac{1}{2} \sin\theta\, d\theta \quad (95)$$

Полное число столкновений за единицу времени, испытываемых интересующими нас электронами, получается интеграцией выражения (95):

$$Z\, d\tau = \pi N R^2 v f\, d\tau. \quad (96)$$

Подставляя это выражение в (95), получаем:

$$Z \cdot 2 \sin\psi \cos\psi\, d\psi = Z.\ \frac{1}{2} \sin\theta\, d\theta. \quad (97)$$

Заметим, что отклонения меньшие 90° и большие 90° встречаются одинаково часто, так что в среднем электроны, как мы уже упоминали, теряют всякий след первоначального направления движения. Далее, сравнивая (96) с (94), мы получаем следующее выражение для длины свободного пробега:

$$l = \frac{1}{N\pi R^2}, \quad (98)$$

уже указанное в примечании. Для того чтобы выявить наиболее характерные черты выражения (97), нужно однако вернуться к пространству скоростей.

В этом пространстве те электроны, траектории которых отклоняются на углы, лежащие между θ и $\theta + d\theta$, перескакивают из ячейки C в другие ячейки вышеуказанного

сферического слоя. Эти последние заполняют сферическую зону, отграниченную двумя конусами с общей вершиной в начале координат, ось которых проходит через C, а половины телесных углов равны соответственно θ и $\theta + d\theta$. Как известно, площадь этой зоны пропорциональна $\sin\vartheta\, d\vartheta$. Отсюда вытекает то важное следствие, что электроны, вылетающие из C благодаря столновениям, распределяются равномерно по всей сфере. При этом ячейка C может быть любой ячейкой данного слоя.

Рассмотрим теперь процесс обмена электронами между двумя любыми ячейками слоя: ячейкой C (ξ, η, ζ) объема $d\tau$ и ячейкой C' (ξ, η, ζ) объема $d\tau'$. Число частиц, перескакивающих из C в C', равно полному числу столкновений в C, умноженному на отношение объема C'' к полному объему V слоя. Обратно, число частиц, перескакивающих из C' в C, равно полному числу столкновений C', помноженному на отношение объема C к полному объему слоя. В итоге в C получается остаток:

$$Z\,(\xi'\eta'\zeta')\;d\tau'\left(\frac{d\tau}{V}\right) - Z(\xi\eta\zeta)\,d\tau\left(\frac{d\tau'}{V}\right). \tag{99}$$

с помощью формул (96) и (98) это выражение можно написать так:

$$\frac{v\,d\tau}{l}\,[f\,(\xi'\eta'\zeta') - f\,(\xi\eta\zeta)]\,d\tau'. \tag{100}$$

Интеграл этой величины по $\xi'\eta'\zeta'$, распространенный по всему сферическому слою, и есть полное число частиц, получаемых ячейкой C вследствие столкновений, которое мы выше обозначили через $(b - a)\,d\tau$. Пользуясь Лоренцовым выражением для функции распределения f и учитывая, что во всей области интеграции величина $(\xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2)^{\frac{1}{2}}$ имеет значения близкие к v, мы получаем:

$$b - a = \frac{v}{l}\,g\,(v) \int (\xi' - \xi)\,\frac{d\tau'}{V}. \tag{101}$$

Для облегчения интеграции удобно ввести в пространстве скоростей полярную систему координат. Если оставить начало координат на прежнем месте, а полярную ось провести через ячейку C, то радиусом-вектором будет вели-

чина b, а полярным углом — угол θ. Будем подразделять наш слой на ячейки параллелями и меридианами. Тогда для каждой ячейки будем иметь:

$$\frac{d\tau}{v} = \frac{1}{4\pi} \sin\theta \, d\theta \, d\varphi, \tag{102}$$

где φ — азимут. Отсюда получаем: [1]

$$b - a = \frac{v}{4\pi l} \, g(v) \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \, (\xi' - v). \tag{103}$$

Итак наша задача сводится к вычислению $\xi' - \xi$, т. е. того изменения, которое претерпевает X-компонента скорости при перескоке электрона из C' в C. Нетрудно показать, [2] что

$$\xi' - \xi = -2v \cos\psi \cos\omega = -2v \sin\frac{\theta}{2} \cos\omega, \tag{104}$$

где ψ попрежнему означает угол между первоначальной траекторией электрона и линией центров в момент столкновения, а ω — угол между линией центров и осью X. Как известно, [3] углы ω, ψ, φ и $\beta = \arccos\frac{\xi}{v}$ (= углу между пер-

---

[1] Заметим, что наши формулы несколько отличаются от Лоренцовских, так как через θ мы обозначаем угол вдвое больший, чем у Лоренца.

[2] Пусть v и v' суть векторы скорости электрона до и после столкновения, а c_1 — единичный вектор по направлению линии центров в момент столкновения. Слагающие v и v' по линии центров равны по величине и противоположны по направлению; а слагающие перпендикулярные линии центров равны и по величине и по направлению. В векторных обозначениях это можно записать так:

$$v \cdot c_1 = -v' \cdot c_1 \, ; \; v - (v \cdot c_1) = v' - (v' \cdot c_1) \, c_1 = v' + (v \cdot c_1) \, c_1, \text{ откуда}$$

$$v' - v = -2 \, (v \cdot c_1) \, c_1 = -2v \cos\psi \cdot c_1 \, ; \; \xi' - \xi = -2v \cos\psi \cos\omega.$$

[3] Рассмотрим две плоскости P_1 и P_2 пересекающиеся по вертикальной оси, двугранный угол между которыми равен φ. Проведем через какую-нибудь точку O на этой оси горизонтальную плоскость H и рассмотрим два единичных отрезка OR_1 и OR, первый из которых находится в плоскости P_1 и образует с вертикальной осью угол β, а второй — в плоскости P_2 и образует с вертикальной осью угол φ. Обозначим угол между этими отрезками через ω. Высота точек R_1 и R_2 над плоскостью H равна соответственно $\cos\beta$ и $\cos\psi$. Отметим, наконец, на вертикаль-

воначальной траекторией электрона и осью X) связаны следующим соотношением:

$$\cos\omega = \cos\beta\cos\psi = \sin\beta\sin\psi\cos\psi. \tag{105}$$

Подставляя это в уравнение (103) и интегрируя, получаем:

$$b - a = \frac{v\xi}{l} g(v), \tag{106}$$

Окончательно, уравнение (93), выражающее условие стационарности функции распределения $f_0 + \xi g$, принимает вид:

$$\frac{eE}{m}\frac{\partial}{\partial\xi}(f_0 + \xi g)\frac{v\xi}{l} g. \tag{107}$$

Если величина $\xi g(v)$ мала по сравнению с f_0 (v), то вторым членом в левой части можно пренебречь; откуда, пользуясь равенством

$$\frac{\partial f_0}{\partial\xi} = \frac{df_0}{dv}\frac{\partial v}{\partial\xi} = \frac{\xi}{v}\frac{df_0}{dv},$$

приходим, наконец, к формуле

$$\xi g\ (v) = \frac{\xi l}{v^2}\frac{eE}{m}\frac{df_0}{dv}. \tag{108}$$

Такова та поправка, которая вносится в распределение электронов электрическим полем. Заметим, что в согласии с первоначальным предположением Лоренца, g содержит ξ, η, ζ только в комбинации с v.

Каждый электрон, проходя за данную единицу времени, через любую поверхность, проведенную внутри металла, дает электрический ток силы e. При этом электроны, движущиеся в противоположных направлениях, вызывают противоположные эффекты, так что фактически наблюдаемый ток представляет собой избыток потока электричества, движущегося в одном направлении над потоком, движущимся в другом направлении. Представим себе плоский элемент поверхности da, перпендикулярный полю, т. е. оси x. Будем классифицировать все проходящие через него электроны по значениям ξ. Допустим, что число тех электронов,

ной линии, проходящей через точку R_2, третью точку R_3 на расстоянии $\cos\beta$ от плоскости H. Вычисляя стороны прямоугольного треугольника $R_1R_2R_3$ и применяя к ним теорему Пифагора, получаем формулу (105).

которые за единицу времени проходят через этот элемент и у которых в момент прихождения x-компонента скорости лежит в интервале от ξ до $\xi + d\xi$, равно $H(\xi)\, d\xi,\, da$. Эти электроны расположены в прямой призме с основанием da, и высотой ξ: [1]

$$H(\xi)\, d\xi\, da = \xi\, da\, \xi p \int_{\infty}^{\infty} d\eta \int_{\infty}^{\infty} d\zeta\, (\xi\, \eta\, \zeta). \qquad (109)$$

Так как для электронов, движущихся в противоположных направлениях, ξ имеет разные знаки, то интеграл написанного выражения по всем значениям ξ, будучи умножен на C, дает полную силу тока через площадку da. Очевидно, что если f изотропно, то этот же интеграл равен нулю, т. е. через da проходят огромные количества электричества в обоих направлениях, взаимно компенсирующие друг друга. Эта компенсация прекращается только тогда, когда в функции распределения появляется не-изотропный возмущающий член. Пользуясь выражением Лоренца, мы получаем для силы тока I через единичную площадку, перпендикулярную полю, выражение:

$$I = e \int H(\xi)\, d\xi = e \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\xi\, d\eta\, d\zeta\, \xi\, g(v). \qquad (110)$$

Подставляя для $g(v)$ формулу (108), преобразуя интеграл к полярным координатам с полярной осью по Ox и интегрируя по углам, имеем:

$$I = \frac{Ce^2 E}{m} \frac{4\pi}{3} \int_0^{\infty} v^2 \frac{df_0}{dv}\, dv. \qquad (111)$$

Окончательная интеграция проводится легко, если подставить для f_0 функцию Максвелла и менее легко, если воспользоваться функцией Ферми. Интегрируя по частям и заме-

[1] Это было бы совершенно очевидным, если бы все электроны двигались параллельно оси x и не испытывали столкновений. Те электроны, которые обладают компонентами скорости по y и z, выходят из призмы, а те электроны, которые испытывают столкновения, выходят из интервала $d\xi$; но каждый потерянный таким образом электрон компенсируется электроном, приходящим извне.

чая, что v исчезает при нижнем, а f_0 при верхнем пределе, можно записать формулу (111) в таком виде:

$$I = -\frac{8\pi l e^2 E}{3m} \int_0^\infty f_0 v dv. \tag{112}$$

Частное от деления последнего интеграла на число электронов в единице объема h есть не что иное как среднее значение обратной величины скорости электрона в отсутствии поля $\overline{v^{-1}}$, но помноженное на $\frac{1}{4\pi}$. Обозначая это среднее значение через v^{-1}, мы получаем для электропроводности следующую формулу

$$\sigma = \frac{I}{E} = \frac{2}{3} \frac{le^2 n}{m} v^{-1}, \tag{113}$$

которая в основном совпадает с ранее выведенной формулой (91).[1] Значение величины $\overline{v^{-1}}$ дается формулами (72 b) и (72 a). Полагая в последней $G = 2$, окончательно получаем

$$\sigma = \frac{4}{3} \frac{e^2 ln}{(2\pi mkT)^{1/2}} \text{ (по старой статистике)}, \tag{114 a}$$

$$\sigma = \frac{8\pi}{3} \frac{e^2 l}{h} \left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3} \text{ (по новой статистике)}. \tag{114 в}$$

Как показал Зоммерфельд, все рассуждения, приведшие к выводу формулы (108), остаются в силе и в том случае, когда l является функцией v. Тогда в равенстве (111) l остается под знаком интеграла и сам интеграл делается равным величине

$$\frac{n}{4\pi} v^{-2} \frac{d(lv^2)}{dv}.$$

Такое обобщение иногда бывает полезным.

Однородный металл при градиенте температуры; теплопроводность.

Перейдем теперь к отысканию такой функции g, чтобы распределение $(f_0 + \xi g)$ оставалось устойчивым при наличии

[1] Напомним еще раз, что $\overline{v^{-1}} \neq v^{-1}$.

в металле постоянного градиента температуры, направленного вдоль Ox. Найдя эту функцию, мы сможем вычислить интеграл:

$$W = \frac{1}{2m} \int\int\int d\xi\, d\eta\, d\zeta\, g(v)\, v^2 \xi^2, \tag{125}$$

который совершенно аналогичен интегралу (110), с той только разницей, что в нем 1) g имеет другой вид; 2) на месте заряда e стоит кинетическая энергия $\frac{1}{2} mv^2$. Этот интеграл равен, очевидно, полному потоку кинетической энергии, переносимой электронами через единичную поверхность, перпендикулярную направлению градиента температуры, т. е. представляет собой ту долю общего потока тепла, которая переносится электронами. В стандартную функцию распределения f_0 входит и температура T и координата x. Однако, изотропное распределение, меняющееся от точки к точке, в наших условиях не может быть устойчивым, так как при нем градиент температуры быстро выровнялся бы. Иначе говоря, устойчивое растределение должно быть не изотропным. Для того чтобы найти его, нужно, как и в предыдущем случае, получить условие равновесия между частицами, входящими и выходящими в каждую ячейку фазового пространства под влиянием 1) столкновений, 2) градиента температуры. Данный случай осложняется тем, что в нем приходится иметь дело не с пространством скоростей, а со всем фазовым пространством, т. е. рассматривать перемещение электронов по шестимерным ячейкам $d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dx\, dy\, dz$, а не по трехмерным $d\xi\, d\eta\, d\zeta$. Рассмотрим какую-нибудь из таких ячеек $d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dx\, dy\, dz = ds$, содержащую $f\ (x, y, z, \xi, \eta, \zeta)\, ds$ электронов. Первые 3 фактора в ds показывают, в каких пределах лежат скорости этих электронов; вторые 3 фактора в каких пределах лежат их координаты. Назовем те значения скоростей и координат, которые соответствуют ячейке ds, „дозволенными“. Электроны, обладающие дозволенными координатами, благодаря столкновениям, непрерывно входят и выходят в дозволенную область скоростей. Чистый

выигрыш, получаемый при этом ячейкой ds, дается, как и раньше, выражением (106). С другой стороны, электроны, обладающие дозволенными скоростями, непрерывно входят в дозволенную область координат $dx\,dy\,dz$ — со стороны меньших или больших x-ов, в зависимости от того, имеем ли мы дело с положительным или отрицательным ξ. Совершенно тем же методом, каким мы получили формулу (93), легко показать, что вызываемая этим чистая потеря электронов равна $\xi \frac{df}{dx}$. Условие равновесия гласит

$$\xi \frac{df}{dx} = b - a = \frac{\xi v}{e} g(v). \tag{116}$$

Полагая здесь $f = f_0$ (в силу малости аддитивного члена ξg), мы получим все необходимое для определения функции g, а с ней и выражения W (при заданном виде стандарной функции f_0).

В этом пункте мы наталкиваемся, однако, на одно затруднение. Если подставить вычисленное таким образом g в выражение (110) для плотности электрического тока J, то окажется, что это выражение не равно нулю. Иначе говоря, из формулы (116) вытекает тот вывод, что всякий переход тепла из одной части металла в другую сопровождается соответствующим переходом электричества. Но такой вывод находится в явном противоречии с опытом Для того чтобы избежать его, остается предположить, что всякий раз, когда в металле появляется градиент температуры, в нем возникает внутреннее электрическое поле, уничтожающее тот электрический ток, который возникает при передаче тепла. Градиент температуры обусловливает появление градиента потенциала; и функция распределения должна быть устойчивой по отношению к обоим этим градиентам. По отношению к ячейке ds это означает, что чистый выигрыш $b - a$ должен уравновешиваться суммой чистых потерь в координатном пространстве $\left(\xi \frac{df}{dx}\right)$ и в пространстве скоростей $\left(\alpha \frac{\partial f}{\partial \xi}\right)$. Отсюда, обозначая наше гипотетическое электрическое поле через E, а придаваемое им каждому

электрону ускорение через $\alpha\left(=\frac{eE}{m}\right)$, мы получаем два уравнения:

$$\alpha\frac{\partial f}{\partial \xi}+\xi\frac{\partial l}{\partial k}=b-a=\frac{\xi v}{l}\,g \tag{117}$$

и

$$\frac{I}{e}=\int\int\int d\xi\,d\eta\,d\zeta\,\xi^2\,g=0 \tag{118}$$

для определения величин E и g.

Лоренц разрешил эти уравнения исходя из распределения Максвелла-Больцмана, и получил:

$$W=\frac{8}{3}\frac{nlk^2T}{(2\pi mkT)^{1/2}}\cdot\frac{dT}{dx};\qquad \alpha=\frac{1}{2}\frac{k}{m}\frac{dT}{dx}. \tag{119}$$

Зоммерфельд же пользовался функцией Ферми и получил для вырожденного случая: [1]

$$W=\frac{8\pi^3}{g}\frac{lk^2T}{h}\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}}\frac{dT}{dx}. \tag{120}$$

Коэффициент при $\frac{dT}{dx}$ в этих выражениях называется, обычно, коэффициентом теплопроводности и обозначается через $\varkappa$. Заметим, что в $\varkappa$ как и в σ входят константы n и l. Отношение же $\frac{\varkappa}{\sigma}$ не зависит от этих констант.

Соотношение Видемана-Франца

Для величины $\frac{\varkappa}{\sigma}$ старая и новая статистика дают почти одинаковые значения, разнящиеся лишь числовым фактором. Оба эти значения зависят только от T и от универсальных констант k и e:

$$\frac{\varkappa}{\sigma}=2\left(\frac{k}{e}\right)^2T\,(=4{,}2\cdot10^{-11},\ \text{при}\ T=291^\circ K) \tag{121}$$

---

[1] При выводе формулы (120) приходится пользоваться вторым приближением для функции распределения Ферми (уравнение 107 a), так как первое приближение (уравнение 107 b) дает просто $w=0$.

по старой статистике, и

$$\frac{\varkappa}{\sigma} = \frac{1}{3}\pi^2\left(\frac{k}{e}\right)^2 T (= 7{,}1\cdot 10^{-11}, \text{ при } T = 291^\circ K) \qquad (122)$$

по новой статистике.

Это „соотношение Видемана-Франца“ служит большой поддержкой для сторонников теории электронного газа. Все остальные формулы этой теории содержат константы n и l (или хотя бы одну из них) и потому не могут служить решающей проверкой теории, — поскольку, пользуясь относительным произволом в выборе n и l, можно в каждом отдельном случае добиться согласия с опытом. Правда, пока мы оставались на почве классической статистики, толкование одного опыта приходило в противоречие с толкованием другого, так что в общем результат получался неблагополучный для нашей теории, но нельзя было указать, в каком именно пункте ее предсказания наверняка были ошибочны. Если же оказалось бы, что наблюдаемые значения $\frac{\varkappa}{\sigma}$ на много отличаются от величины $2\left(\frac{k}{e}\right)^2 T$, то теория электронного газа получила бы смертельный удар. Но как раз в том пункте, где расхождение было бы роковым, мы получаем совпадение — не совершенное, но слишком хорошее для того, чтобы быть случайным. Для большинства металлов отношение $\frac{\varkappa}{\sigma}$ при комнатной температуре близко к 6 или $7\cdot 10^{-11}$. Это обстоятельство больше чем какое-либо другое поддерживает уверенность в справедливости основных положений электронной теории металлов.

Среднее значение величины $\frac{\varkappa}{\sigma}$ при $291^\circ K$ для двенадцати металлов (Al, Cu, Ag, Au, Ni, Zn, Cd, Pb, Sn, Pt, Pd и Te) равно $7{,}11\cdot 10^{-11}$. Как видим, совпадение с новой статистикой получается более чем хорошее. Возможно, что отчасти оно объясняется случайностью, вкравшейся при вычислении среднего. Трудно сказать, можно ли причислить это совпадение к числу свидетельств, говорящих в пользу новой статистики. Напомним, что Друде, исходя из самого грубого представления о том, что все электроны движутся

с одинаковой скоростью[1] пришел к значению $\frac{\varkappa}{\sigma} = 6{,}3 \cdot 10^{-11}$. Замечательно, что длинные вычисления Лоренца только ухудшили то совпадение, которое Друде получил наивно простым путем.

Согласно обеим статистикам $\frac{\varkappa}{\sigma}$ должно быть пропорционально T. В довольно широкой области температур опыт подтверждает этот вывод теории. Расхождения появляются лишь при очень низких температурах. Для объяснения их можно предположить, что в передаче электричества принимают участие не свободные электроны, но и электроны, непосредственно переходящие от атома к атому, или что в передаче тепла участвуют также упругие колебании атомов металла. В самом деле, поскольку изоляторы, в которых свободные электроны отсутствуют, способны каким-то образом передавать тепло, постольку ясно, что таким же образом может происходить передача тепла и в металлах, и следовательно наблюдаемые значения $\varkappa$ и $\frac{\varkappa}{\sigma}$ могут превышать значения, вычисленные на основании теории электронного газа.

Внутренние потенциалы

Как мы только-что видели, в том металле, где происходит передача тепла и отсутствует электрический ток, приходится вводить гипотетическое внутреннее электрическое поле. Можно показать, что такое же поле должно существовать и в том случае, когда отсутствует ток, но число электронов в единицу объема меняется от точки к точке. В самом деле, при отсутствии поля электроны, очевидно, должны были бы диффундировать из областей высшей плотности в

---

[1] Друде вычислял отношение $\frac{k}{e}$, не зная ни k, ни e в отдельности. Он пользовался тем, что это отношение равно $\frac{N_0 k}{N_0 e}$ (N_0 — число молекул в грамм-молекуле, так называемое число Лошмидта), где $N_0 k$ газовая постоянная R, а $N_0 e$ — Фарадеева константа электрона.

области низшей плотности. Формулы (117) и (118) дают нам возможность вычислить силу этого поля.

Возвращаясь к этим уравнениям, введем в пространстве скоростей полярную систему координат v, θ, φ; тогда будем иметь $\xi = v\cos\theta$. Умножим обе части уравнения (117) на $\cos\theta$, так, чтобы правая часть его была пропорциональна $\xi^2 g$. Интегрируя получающееся равенство по всему пространству скоростей, мы получаем:

$$\alpha\int d\tau\,\frac{\partial f_0}{\partial\xi}\cos\theta + \int d\tau\xi\,\frac{\partial f_0}{\partial x}\cos\theta = 0, \tag{123}$$

так как интеграл в правой части, в силу формулы (118), равен нулю.

Производя обычные преобразования, имеем:

$$\alpha\int d\tau\,\frac{\partial f_0}{\partial v}\cos^2\theta + \frac{\partial}{\partial x}\int d\tau\cdot f_0\,v\cos^2\theta = 0. \tag{124}$$

Интеграция по углам дает

$$\frac{4\pi}{3}\alpha\int\frac{\partial f_0}{\partial v}v^2\,dv + \frac{4\pi}{3}\frac{\partial}{\partial x}\int f_0 v^3\,dv = 0. \tag{125}$$

Наконец, интегрируя первый член по частям и пользуясь тем, что при любой статистике f_0 исчезает на одном, а v — на другом пределе интеграции, получаем:

$$-\frac{2}{3}\alpha\int 4\pi f_0 v^{-1}\cdot v^2 dv + \frac{1}{3}\frac{\partial}{\partial x}\int 4\pi f_0 v\cdot v^2\,dv = 0. \tag{126}$$

Интегралы, стоящие в левой части этой формулы, пропорциональны, очевидно, средним значениям функций v^{-1} и v, взятым по всем электронам ячейки $dx\,dy\,dz$ координатного пространства. Точнее говоря, они равны соответственно средней обратной скорости и средней скорости, помноженной на число электронов в рассматриваемой ячейке $n\,dx\,dy\,dz$. Следовательно, формулу (126), сокращая на фактор $\frac{1}{3}\cdot dx\,dy\,dz$, можно переписать так:

$$-2n\overline{v^{-1}} + \frac{d(nv)}{dx} = 0. \tag{127}$$

Этому уравнению должно удовлетворять ускорение α — вернее ускоряющее поле $E = \frac{m\alpha}{e}$ — для того, чтобы, несмотря

на присутствие градиента $\frac{d(nv)}{dx}$, сила электрического тока была равна нулю. Существование гипотетического поля E обусловливается именно этим градиентом, частным случаем которого являются градиенты температуры концентрации.

В случае классической статистики, дальнейшие вычисления чрезвычайно просты, так как $\bar{v}$ зависит только от температуры, а n может меняться совершенно произвольно. До сих пор мы принимали, что n постоянно, а T меняется вдоль от x-ов, так что

$$\frac{d(nv)}{dx} = n\frac{dv}{dx} = n\frac{dv}{dT}\cdot\frac{dT}{dx}. \tag{128}$$

Пользуясь этой формулой, читатель может проверить справедливость выражений для α и W, данных в уравнении (119). Теперь же нас интересует тот случай, когда T и v постоянны, а n меняется вдоль от x-ов. В этом случае:

$$\frac{\partial(nv)}{\partial x} = v\frac{\partial n}{\partial x}. \tag{129}$$

Подставляя это в формулу (127), вспоминая, что для Максвелловского распределения

$$v = \frac{2kT}{m}\overline{v^{-1}} \tag{130}$$

и сокращая, наконец, обе части получающегося равенства на v, мы имеем

$$\alpha n = \frac{eE}{m}n = \frac{kT}{m}\frac{\partial n}{\partial x}. \tag{131}$$

Уравнение (131) и определяет искомое электрическое поле. Интегрируя, можно придать ему следующий более обычный вид

$$n = n_0 e^{\frac{eE}{kT}(x - x_0)} = n_0 e^{-\frac{V - V_0}{kT}}. \tag{132}$$

Это есть знаменитое уравнение Больцмана, согласно которому вариации плотности в любом собрании частиц, температура которого одинакова во всех точках, всегда сопровождаются присутствием силового поля, мешающего передвижению этих частиц — и обратно. Точнее говоря, если в

двух точках P и O концентрация частиц равна соответственно n и n_0, то — согласно Больцману — в собрании должно присутствовать такое силовое поле, чтобы при перемещении частицы из O в P ее потенциальная энергия увеличилась на $-kT\lg\frac{n}{n_0}$. С другой стороны, если рассматриваемые частицы суть электроны и если мы имеем электрическое поле, выводящееся из потенциала, значения которого в P и O равны, соответственно, V и V_0, то это изменение потенциальной энергии дается выражением $e(v-v_0)$.

Уравнение Больцмана настолько глубоко вкоренилось в современную физику, что всякая замена его каким-нибудь другим уравнением представляется чем-то весьма весьма странным и нежелательным. Тем не менее, легко видеть, что, подставляя в уравнение (127) распределение Ферми для абсолютного нуля, мы придем к уравнению, отличному от больцмановского. Действительно, так как согласно новой статистике $\bar{v}$ зависит от n — т. е. средняя скорость электронов зависит от их концентрации — второй член в уравнении (127) уже не пропорционален $\frac{\partial n}{\partial x}$. Формулы (72а) дают

$$nv=\frac{3}{4}nv_m=\frac{3hn}{4m}\left(\frac{3n}{4\pi G}\right)^{\frac{2}{3}};\quad \overline{v^{-1}}=\frac{3}{2v_m}. \tag{133}$$

Подставляя эти значения в (127), получаем:

$$\frac{eE}{m}=\alpha=\frac{h^2}{3m^2}\left(\frac{3}{4\pi G}\right)^{\frac{2}{3}}n^{-\frac{1}{3}}\frac{\partial n}{\partial x}, \tag{134}$$

откуда, после интеграции, следует:

$$-E(x-x_0)=+(V-V_0)=\frac{h^2}{2ml}\left[\left(\frac{3n}{4\pi G}\right)^{\frac{2}{3}}-\left(\frac{3n_0}{4\pi G}\right)^{\frac{2}{3}}\right]. \tag{135}$$

Эта формула заменяет в новой статистике уравнение Больцмана.

Пользуясь равенством (71), уравнение (135) можно переписать так:

$$e(V_1-V_0)=(W_i)_1-(W_i)_0. \tag{136}$$

Таким образом, для того, чтобы между двумя экземплярами электронного газа, подчиняющимися статистике Ферми — температура которых равна абсолютному нулю, а максимальная кинетическая энергия электронов равна, соответственно, W_{i1} и W_{i0} — существовало устойчивое равновесие, необходимо присутствие такой разности потенциалов, чтобы кинетическая энергия быстрейшего электрона первой группы, перескочившего во вторую группу, была равна кинетической энергии быстрейшего электрона второй группы. Выраженное в таком виде утверждение легко запоминается и кажется даже почти самоочевидным.

Рассмотрим теперь два различных металла, находящихся в соприкосновении друг с другом. Для того, чтобы избежать прерывности, можно представить себе, что эти металлы спаяны друг с другом при помощи сплава, в котором оба металла смешаны в определенной пропорции, непрерывно меняющейся от 0 до 100%. Плотность электронов в каждом из наших металлов различна, поскольку число электронов в единице объема равно числу атомов, которое меняется при переходе от одного металла к другому. Если предположить, что сам процесс спайки не влияет на величину концентрации электронов в точках, достаточно отдаленных от места спайки, то отсюда следует, что между нашими металлами должна существовать определенная разность потенциалов, величина которой дается формулой (132) или (135), в зависимости от того, будем ли мы пользоваться старой или новой статистикой. Например, в рассмотренном Зоммерфельдом примере калия и серебра эта разность достигает 4,2 вольт,[1] причем отрицательным полюсом служит калий (при вычислении, согласно вышесказанному, предполагается, что концентрация электронов равна концентрации атомов). Классическая же формула дает значительно более низкую цифру — около 0,04 вольт. Расхождение между обеими теориями бросается в глаза. Обе статистики объясняют существование „внутренней раз-

[1] Сам Зоммерфельд, полагая $G=1$, получил значение, равное 5,7 вольт; значение же в 4,2 вольт соответствует $G=2$.

ности потенциалов" различной концентрации электронов, но величина этой разности при данной концентрации в обоих теориях различна, причем во всех практических случаях новая статистика дает значительно большие значения, чем старая.

Хотя непосредственное измерение электрического потенциала внутри металла невозможно, существуют такие явления, которые показывают, что между двумя соприкасающимися металлами, а также между двумя частями одного металла, поддерживаемыми при различных температурах, действительно имеется разность потенциалов.

Эти явления носят название термоэлектрических. К числу их относятся эффекты Пельтье и Томсона, возникновение термо-электродвижущей силы и т. д. Существование „внутреннего градиента потенциала" проявляется здесь в том факте, что выделение тепла, вызываемое прохождением тока, не подчиняется более закону Джоуля. Для того, чтобы получить теорию термоэлектрических явлений, нужно, очевидно, рассмотреть проблему передачи тепла электронным газом, функция распределения которого, помимо возмущающегося действия электрического поля, подвергается еще возмущающему действию одного из двух других факторов — градиента температуры или переменной концентрации, которые мы до сих пор рассматривали отдельно. Эта проблема будет разобрана в следующем разделе.

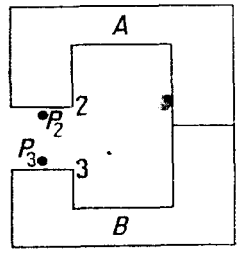

Рис. 2.

В заключение я хочу, во избежание недоразумений, отметить, что та „внутренняя" разность потенциалов, выражение для которой только что выведено, не имеет ничего общего с так называемой „контактной" разностью потенциалов между двумя металлами. Для того, чтобы определить, чему равна эта последняя, рассмотрим устройство, показанное на рис. 2, где A и B — два металла, соприкасающиеся друг с другом по поверхности 1 и оканчивающиеся на пограничных поверхностях 2 и 3. Рассмотрим какой-

нибудь электрон в металле A и сравним ту разность потенциалов, которую ему приходится преодолевать для того, чтобы попасть в точку P_2, прилегающую непосредственно к поверхности 2, с той разностью потенциалов, которую он должен преодолеть для того, чтобы пройти через металл B и попасть в точку P_3, непосредственно прилегающую к поверхности 3. Вспоминая те обозначения, которыми мы пользовались в главе о термоэлектронных токах, легко видеть, что разность потенциалов между P_2 и P_3 дается выражением:

$$(W_{aA} - W_{aB}) - (W_{iA} - W_{iB}) = b_A - b_B. \qquad (137)$$

Это и есть контактная разность потенциалов. Мы видим, что согласно новой статистике она (при температуре абсолютного нуля) равна разности значений Ричардсоновской константы b, обычно рассматриваемой как функция работы. Согласно же старой статистике, она отличается от $l_A - b_B$ на величину, равную внутренней разности потенциалов между нашими металлами на поверхности соприкосновения 1. Возможно, что удастся установить, какой из этих выводов больше отвечает опытным данным.

Теория термоэлектрических явлений

Перейдем теперь к определению количества тепла, выделяющегося в металле, через который проходит электрический ток и в котором помимо того присутствует внутренний градиент потенциала, обусловливаемый или температурным градиентом или градиентом концентрации, или обоим вместе. Эти вычисления приводят к формулам, которые могут быть проверены на опыте и тем самым дают новую проверку для основных положений статистики Ферми.

Количество тепла, выделяющееся в единицу времени в единице объема проводника при одновременном прохождении вдоль оси x-ов потока электричества плотности I и потока тепла плотности W, равно $IE - \frac{\partial w}{\partial x}$. Здесь E есть полная сила электрического поля, т. е., вообще говоря, сумма внешнего и гипотетического внутреннего поля. Обо-

значая соответствующее ускорение через α, а количество тепла, выделяющееся в единице объема, через r, мы имеем

$$-r = \frac{m\alpha}{e} I - \frac{\partial W}{\partial x}. \tag{138}$$

Плотность потока тепла дается формулой (115), которую мы здесь переписываем:

$$W = \frac{1}{2} m \int v^4 \cos^2 \theta g d\tau, \tag{139}$$

где функция g попрежнему представляет собой не изотропный возмущающий член в функции распределения. Эта функция и ускорение α определяются двумя уравнениями:

$$\alpha \frac{\partial f_0}{\partial \xi} + \xi \frac{\partial f_0}{\partial \alpha} = \frac{v\xi}{l} g = \frac{v^2 \cos \theta}{l} g \tag{140}$$

$$\frac{I}{e} = \int \xi^2 g \, d\tau = \int v^2 \cos^2 \theta \, g \, d\tau, \tag{141}$$

которые совпадают с уравнениями (117) и (118), с той только разницей, что электрический ток I не полагается более равным нулю.

Умножим обе части уравнения (140) на $\frac{1}{2} mv^2 \cos \theta$ и проинтегрируем по всему пространству скоростей. Тогда интеграл в правой части будет равен $\frac{W}{F}$; раскрывая же интегралы в левой части, мы найдем:

$$W = \frac{1}{6} ml \left(-4\alpha nv + \frac{\partial (nv^3)}{\partial x} \right). \tag{142}$$

Умножим, далее, части уравнения (140) на $\cos \theta$ и снова интегрируем по всему пространству скоростей. В этом случае мы в правой части получим $\frac{I}{le}$ и придем к формуле, являющейся обобщением формулы (127):

$$-2\alpha nv^{-1} + \frac{\partial (nv)}{\partial x} = \frac{3I}{el}. \tag{143}$$

Пользуясь этими уравнениями, можно с помощью равенства (138) выразить r через среднюю длину свободного пробега, универсальные константы и средние значения различных степеней v. Выбирая за f_0 функцию Максвелл-Больцмана,

вычисляя выражения α и $\frac{\partial W}{\partial x}$ и вспоминая формулы для σ (уравнение 114а) и $\varkappa$ (уравнение 119), получаем:

$$I\frac{m\alpha}{e} = I\,\frac{1}{2}\,\frac{k}{e}\,\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{J^2}{\sigma};\quad \frac{\partial W}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\varkappa\,\frac{\partial T}{\partial x}\right) + 2\,I\,\frac{K}{e}\,\frac{\partial T}{\partial x}. \qquad (144)$$

Отсюда следует, что количество тепла, выделяющееся в единицу времени на единицу объема, есть

$$r = \frac{I^2}{\sigma} + \frac{\partial}{\partial x}\left(\varkappa\,\frac{\partial T}{\partial x}\right) + \frac{3}{2}\,\frac{k}{e}\,\frac{\partial T}{\partial x}\,I. \qquad (145)$$

Первый член этого выражения представляет собой, очевидно, Джоулово тепло; второй член не связан непосредственно с электрическим током и вообще не зависит от того агента, которым обусловливается появление потока тепла. Нас интересует, поэтому, только третий член. Этот член пропорционален первой степени J и потому при одном направлении тока выражает абсорбцию, при другом — эмиссию тепла. Первый случай, очевидно, имеет место тогда, когда электроны движутся от более низких температур к более высоким. При этом движении электроны приобретают такую энергию, которая как раз достаточна для того, чтобы повысить их температуру до температуры той области, в которую они входят. Таким образом, коэффициент $\frac{3}{2}\,\frac{k}{e}\,I$ представляет собой как бы удельную теплоту электронного газа, которая равна удельной теплоте любого другого одноатомного газа с тем же числом частиц.

Если же вместо распределения Максвелла взять распределение Ферми и подставить в (142) и (143) значения $\bar{v}$, $\overline{v^1}$ и $\overline{v^3}$ для абсолютного нуля, то окажется, что в правой части уравнения (138) члены с первой степенью I взаимно сократятся. Этого и можно было ожидать, так как по предыдущему сумма этих членов представляет собой удельную теплоту электронного газа, которая для распределения Ферми при абсолютном нуле равна нулю. Переходя же ко второму приближению, Зоммерфельд показал, что коэффициент при I в выражении для r действительно про-

порционален удельной теплоте электронного газа (а следовательно температуре T) и дается формулой:

$$\frac{2\pi^2}{3}\frac{mk^2}{eh^2}\left(\frac{2\pi G}{3n}\right)^{\frac{2}{3}} T. \tag{146}$$

Опыт показывает, что при прохождении тока через неравномерно нагретую однородную проволоку действительно имеет место выделение тепла, в выражение скорости которого входит член пропорциональный току, меняющий знак при изменении направления тока. Это „тепло Томсона" (и связанная с ним удельная теплота электронного газа) всегда оказывалось меньше, чем то значение, которое давала для него классическая статистика в том предположении, что число свободных электронов равно числу атомов.

Новая же статистика в этом предположении дает как для тепла Томсона, так и для удельной теплоты значительно меньшие значения, составляющие примерно 1% классических значений (при комнатной температуре) и совпадающие (по крайней мере по порядку величины) с опытными данными. Далее, опыт дает некоторые указания на то, что в довольно широкой области температур тепло Томсона действительно пропорционально T.

Рассмотрим, наконец, тепло Пельтье — т. е. тот член пропорциональный току и меняющий свой знак с изменением направления тока, который наблюдается при прохождении электричества через место спая (или поверхность соприкосновения) двух металлов. Очевидно, это тепло есть не что иное, как член с первой степенью I в выражении $I\frac{m\alpha}{e}$, которое, при $\frac{dT}{dx}=0$, равно r с подстановкой для α значения (143) в том предположении, что n изменяется от значения, соответствующего одному металлу, до значения, соответствующего другому металлу. Пользуясь классической статистикой и обозначая концентрацию электронов в 1-м и во 2-м металле соответственно через n и n_1, мы получаем для этого члена выражение

$$\frac{kT}{e}\lg\frac{n}{n_0}\,I. \tag{147}$$

Значение его при $J=1$ есть, очевидно, внутренняя разность

потенциалов между нашими металлами. Пользуясь же новой статистикой, мы для абсолютного нуля получаем нуль, а во втором приближении — выражение.

$$\frac{2\pi^2}{3}\frac{m(kT)^2}{eh^2}\left[\left(\frac{4\pi G}{3n}\right)^{\frac{2}{3}}-\left(\frac{4\pi G}{3n^0}\right)^{\frac{2}{3}}\right]. \tag{148}$$

Полагая $I=1$, мы получаем значение, значительно меньшее, чем внутренняя разность потенциалов между металлами — значение порядка долей милливольта. Таков же, примерно, порядок величины действительно наблюдаемого тепла Пельтье. Любопытно, что этот факт сам по себе одинаково хорошо согласуется с обеими статистиками. Согласно классической статистике, внутренняя разность потенциалов между двумя металлами, вообще говоря, мала и совпадает по величине с теплом Пельтье при единичном токе. Согласно же статистике Ферми, внутренняя разность потенциалов, вообще говоря, велика, но тепло Пельтье составляет лишь ее небольшую долю.

Добавление

В настоящей статье опущен целый ряд вопросов, представляющих несомненный интерес, сведения о которых читатель найдет в прилагаемой библиографии. К ним в частности принадлежат:

Зоммерфельдовская теория Холл-эффекта.

Хоустеновское обобщение Зоммерфельдовской теории внутренней разности потенциалов, содержащее, между прочим, теорию тепла Пельтье для того случая, когда ток проходит между двумя различно ориентированными кристаллами одного и того же вещества;

применение методов новой квантовой механики к проблеме взаимодействия между атомами и свободными электронами, предложенное Блохом;

определение расположения внутриатомных электронов статистическими методами, проделанное Ферми;

работа Фюрта о флюктуациях в новой статистике.

Кроме того, в библиографии дается указание на ряд других интересных проблем.

ЛИТЕРАТУРА.

J. M. Adams. Значение W_a для серебра. Z. Physik. *52*, p. 882 (1929). W. Anderson. Z. Physik. *50*, p. 874 — 877 (1928). Астрофизические применения. H. M. Barlow. Phil. Mag. (7) *7*, pp. 458 — 470 (1929). Критика электронной теории металлов. R. S. Bartlett. Proc. Roy. Soc. A*121*, pp. 456 — 464 (1928). Термоионный и холодный разряд. E. S. Bieler. Journ. Frankin Inst. *206*, pp. 65 — 82 (1928). Общие соображения относительно статистики электронного газа. H. F. Biggs. Nature, *121*, pp. 503 — 506 (1928). Реферат общих работ. F. Bloch, Z. Physik. *52*, pp. 555 — 559 (1928). Квантовая механика электронов в кристаллических решетках. F. Bloch. Восприимчивость и изменение сопротивления в магнитном поле. Z. Physik. *53*, pp. 216 — 227 (1929). Bose. Z. Physik *26*, pp. 178 — 181 (1924). Первая статья о статистике Бозе. Z. Brillouin. C. R. *184*, pp. 589 — 591 (1927). P. A. M. Dirac. Proc. Roy. Soc. A*112*, pp. 661 — 677 (1926). J. W. M. Du Mond. Proc. Nat. Acad. Sc. *14*, pp. 875 — 878 (1928) Phys. Rev. (2) *33*, pp. 643 — 658 (1929). Рассеяние рентгеновых лучей свободными электронами C. Eckart. Z. Physik *47*. pp. 38 — 42 (1928). Контактные разности потенциалов. A. Einstein, Berliner Sitzungsberichte, 1927, pp. 261 — 267; 1925, pp. 3 — 17. Применения статистик Бозе с изменениями для материального газа. E. Fermi. Z. Physik. *36*, pp. 902 — 912 (1926). Статистика Ферми. E. Fermi. Z. Physik. *48*, pp. 73 — 79 (1928). Применение статистики к электронам внутри атома. E. Fermi, Z. Physik. *49*, pp. 550 — 554 (1928). Статистическая оценка *S*-уровней. E. Fermi, Quantentheorie und Chemie (Hirzel. 1928), pp. 95—111. Применение статистик к атомным проблемам. V. Fock. Z. Physik. *49*, pp. 339 — 357 (1928). Статистическое уравнение Дирака, R. H. Fowler. Proc. Roy. Soc. A*117*, pp. 549 — 552 (1928). Термоионы. R. H. Fowler. Z. Nordheim. Proc. Roy. Soc. A*119*, pp. 173 — 181 (1928). R. H. Fowler. Proc. Roy. Soc. A*120*, pp. 229 — 232 (1928). Фотоэффект. R. H. Fowler. Proc. Roy. Soc. A*122*, pp. 36—49 (1929). Термоионная константа A.—R. H. Fowler. Monthly Notices Royal Astron. Soc. *87*, pp. 114—122 (1926). Астрофизические применения. J. Frenkel. Z. Physik. *49*, pp. 31 — 45 (1928). Теория магнитных и электрических свойств металлов при абсолютном нуле. J. Frenkel, N. Mirolubow. Z. Physik. *49*, pp. 885—893 (1928). Теория металлической электропроводности на основе волновой механики. J. Frenkel. Z. Physik. *50*, pp. 234 — 248 (1928). Сцепление. R. Fürth. Z. Physik. *48*, pp. 323 — 339 (1928) and *50*, pp. 310 — 318 (1929). Флюктуации в новой статистике. G. E. Gibson, W. Heitler. Z. Physik. *49*, pp. 465 — 472 (1928). Химическая постоянная в новой статистике. E. H. Hall. Proc. Nat. Acad. Sc. *14*, pp. 366 — 380, 802 — 811 (1928). Аргументы против теории электронного газа. W. V. Houston. Z. Physik. *47*, pp. 33 — 37 (1928). Холодный разряд. W. V. Houston. Z. Physik. *48*, pp. 449 — 468 (1928). Проводимость и термоидный эффект. W. V. Houston. Phys. Rev. (2) *33*, pp. 361 — 363 (1929). Холодный разряд. O. Klein.

Z. Physik. *53*, pp. 157 — 165 (1929). Отражение электронов от потенциального барьера на основании динамики Дирака. E. Kretschmann. Z. Physik. *48*, pp. 739 — 744 (1928). Продолжение работы Зоммерфельда. J. E. Lennard-Jones. Proc. Phys. Soc. Lond. *40*, pp. 320 — 537 (1928). Обзор. J. E. Lennard-Jones. H. J. Woods. Proc. Roy. Soc. A*120*, pp. 727 — 735 (1928). Теория электронного газа с видоизменениями для атомов в металлах. A. C. G. Mitchell. L. Physik. *50*, pp. 570 — 576 (1928). Энтропия электронного газа. L. Nordheim. Physik. Zeits. *30*, pp. 177 — 196 (1929). Общий обзор новой теории термоионного испускания, холодного разряда и фотоэффекта. Более ранние работы: Z. Physik. *46*, pp. 833 — 855 (1928); Proc. Roy. Soc. A*121*, pp. 626 — 639 (1928); A*119*, pp. 173 — 181 (1928). L. Nordheim. Proc. Roy. Soc. A*119*, pp. 689—698 (1928). Другой путь вывода закона распределения. L. Nordheim. Naturwiss. *16*, pp. 1042 — 1043 (1928). Электропроводность сплавов. J. R. Oppenheimer. Proc. Nat. Acad. Sc. *14*, pp. 363 — 365 (1928). Холодный разряд. W. Pauli. Z. Physik. *41*, pp. 81—102 (1927). Парамагнетизм. W. Pauli. Probleme der modernen Physik. (Hirzel, 1928) pp. 30 — 45. H-теорема. F. Rasetti. Z. Physik. *49*, 536 — 549 (1928). Статистическая оценка M-уровней. O. K. Rice. Phys. Rev. (2) *31*, pp. 1051 — 1059 (1928.) Электрокапиллярность. O. W. Richardson. Proc. Roy. Soc. A*117*, pp. 719 — 730 (1928). Холодный разряд. L. Rosenfeld. E. E. Witmer Z. Physik. *47*, pp. 517 — 521 (1928). „Газ“ излучения. L. Rosenfeld. E. E. Witmer. Z. Physik. *49*, pp. 534 — 541 (1928). Показатель преломления металлов для электронных волн, величина W_a. R. Ruedy. Phys. Rev. (2) *32*, pp. 974 — 978 (1928). Дисперсия металлов. E. Schroedinger, Phys. Zts. *27*, pp. 95 — 101 (1927). A. Sommerfeld. Z. Physik. *47*, pp. 1 — 32, 43 — 60 (1928). Основная работа о применении статистики Ферми к электронам в металлах. Предварительная заметка. Naturwiss. *15*, pp. 825 — 832 (1927). A. Sommerfeld. Naturwiss. *16*, pp. 374 — 381 (1928). Расширение только-что указанной статьи. A. T. Watermann. Phil. Mag. (7) *6*, pp. 965 — 970 (1928). Зависимость электропроводности от давления. A. T. Watermann. Proc. Roy. Soc. A*121*, pp. 28 — 41 (1928). Холодный разряд. G. Wentzel. Probleme der modernen Physik (Hirzel, (1928), pp. 79 — 87. Фотоэффект.