

ТЕОРИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ *

Л. Нордгейм

ВВЕДЕНИЕ

Феноменологическая теория электричества рассматривает электропроводность как некоторую материальную константу, зависящую определенным образом от состояния вещества (например от температуры). В термодинамике оказывается возможным связать электропроводность с иными феноменологическими константами и установить ряд общих соотношений, описывающих явления электропроводности, теплопроводности и термоэлектричества.

Однако такой теорией, имеющей характер чистого описания, современная физика удовлетвориться не может. В частности, задача атомистики состоит в том, чтобы все многообразие эмпирических констант свести к небольшому числу универсальных постоянных, и в теории атома мы уже имеем вполне удовлетворительное решение этой задачи. В теории электрических явлений первые попытки в этом направлении принадлежат Рике, Друде и Лорентцу.¹ Несмотря, однако, на значительные успехи первых работ, дальнейшее развитие теории оказалось сопряженным с весьма значительными трудностями и в конце концов привело к ряду противоречий. И лишь только в последние годы успешное развитие квантовой теории и статистики позволило дать в общем удовлетворительную картину явлений. Изложению достигнутых результатов и посвящена настоящая статья.

Следует с самого же начала отметить, что окончательная цель здесь еще не достигнута. Теория электрических, магнитных и термических свойств металла должна была бы состоять, строго говоря, в решении более общей проблемы строения кристалла. В настоящее время вряд ли можно сомневаться в том, что нам уже известны основные физические законы, лежащие в основе решения этой общей проблемы. Тем не менее мы находимся лишь в самом начале того пути, который должен привести к полному развитию теории. В настоящее время мы вынуждены еще делать различные гипотезы и предположения, которые следовало бы точнее обосновать в дальнейшем.

* Müller-Pouillet, IV, 4, 11-е изд., перевод. С. Г. Калашникова.

Развитие всей современной физики показало, что электричество имеет атомистическую природу и связано с определенными материальными носителями: электронами, ядрами, ионами. Электрическая проводимость обозначает поэтому перенос носителей электричества. Опыты Толмена показали, что в металлах такими носителями являются электроны. Следовательно, в металле должно быть известное число электронов, которые менее связаны в своем движении, нежели электроны, входящие в состав атомов и молекул. Таким образом мы приходим к представлению об электронах проводимости как об особом рода подвижном газе, который может перетекать под действием внешнего электрического поля и этим обуславливает электропроводность металла. Мы будем называть эти электроны „свободными электронами“. Это понятие должно обозначать вначале только самую высокую степень подвижности.

Вполне свободное движение электронов вызвало бы, очевидно, и бесконечную электропроводность металла, поскольку под действием внешнего поля такие электроны могли бы произвольно ускоряться. Поэтому оказывается еще необходимым допустить, что электроны непрерывно испытывают торможение, например, вследствие соударений, так что накапливаемая электронами кинетическая энергия передается в процессах соударения атомам металла.

§ 1. ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ТЕОРИЯ ДРУДЕ. ТРУДНОСТИ КЛАССИЧЕСКИХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ

Мы приходим, таким образом, к определенной приближенной картине явления электропроводности, которая является исходным пунктом теории Друде. Так как все остальные классические теории являются только обобщением и дополнением теории Друде, мы остановимся на ней несколько более подробно.

Пусть N — число свободных электронов в кубическом сантиметре металла. Эта величина может быть также и функцией состояния вещества, изменяясь, например, с температурой, давлением и т. п. Средняя скорость теплового движения электронов пусть будет v_0 . При наложении внешнего поля F (например в направлении X) электроны получают дополнительную компоненту скорости в направлении поля. Относительно процесса соударения мы сделаем формально наипростейшее предположение, что дополнительный импульс в среднем полностью теряется электроном после конечного пробега l при соударении с атомом металла и переходит в тепловое движение. Средняя скорость электронов в направлении поля определит как перенос электричества, так и перенос кинетической энергии (тепла).

Рассчитаем все эти величины количественно. Ускорение электрона $\ddot{x} = \frac{eF}{m}$, а дополнительная скорость, приобретенная электроном за время t , будет $\Delta v = t \frac{eF}{m}$. Под t следует понимать время, затра-

чиваемое электроном для пробега пути l , равное (если Δv значительно меньше v_0) $t = \frac{l}{v_0}$, и, следовательно:

$$\Delta v = \frac{el}{mv_0} F.$$

Среднее значение дополнительной скорости равно половине максимального и мы получаем:

$$\overline{\Delta v} = \frac{el}{2mv_0} F. \quad (1)$$

Величину тока, вызываемого электронами в направлении поля, мы найдем равной:

$$i_x = \Sigma e \overline{v_x} = \Sigma e (\overline{v_{0x}} + \overline{\Delta v}) = \Sigma e \overline{\Delta v},$$

так как среднее значение компоненты скорости хаотического теплового движения исчезает. Учитывая (1), находим ток, вызываемый полем F :

$$i = \frac{Ne^2 l}{2mv_0} F \quad (2)$$

и электропроводность

$$\kappa = \frac{Ne^2 l}{2mv_0}. \quad (3)$$

Мы получаем закон Ома. Эта формула Друде непосредственно вытекает (с точностью до численного фактора) и из соображений размерности; κ должно быть пропорционально: числу электронов N , ускорению $\frac{e}{mv_0}$ в поле с напряженностью в единицу, заряду электрона и длине свободного пути l .

Вследствие потери энергии электронами при соударениях должно выделяться тепло. Это тепло должно равняться кинетической энергии, передаваемой при столкновениях; для единицы времени оно будет выражаться членом соударений $N \frac{v_0}{l}$, умноженным на кинетическую энергию, соответствующую скорости $\Delta v = 2 \overline{\Delta v}$. Поэтому для количества тепла, выделяемого в каждом кубическом сантиметре металла в единицу времени, получаем:

$$Q = N \frac{v_0}{l} \frac{m}{2} \left(\frac{elF}{mv_0} \right)^2 = \frac{Ne^2 l F^2}{2mv_0} = \frac{i^2}{\kappa}, \quad (4)$$

т. е. закон Джоуля.

До сих пор мы вовсе не касались вопроса о величине скорости хаотического движения электронов в отсутствии поля. Сделаем вероятное допущение, что законы этого движения таковы же, как и для обычного газа. Тогда

$$\frac{1}{2} m v_0^2 = \frac{3}{2} k T. \quad (5)$$

Заметим, что это предположение является во всяком случае необходимым, если мы не желаем выйти из рамок классической статистики. Тогда мы можем описать явление теплопроводности в ме-

талле точно так же, как это делается в случае идеального одноатомного газа. Для коэффициента теплопроводности получаем в этом случае:

$$\lambda = \frac{1}{3} C_v v_0 l = \frac{1}{2} N v_0 l k \quad (6)$$

(так как $C_v = \frac{3}{2} kN$) и, на основании (3), (5) и (6), находим:

$$\frac{\lambda}{\alpha} = \frac{m v_0^2 k}{e^2} = 3 \left(\frac{k}{e} \right)^2 T. \quad (7)$$

Таким образом отношение коэффициентов электропроводности и теплопроводности оказываются простой универсальной функцией температуры, не содержащей вовсе материальных констант металла. Соотношение (7) является выражением закона Видемана—Франца.

Изложенная выше примитивная теория во многих пунктах требует уточнения. Дальнейшие классические теории, в первую очередь теории Лорентца и Бора, имели целью внести эти уточнения более точным подсчетом средних значений и более детальным разбором процессов соударения. Полученные таким путем результаты оказались в основном совпадающими с результатами простой теории, и все различие свелось лишь к появлению несколько иного численного фактора. Так как теория Лорентца войдет как частный случай в дальнейшее изложение, подробнее на развитии классической теории мы останавливаться не будем.

Полученные выше результаты кажутся вначале вполне удовлетворительными. Однако при более подробном разборе все состояние теории оказывается сомнительным. На основании классической теории невозможно сделать однозначные высказывания о тех физических величинах, которые входят в ее формулы; к числу таких величин относятся: число свободных электронов, их средняя скорость и длина свободного пути. Мы приведем здесь лишь важнейшие соображения.

Так как электроны должны участвовать в тепловом движении наравне с атомами, то наличие свободных электронов должно необходимо сказаться на величине теплоемкости металла. Последняя определяется по классическим представлениям только числом степеней свободы и поэтому на свободный электрон, так же как и на газовый атом, в среднем должна приходиться теплоемкость $\frac{3}{2} k$. Теплоемкость металла поэтому должна быть по сравнению с изолятором больше на некоторую величину, определяемую числом свободных электронов. Последнее, однако, не имеет места. Закон Дюлонга и Пти, согласно которому для величины теплоемкости существенны только колебательные степени свободы атомов твердого тела, оправдывается хорошо также и для металлов. Мы должны, следовательно, принять, что число свободных электронов мало по сравнению с числом атомов (порядка 1%). Но тогда окажется необходимым приписать электронам ненормально большой свободный пробег, порядка сотен атомных расстояний, для того, чтобы формула (3) давала правильное значение электропроводно-

сти. Допущение такого пробегга связано в классике с большими трудностями (которые отпадают, как будет видно ниже, в волновой механике).

Однако, даже и сделав такое допущение, мы тем самым не устраним всех затруднений. Имеется целый ряд оснований считать, что число электронов проводимости значительно больше. Так например, трудно понять, каким образом такое малое число электронов сочетается со значительной температурной зависимостью электропроводности. Так как средняя скорость v_0 растет с температурой

как $T^{\frac{1}{2}}$ и в то же время опыт показывает, что в области обычных температур (при низких температурах противоречия лишь увеличиваются) электропроводность убывает как $\frac{1}{T}$, произведение

Nl согласно (3) должно быть пропорционально $T^{-\frac{1}{2}}$. Свободный пробег по всем классическим представлениям (например рассматривающим процесс упругих соударений на атомах как на твердых шарах) должен быть в первом приближении не зависящим от температуры, и, следовательно, мы приходим к заключению, что число электронов проводимости N уменьшается с увеличением температуры. Мы можем думать, что процесс, приводящий к образованию свободных электронов, должен быть схож с диссоциацией или ионизацией. Но всякий такой процесс дал бы всегда сильное нарастание числа электронов с температурой, результат, прямо противоположный данным опыта. Приблизительного постоянства числа электронов N можно было бы ожидать тогда, если бы это число электронов было кратно числу атомов; в этом случае можно было бы ожидать, что дальнейшее срывание электронов потребует значительно большей затраты энергии. Такое представление, приводящее к числу электронов проводимости того же порядка, что и число атомов, следует предпочесть всем другим.*

Можно было бы привести целый ряд других явлений, как например, электро-оптические эффекты, термоэлектрические явления и т. п., которые также приводят к значениям N , e и v , не согласующимся в рамках классической теории друг с другом.

Несмотря на целый ряд весьма остроумных попыток, перспективы создания удовлетворительной теории оставались безнадежными вплоть до последних лет, когда наши представления о механике и статистике электронов подвергались коренной переработке. Заслуга Паули³ и Зоммерфельда⁴ состояла в перенесении новых

* Непосредственное экспериментальное доказательство того, что число электронов проводимости сравнимо с числом атомов, было дано недавно И. Кикоиным и И. Факидовым² при изучении холл-эффекта на расплавленных щелочных металлах. Для расплавленных щелочных металлов можно ожидать наилучшего совпадения с теорией (здесь и классическая и новая теории приводят к почти совпадающим результатам), так как щелочные металлы являются типичными металлами. Кроме того, влияние аномалий разбираемых в части IV настоящей статьи, для них должно быть наименьшим.

представлений в теорию металла. Затем в работах ряда авторов, в первую очередь Хаустона Блоха и Пайерлса.* теория была настолько разработана и углублена, что в настоящее время мы уже имеем вполне удовлетворительную картину большого числа явлений, связанных с электропроводностью металлов.

§ 2. КЛАССИЧЕСКОЕ И КВАНТОМЕХАНИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СИСТЕМЫ

Значение квантовой механики для теории металлов обусловлено двумя обстоятельствами. Во-первых, коренным образом изменяются законы движения электрона по сравнению с классической механикой; во-вторых, изменяется статистика. Под последней мы понимаем образование средних значений для большого числа систем или, соответственно, определение наивероятнейшего состояния такого собрания при заданных внешних параметрах, полной энергии, объема и т. п.). Так как изучение статистики требует лишь весьма ничтожных знаний из области квантовой механики, позволяя в то же время получить много важных результатов, мы положим в основу изложения статистику. Позднее (часть IV) мы рассмотрим и те вопросы, для которых изменение самих законов механики оказывается существенным.

С логической точки зрения, конечно, был бы более целесообразным обратный путь. Однако при выбранном нами способе изложения мы получаем то преимущество, что не связываем себя вначале никакими специальными модельными представлениями и можем сначала подробно рассмотреть те вопросы, которые с ними никак не связаны.

Квантомеханическое изменение законов движения проявляется в статистике в том, что рассматриваются только возможные стационарные состояния с дискретными значениями энергии.** Такой подход не является новым, он берет свое начало от классической теории Бора, и здесь новая квантовая механика не вносит никаких добавочных усложнений. Для статистической методики совершенно безразлично, какие объекты подлежат изучению и, следовательно

* Работа Хаустона⁵ весьма важна исторически, так как в ней впервые было ясно показано, что для электрического сопротивления металла определяющей является расстройка кристаллической решетки тепловыми колебаниями. В деталях, однако, теория не соответствует современному состоянию квантовой механики. Основы современной теории даны были Блохом⁶ и существенно дополнены и развиты Пайерлсом⁷ (см. также статью Нордгейма⁸). Обзорное изложение теории в элементарной форме дано Дарроу⁹ и весьма обстоятельно Бриллюэном.¹⁰ Последние работы являются также введением в квантовую статистику. Специально по квантовой статистике следует указать монографии Фаулера, Улебека и Пайерлса.¹¹

** Здесь нам достаточно будет рассмотреть лишь случай дискретного энергетического спектра, который имеет место только тогда, когда рассматриваемая система ограничена конечным объемом. Это предположение при всех статистических расчетах оказывается неизбежным. Поэтому в разборе трудностей, возникающих для систем с непрерывным энергетическим спектром (аперидические движения), мы здесь входить не будем.

какими переменными мы описываем состояние системы; существенным является лишь то, чтобы эти переменные определяли состояние однозначно. В каждом отдельном случае мы будем указывать, какие параметры выбираются для описания.

В классической теории применяются фазовое пространство канонических координат и импульсов. Состояние системы (в определенный момент времени) определяется заданием элемента объема (ячейки) фазового пространства, в котором должна находиться изображающая точка, причем для точного описания системы оказывается необходимым перейти к разделению фазового пространства на бесконечно малые ячейки.

В старой теории Бора ячейки выбирались совершенно определенной величины и формы, причем с каждой ячейкой сопрягалось строго определенное значение энергии. Такому разделению фазового пространства на ячейки в новой квантовой теории соответствует нумерация шредингеровских волновых функций, причем и здесь заданием номера (квантового числа) определяется и энергия. * Мы можем, следовательно, и для этого случая сохранить термин „ячейка“. То обстоятельство, что координаты при этом не являются точно определенными и для них дается лишь некоторое вероятное распределение, никоим образом не является препятствием. (Изменение способа описания местоположения в пространстве нужно, конечно, учитывать в тех вопросах, где это пространственное распределение непосредственно входит.) В § 6 мы покажем подробнее, что для интересующих нас систем подразделение фазового пространства на ячейки действительно эквивалентно нумерации собственных функций.

Квантовая механика обладает одной особенностью, которая ведет к весьма существенным следствиям. Именно, для собрания тождественных частиц квантовая механика дает новые интегралы уравнений движения. Так например, когда мы имеем простейший случай двух одинаковых частиц, не взаимодействующих друг с другом, то в классической физике состояние такой системы определяется состоянием каждой из частиц в отдельности. Пусть, например, частица 1 находится в состоянии a , частица 2 — в состоянии b . Это состояние будет макроскопически тождественно с состоянием, когда частица 1 находится в b , а частица 2 в a . Между тем при подсчете различных состояний в классической статистике состояние $a + b$ должно было бы считаться дважды. Путем наблюдений мы могли бы, разумеется, только установить, что какая-то (1 или 2) из частиц находится в состоянии a и какая-то другая (2 или 1) — в состоянии b . Это положение вещей Эйнштейн выразил следующими словами: нельзя выкрасить один электрон в красную краску, а другой в зеленую; мы не можем привести таких признаков различия, которые не затронули бы остальных свойств системы.

* Разбора гораздо более общего способа описания состояния системы, который дает теория преобразований квантовой механики, мы касаться не будем.

Однако существует одно логическое требование, которое должно предъявляться ко всякой теории, если только она должна быть больше, нежели чистое описание: в ней не должно быть никаких элементов, принципиально не поддающихся наблюдению. Поэтому нет ничего поразительного в том, что квантовая теория, которая, действительно серьезно оперируя с этим требованием, принимает, что два разобранные выше, не отличимые друг от друга состояния должны считаться в действительности за одно.

Это приводит к существенному изменению всех статистических расчетов. При этом, однако, следует особо подчеркнуть, что новый способ подсчета, конечно, не применим к таким системам, которые в действительности состоят из отличимых элементов. В этих случаях остается справедливой классическая статистика. Последняя относится, например, к игре в кости, так как игральные кости прекрасно могут быть выкрашены в различные цвета без какого-либо изменения их свойств, существенных для игры. Изложенные соображения без труда обобщаются на случай произвольно большого числа тождественных частиц. В квантовой статистике состояния, отличающиеся только перестановкой тождественных частиц, не считаются различными и поэтому не подсчитываются раздельно.

В статистике электронов необходимо учесть еще одно обстоятельство. Изучение атомных спектров приводит к заключению, что на состояние электронов в атоме налагается особое ограничение (принцип Паули), согласно которому в каждом стационарном состоянии может находиться самое большее один электрон.* Этот принцип, как известно, позволяет объяснить построение периодической системы элементов и структуру спектров и поэтому может считаться в высшей степени надежно установленным. Такое дополнительное ограничение должно вызвать, очевидно, весьма существенные следствия и в статистических расчетах.

Математически изложенные соображения могут быть представлены следующим образом. Пусть, например, имеются две одинаковые частицы, причем предположим сначала, что взаимодействия между ними нет; тогда уравнение Шредингера для всей системы будет:

$$\{H(q_1) + H(q_2)\} \psi(q_1 q_2) = E \psi(q_1 q_2).$$

Здесь $H(q_i)$ — операторы энергии для отдельных систем: они имеют одинаковую форму и отличаются только аргументами. E — параметр энергии, $\psi(q_1 q_2)$ — волновая функция полной системы. Мы будем учитывать также и спин электрона, т. е. будем считать, что q обозначает символически и пространственные координаты и спин. Уравнение разделяется, если мы положим:

$$\psi_{nm}(q_1 q_2) = \psi_n(q_1) \cdot \psi_m(q_2), \quad (1a)$$

$$E_{nm} = \epsilon_n + \epsilon_m, \quad (1b)$$

* Этот принцип был установлен Паули^{12a} в начале чисто эмпирически при изучении атомных спектров. Квантовомеханическое распадение на классы симметрии было открыто Гейзенбергом¹³ и Дираком.¹⁴

т. е. что собственная функция полной системы может быть представлена произведением собственных функций составляющих систем, а полная энергия равна просто сумме отдельных энергий. Тогда для каждой из составляющих систем получаем уравнение:

$$H(q)\psi_n(q) = \epsilon_n \psi_n(q). \quad (2)$$

Кроме (1а) тому же значению энергии будет соответствовать и функция $\psi_{nm} = \psi_n(q_1)\psi_m(q_2)$, которая отличается от первой только перестановкой аргументов. Мы имеем здесь, следовательно, вырожденную систему. При наличии какого-либо возмущения, например в случае взаимодействия частиц, в качестве решения нужно было бы взять уже не функции ψ_{nm} , а подходящую их линейную комбинацию. Как показывает расчет, в этом случае собственные функции нулевого приближения получаются с различными свойствами симметрии. Именно, при перестановке обеих частиц собственная функция либо вовсе не меняется (симметрический случай), либо меняет знак (антисимметрический случай). Это свойство симметрии сохраняется и при наличии любого возмущения, которое должно только одинаково действовать на обе частицы. Таким образом получается распадение всех решений на некомбинирующиеся ряды, каждому из которых соответствует своя симметрия.

Для случая многих частиц результат получается аналогичным. Мы опять вначале рассмотрели случай отсутствия взаимодействия. И здесь получается распадение решений на некомбинирующиеся ряды с определенными свойствами симметрии. Из них следует особо отметить два типа, один из которых вполне симметричен и имеет собственную функцию:

$$\psi_{n_1 n_2}^s \dots = C \sum_p \psi_{n_1}(q_1) \psi_{n_2}(q_2) \dots, \quad (3)$$

а другой вполне антисимметричен:

$$\psi_{n_1 n_2}^s = C \begin{vmatrix} \psi_{n_1}(q_1) & \psi_{n_2}(q_1) & \dots & \psi_{n_n}(q_1) \\ \psi_{n_1}(q_2) & \psi_{n_2}(q_2) & \dots & \psi_{n_n}(q_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{n_1}(q_n) & \psi_{n_2}(q_n) & \dots & \psi_{n_n}(q_n) \end{vmatrix}. \quad (4)$$

В выражении (3) суммирование производится по всем перестановкам q , и получающаяся функция поэтому симметрична по отношению ко всем частицам, в то время как детерминант (4) при перестановке любых двух строк (т. е. частиц) меняет, как известно, свой знак, т. е. по отношению к ним антисимметричен. С обозначает постоянный нормирующий фактор.

Каждая из написанных собственных функций (а вместе с этим и состояние, принадлежащее к одному из двух рассмотренных классов симметрии) однозначно определяется заданием ряда чисел n_1, \dots, n_s без учета последовательности ряда. Этот ряд индексов собственных функций указывает, сколько частиц находится в дан-

ном состоянии (ячейке). * При этом нельзя спросить, какие именно частицы находятся в том или ином состоянии, что как раз и приводит к новому способу подсчета, упомянутому выше. В антисимметрическом случае детерминант обращается в нуль, когда какие-либо два индекса (состояния отдельных частиц) равны друг другу, так как тогда соответствующие строки детерминанта делаются одинаковыми. Для такого состояния не существует антисимметрической собственной функции. Мы получаем, таким образом, аналитическую формулировку запрета Паули.

Для случая проблемы многих тел, так же как и для случая двух частиц, свойства симметрии сохраняются и при наличии любого возмущения, если только оно действует одинаково на все частицы; последнее имеет место, например, при взаимодействии частиц (при этом, разумеется, специальная форма (3) и (4) не сохраняется). Таким образом если система в какой-либо момент времени (например при образовании мира) находилась в состоянии с определенной симметрией, то этот характер симметрии сохранится и во все последующие времена. Квантовая механика при этом не дает никаких оснований для отбора а priori какого-либо из этих классов симметрии, она гарантирует только его сохранение. Мы имеем здесь, таким образом, далеко идущую аналогию с интегралами классической механики.

Если принцип Паули выполняется для электронов в атомах (т. е. если в атомах не может находиться даже двух электронов в одинаковом квантовом состоянии), то он должен выполняться и для всех электронов вселенной. В противном случае при замене атомного электрона (например посредством ионизации и последующего улавливания какого-либо другого электрона) мог бы измениться характер симметрии самого атома, чего не наблюдается. Этим однозначно определяется, что мир по отношению ко всем электронам антисимметричен. Вопрос о характере симметрии и статистике иных частиц (протонов и т. п.) нам придется затронуть в дальнейшем (§ 7).

§ 3. Новые статистики

Основная проблема статистики состоит в следующем. Имеется собрание N одинаковых частиц, взаимодействием которых в первом приближении можно пренебречь. Каждая такая частица может принимать ряд стационарных состояний, в которых она имеет энергию $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_k$, причем общее число частиц N очень велико. Ставится вопрос о поведении такой системы в целом.

Для описания всей системы представляются различные возможности в зависимости от требуемой степени точности.

I. Микроскопические распределения или комплексы. Для каждой отдельной частицы должно быть задано

* Такое однозначное определение посредством нумерации возможно только для этих двух случаев и невозможно для большого числа промежуточных классов симметрии. Таким образом эти два класса единственные, вполне удовлетворяющие изложенному выше логическому требованию неразличимости тождественных частиц.

ее состояние. Такой способ описания и в классической физике и в квантовой далеко превосходит все возможности наблюдения.

II. Функция распределения. Возможные энергетические состояния разделены на интервалы (пронумерованные индексом s), причем каждый интервал охватывает настолько близкие значения энергии, что для последних внутри одного интервала можно задать только их среднее значение ϵ_s . Пусть $A(s)$ — число стационарных состояний (ячеек) внутри интервала s , N_s — число частиц. Заданием этих величин определяется функция распределения. При достаточно большом числе частиц и достаточно тонком подразделении функция распределения может быть представлена плавной кривой $f(\epsilon)$, если за абсциссы принять ϵ_h , а за ординаты — соответствующее этому значению энергии число частиц (рис. 1). Нанося на оси абсцисс еще и деления интервалов, мы получаем N_s как среднюю высоту заштрихованного участка и $N_s = f(\epsilon) A_s$. Вообще, для числа частиц,

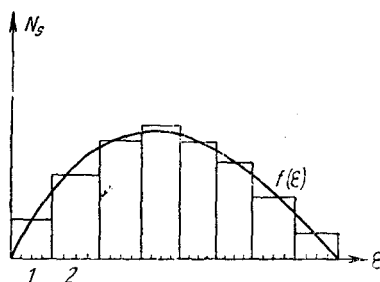


Рис. 1. Функция распределения, ячейки и интервалы.

соответствующих интервалу энергии $d\epsilon$, получаем $f(\epsilon) d\epsilon$. Такое подразделение на интервалы является чисто формальным приемом и ни в коем случае не имеет физического значения.

III. Макроскопическое состояние. Задаются только величины, относящиеся ко всей системе в целом: полная энергия (температура), полная сила, отнесенная к какому-либо из внешних параметров (давление), и т. п.; иначе — термодинамические величины.

Какая-либо определенная функция распределения может быть реализована посредством большого числа различных комплексий, и каждое макроскопическое состояние — большим числом различных функций распределения. Основная предпосылка всех статистик, в том числе и квантовых, содержится в следующем утверждении.

При заданных внешних параметрах имеется одна функция распределения, которая будет осуществляться преимущественно часто, и именно такая, для которой число комплексий наибольшее. Это распределение доминирует над всеми остальными в такой степени, что мы можем быть уверенными, что в действительности мы будем почти всегда встречать именно это распределение.* Для каждого макроскопического состояния существует такая определенная функция распределения. Среднее значение какой-либо величины всегда

* Вероятность уклонения состояния от наивероятнейшего может быть также подсчитана статистически, как, например, это делается в теории флуктуаций. Заметим, что последняя в квантовой статистике может быть проведена с той же общностью, что и в классической статистике.

будет соответствовать именно этому наивероятнейшему распределению.

Корень этого положения лежит в том, что все комплексии, принадлежащие к одинаковым макроскопическим параметрам, предполагаются одинаково часто встречающимися, если только система предоставлена самой себе достаточно долгое время. В классической статистике это обосновывается теоремой Лиувилля, которая утверждает, что одинаковым элементам объема фазового пространства соответствуют и одинаковые априорные вероятности, и гипотезой типа эргодической, согласно которой любое из рассматриваемых состояний с течением времени действительно может осуществиться. В квантовой механике теорему Лиувилля заменяет утверждение, что все дискретные, невырожденные состояния обладают одинаковыми статистическими весами.* Специальная эргодическая гипотеза оказывается при этом излишней, так как квантовая механика позволяет соответствующий закон вывести непосредственно.¹⁶ Однако более подробно этих трудных, принципиальных вопросов мы здесь касаться не будем.

Эти общие основания справедливы как для классической, так и для квантовой статистик. В последней изменяется лишь метод подсчета комплексий, в соответствии с необходимостью учесть результаты, изложенные в § 2. Таким образом комплексия задается:

I. Классическая теория (Больцман): для каждой частицы задается определенная ячейка, в которой она находится. Комплексии, получаемые перестановкой частиц между различными ячейками, считаются различными.

II. Квантовая теория: для каждой ячейки задается число частиц, в ней находящихся. Комплексии, получаемые перестановкой частиц между различными ячейками, считаются идентичными. При этом необходимо еще отличать следующие случаи:

а) в каждой ячейке может находиться любое число частиц: статистика Бозе — Эйнштейна** (симметрический случай);

б) в каждой ячейке может находиться не более одной частицы: статистика Ферми — Дирака¹⁹ (принцип Паули, антисимметрический случай).

Следующий пример поясняет различные способы подсчета числа комплексий. Имеются два шара (частицы), которые мы распределяем между тремя урнами (ячейки). На приведенной диаграмме показаны возможные комплексии. В больцмановской статистике мы можем частицы пронумеровать; в двух других случаях этого сделать нельзя, и частицы показаны крестами.

Из первых шести состояний больцмановской статистики каждая пара воспроизводится в виде одного состояния в статистике Эйнштейна — Бозе (и Ферми — Дирака); последние три (оба шара в одной и той же урне) считаются одинаково в обеих статистиках. В статистике же Ферми — Дирака последние вовсе не разрешены.

* Что это с необходимостью вытекает из принципов квантовой механики, показано Дираком.¹⁵

** О первоначальном применении (еще до развития квантовой механики) к световым квантам см. работу Бозе.¹⁷ Физическое значение было указано Эйнштейном.¹⁸

ДИАГРАММА 1

Больцман			Эйнштейн—Бозе			Ферми—Дирак		
a	b	c	a	b	c	a	b	c
1	2	0	×	×	0	×	×	0
2	1	2	×	0	×	×	0	×
1	0	2	0	×	×	0	×	×
2	0	1	×	×	×	×	×	×
0	1	2	×	×	×	×	×	×
0	2	1	×	×	×	×	×	×
1,2	0	0	×	×	×	×	×	×
0	1,2	0	×	×	×	×	×	×
0	0	1,2	×	×	×	×	×	×

9 комплексий

6 комплексий

3 комплексии

Поясним еще на этом примере типичные вопросы, возникающие в статистике.

1. Вероятность того, что определенная частица (например 1) находится в определенной урне (например a). (Этот вопрос имеет смысл только в больцмановской статистике. Вычисляем по правилу: вероятность равна отношению числа благоприятных случаев к общему числу возможностей, т. е. $3:9, 1:3$.)

2. Вероятность того, что какая-либо одна частица находится в урне a (по тому же правилу):

Больцман (Б.) $4:9$; Эйнштейн—Бозе (Э.—Б.) $2:6$; Ферми—Дирак (Ф.—Д.) $2:3$.

3. Среднее число частиц в урне a , т. е. сумма частиц в a по всем состояниям, деленная на число состояний:

Б. $6:9$; Э.—Б. $4:6$; Ф.—Д. $2:3$.

4. Вероятность не найти в a ни одной частицы:

Б. $4:9$; Э.—Б. $3:6$; Ф.—Д. $1:3$.

5. Вероятность найти в a сразу две частицы:

Б. $1:9$; Э.—Б. $1:6$; Ф.—Д. 0 .

Этот пример показывает, насколько результаты трех статистик отличаются друг от друга.

Следует еще раз подчеркнуть, что новые статистики применимы только тогда, когда мы имеем дело с тождественными частицами. Если же, наоборот, имеется какая-либо возможность последние друг от друга отличать, то должна всегда применяться больцмановская статистика; примером могут служить собственные колебания упругого тела, которые все отличны друг от друга.

Переходим к подсчету числа комплексий определенной функции распределения. Последняя задается, как уже упоминалось, числами частиц N_s , принадлежащих к различным интервалам; число ячеек в интервале — A_s . Требуется определить, каким числом различных способов может быть реализовано такое распределение.

1. Больцмановская статистика. Сначала распределим N_s -частиц в интервале s по его A_s -ячейкам. Это задача о распре-

делении N_s шаров в A_s урн, причем в каждой урне может находиться произвольное число шаров. Такое распределение можно осуществить $A_s^{N_s}$ способами, так как каждая частица может находиться в любой ячейке, независимо от того, сколько частиц уже там находится. При этом распределения, отличающиеся порядком следования частиц (определенные частицы в определенных ячейках) считаются за различные. Каждое распределение интервала s может комбинироваться с любым распределением другого интервала, и общее число таких возможностей представится произведением

$$\prod_s A_s^{N_s}.$$

При этом, однако, нами еще не учтена возможность перестановки частиц между разными интервалами, в то время как получающиеся отсюда распределения в бoльцмановской статистике должны считаться различными. Число таких перестановок, как известно, равно $\frac{N!}{\prod_s N_s!}$, где $N = \sum_s N_s$ — полное число частиц. Окончательно число комплексов будет:

$$K_B = N! \prod_s \frac{A_s^{N_s}}{N_s!}. \quad (1)$$

II. Статистика Бозе — Эйнштейна. Здесь задача состоит в распределении N_s -частиц между A_s -ячейками без учета последовательности частиц. Для этого поступают следующим образом. Располагают все элементы (ячейки и частицы) в ряд в произвольной последовательности, но так, что с одного края, например справа, оказывается ячейка. Собирая все частицы в ближайшие от них ячейки справа, мы получаем определенное распределение частиц по ячейкам. Полное число возможных комбинаций будет даваться числом перестановок $N_s + A_s - 1$ элементов (одна ячейка выпадает), т. е. $(N_s + A_s - 1)!$. Это число должно быть, однако, уменьшено, так как все комбинации, отличающиеся перестановкой частиц (или ячеек), дают одно и то же распределение. Следовательно, написанное число нужно еще разделить на $N_s!$ и на $(A_s - 1)!$ (одна ячейка была закреплена). Мы получаем таким образом для числа различных комбинаций внутри интервала:

$$\frac{(N_s + A_s - 1)!}{N_s! (A_s - 1)!}.$$

Общее число комплексов получается опять перемножением чисел для отдельных интервалов:

$$K_{\text{Э.-Б.}} = \prod_s \frac{(N_s + A_s - 1)!}{N_s! (A_s - 1)!}, \quad (2)$$

причем написанное выражение является уже окончательным, так как перестановки частиц между различными интервалами ничего нового не вносят (умножения на фактор $\frac{N}{\prod_s N_s!}$ не требуется).

III. Статистика Ферми—Дирака. Задача такая же, как и в случае II, только в каждой ячейке не может находиться больше одной частицы. Число ячеек должно быть, следовательно, больше числа частиц. Задачу можно формулировать и так: из числа A_s ячеек N_s содержат по одной частице, остальные пусты. Нужно разделить, таким образом, A_s предметов на две группы, численностью N_s и $A_s - N_s$. Число способов, как известно, равно:

$$\frac{A_s}{N_s (A_s - N_s)}.$$

Общее число комплексов будет поэтому

$$K_{\text{Ф.-Д.}} = \prod_s \frac{A_s}{N_s! (A_s - N_s)!}. \quad (3)$$

Перестановку частиц между различными интервалами опять учитывать не нужно.

§ 4. НАИВЕРОЯТНЕЙШЕЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

Мы подсчитали число комплексов для данного распределения чисел N_s . Согласно общей программе статистики следует теперь из всех возможных распределений разыскать такое, для которого число комплексов — наибольшее.* При этом следует рассматривать только такие состояния, которые при заданных внешних условиях могли бы взаимно переходить друг в друга; для таких состояний общее число частиц и полная энергия должны быть заданы (первое условие, впрочем, для световых квантов не обязательно). Задача сводится к разысканию максимума K как функции N_s при дополнительных условиях:

$$\sum_s N_s = N, \quad (1)$$

$$\sum_s \epsilon_s N_s = E. \quad (2)$$

Практически удобно искать максимум $\lg K$, что всегда можно сделать, так как \lg — монотонная функция своего аргумента. Далее мы воспользуемся формулой Стирлинга:

$$\lg M! = M \lg M - M, \quad (3)$$

применение которой здесь вполне законно, поскольку деление на интервалы всегда можно произвести так, чтобы входили факториалы только очень больших величин.

* Рассматриваемый метод для простых случаев быстрее всего приводит к цели. Однако логически и математически более удовлетворительным является метод, связанный с каноническими множествами Гиббса. Некоторые более сложные задачи (например флуктуации) последним методом решаются весьма изящно. Однако здесь требуется несколько больший математический аппарат. Ограничиваемся поэтому только указанием литературы.²⁰

Получившуюся простую задачу на относительный максимум решаем обычным способом. Умножая дополнительные условия на лагранжевы неопределенные множители ($-\alpha$, $-\beta$) и складывая их с исходной функцией, требуем исчезновения производных полученной новой функции по варьируемым переменным. Значения множителей получаем, как обычно, используя опять дополнительные условия. Тогда получаем:

I. Больцмановская статистика. Согласно § 3, (1) и § 4, (3):

$$\lg K_B = N \lg N + \sum_s (N_s \lg A_s - N_s \lg N_s),$$

дифференцируемая функция (по правилу Лагранжа):

$$L_B = N \lg N + \sum_s (N_s \lg A_s - N_s \lg N_s) - \alpha \sum_s N_s - \beta \sum_s \varepsilon_s N_s,$$

и отсюда экстремальные условия:

$$\frac{\partial L_B}{\partial N_s} = \lg A_s - \lg N_s - 1 - \alpha - \beta \varepsilon_s = 0.$$

Это дает:

$$N_s = A_s e^{-1-\alpha-\beta \varepsilon_s} = \frac{A_s}{e^{1+\alpha+\beta \varepsilon_s}}. \quad (4)$$

— максвелл—больцмановский закон распределения. Постоянные α и β могут быть определены подстановкой в (1) и (2). Об их физическом значении будет сказано ниже. *

II. Статистика Бозе—Эйнштейна. Вычисления проводятся по точно такой же схеме [ср. § 3, (2)]:

$$\lg K_{Э.-Б.} = \sum_s \left\{ (N_s + A_s) \lg (N_s + A_s) - N_s \lg N_s - A_s \lg A_s \right\}$$

(единицей по сравнению с большими числами N_s и A_s пренебрегаем).

$$\left. \begin{aligned} L_{Э.-Б.} &= \sum_s \left\{ (N_s + A_s) \lg (N_s + A_s) - N_s \lg N_s - A_s \lg A_s \right\} - \\ &\quad - \alpha \sum_s N_s - \beta \sum_s \varepsilon_s N_s; \\ \frac{\partial L_{Э.-Б.}}{\partial N_s} &= \lg \left(\frac{A_s}{N_s} + 1 \right) - \alpha - \beta \varepsilon_s = 0, \\ N_s &= \frac{A_s}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_s} - 1}. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Последнее выражение дает закон распределения Бозе—Эйнштейна.

* Обычно в качестве лагранжева фактора вместо α вводят $\alpha^* = \alpha + 1$, чтобы уничтожить 1 в показателе (4). Однако такой прием нарушает симметрию в формулах трех статистик и вызывает трудности при термодинамической интерпретации. При выбранных нами обозначениях указанное не имеет места.

III. СТАТИСТИКА ФЕРМИ—ДИРАКА [ср. § 3, (3)]:

$$\left. \begin{aligned} \lg K_{\Phi.-Д.} &= \sum_s \left\{ -N_s \lg N_s - (A_s - N_s) \lg (A_s - N_s) + A_s \lg A_s \right\}, \\ L_{\Phi.-Д.} &= \sum_s \left\{ -N_s \lg N_s - (A_s - N_s) \lg (A_s - N_s) + \right. \\ &\quad \left. + A_s \lg A_s - \alpha N_s - \beta \varepsilon_s N_s \right\}, \\ \frac{\partial L_{\Phi.-Д.}}{\partial N_s} &= \lg \left(\frac{A_s}{N_s} - 1 \right) - \alpha - \beta \varepsilon_s = 0, \\ N_s &= \frac{A_s}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_s} + 1}. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Последнее выражение дает закон распределения Ферми—Дирака. Что полученные законы распределения соответствуют максимуму числа комплексий, можно было бы легко проверить, вычисляя вторые производные.

Вводя символ

$$\gamma = \begin{Bmatrix} 0 & \text{для Б.} \\ -1 & \text{Э. — Б.} \\ +1 & \text{Ф. — Д.} \end{Bmatrix} \quad (7)$$

мы можем объединить формулы различных статистик. Мы получаем:

$$N_s = \frac{A_s}{e^{1-\gamma^2 + \alpha + \beta \varepsilon_s} + \gamma} \quad (8)$$

(с точностью до постоянного слагаемого $N \lg N$ в статистике Больцмана, не играющего никакой роли);

$$\begin{aligned} \lg K &= \sum_s \left\{ N_s \lg \frac{A_s - \gamma N_s}{N_s} - \gamma A_s \lg \frac{A_s - \gamma N_s}{A_s} \right\} = \\ &= \sum_s \left\{ (N_s - \gamma A_s) \lg (A_s - \gamma N_s) - N_s \lg N_s + \gamma A_s \lg A_s \right\}. \end{aligned} \quad (9)$$

Подставляя (8) в (9) и замечая, что

$$\frac{A_s - \gamma N_s}{N_s} = e^{1-\gamma^2 + \alpha + \beta \varepsilon_s} \quad \frac{A_s - \gamma N_s}{A_s} = \frac{1}{1 + \gamma e^{-1 + \gamma - \alpha - \beta \varepsilon_s}},$$

находим для числа комплексий \bar{K} в наивероятнейшем состоянии:

$$\lg \bar{K} = \sum_s \left\{ N_s (1 - \gamma^2 + \alpha + \beta \varepsilon_s) + \gamma A_s \lg (1 + \gamma e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}) \right\} \quad (10)$$

(при вычислении второго слагаемого мы пренебрегаем влиянием $-1 + \gamma^2$ в показателе по сравнению с множителем γ).

Введение определенных интервалов s и чисел A_s являлось в предыдущих рассуждениях только искусственным приемом, позволившем оперировать все время большими числами и применять формулу Стирлинга. Для того чтобы уменьшить влияние этого произвола на окончательный результат, можно ввести вместо величин N_s числа частиц в интервале, наивероятнейшее число частиц в ячейке n_k . Тогда получаем:

$$n_k = \frac{N_s}{A_s} = \frac{1}{e^{1-\gamma^2 + \alpha + \beta \varepsilon_k} + \gamma}. \quad (11)$$

Числа n_k теперь уже не являются большими и более того, например в статистике Ф.—Д., всегда $n_k \leq 1$. Число комплексий может быть выра

жено через число n_k , причем здесь уже придется вместо суммирования по интервалам проводить суммирование по ячейкам k :

$$\begin{aligned} \lg K &= \sum_k \left\{ n_k \lg \frac{1 - \gamma n_k}{n_k} - \gamma \lg (1 - \gamma n_k) \right\} = \\ &= \sum_k \left\{ (n_k - \gamma) \lg (1 - \gamma n_k) - n_k \lg n_k \right\}, \end{aligned} \quad (12a)$$

$$\lg \bar{K} = \sum_k \left\{ n_k (1 - \gamma^2 + \alpha + \beta \epsilon_k) + \gamma \lg (1 + \gamma e^{-\alpha - \beta \epsilon_k}) \right\}. \quad (12b)$$

§ 5. ТЕРМОДИНАМИКА СТАТИСТИК

Можно показать, что не только классическая больцмановская, но и новые статистики также могли бы служить для обоснования термодинамики и позволили бы дать статистическую интерпретацию термодинамических величин (в первую очередь температуры T и энтропии S). Естественным и единственно логически удовлетворительным методом для этого является последовательное воспроизведение хода идей термодинамики.

Для теоретического определения T и S в термодинамике показывают, что для всех обратимых, т. е. квази-статических, * процессов количество теплоты δQ обладает интегрирующим делителем; тогда по определению:

$$\delta Q = T \delta S. \quad (1)$$

Если бы удалось установить это соотношение, исходя из статистических соображений, то тем самым мы статистически определили бы и T и S . Покажем коротко, как это можно сделать в рамках статистики обратимых процессов.

Полная энергия системы:

$$E = \sum_s \epsilon_s N_s = \sum_k \epsilon_k n_k. \quad (2)$$

Рассмотрим процессы двух типов. В процессах первого типа мы будем менять энергию без изменения структуры тела (приток тепла); при этом изменяется, конечно, распределение отдельных систем по энергетическим состояниям, т. е. меняются числа N_s . В процессах второго типа мы меняем саму структуру тела, изменяя какой-либо параметр a (сюда, например, относится изменение объема тела, которое мы можем осуществить хотя бы при помощи подвижного поршня; тогда a будет определять положение поршня). Такой процесс вызовет изменение значений энергии $\epsilon_s(a)$, которые мы можем считать функциями этого изменяемого параметра. Если при этом числа N_s не изменяются, то такой процесс мы называем адиабатическим. В общем случае мы можем представить протекающий процесс как наложение двух процессов разобранного типа.

* Квази-статическим мы здесь, так же как и в термодинамике, будем называть такой процесс, для которого в любой момент времени можно принять равновесный закон распределения (соответствующий данным мгновенным значениям макроскопических параметров).

При бесконечно малом изменении состояния энергия меняется на

$$\delta E = \sum_s N_s \delta \varepsilon_s + \sum_s \varepsilon_s \delta N_s = \delta A + \delta Q, \quad (3)$$

причем первое слагаемое дает произведенную работу, второе — подведенное количество тепла. Таким образом

$$\delta A = \sum_s N_s \delta \varepsilon_s, \quad (4a)$$

$$\delta Q = \sum_s \varepsilon_s \delta N_s, \quad (4b)$$

$$\delta Q = \delta E - \delta A. \quad (4c)$$

Сила F , отнесенная к какому-либо из параметров a (например давление, если a обозначает объем), может быть получена суммированием отдельных действий всех частиц, т. е.

$$F = - \sum_s N_s \frac{\partial \varepsilon_s}{\partial a}; \quad \delta A = - F \delta a. \quad (5)$$

Сейчас мы покажем, что статистическое выражение для подведенного тепла (4b) действительно имеет интегрирующий делитель, т. е. для всех трех статистик:

$$\delta Q = \frac{1}{\beta} \delta \lg \bar{K}, \quad (6)$$

где \bar{K} попрежнему обозначает число комплексов наивероятнейшего состояния. Отсюда с необходимостью вытекает:

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad (7)$$

$$k \lg \bar{K} = S. \quad (8)$$

Входящий сюда коэффициент пропорциональности k , введенный из соображений размерности, еще не определен; его величина должна быть выбрана так, чтобы получилось совпадение с эмпирической шкалой температур. Множитель k совпадает с больцмановской постоянной, входящей в обычное максвелловское распределение.

Таким путем мы автоматически получаем энтропию пропорциональной логарифму числа комплексов (термодинамической вероятности), минуя все чисто умозрительные рассуждения.

Переходим к доказательству высказанного утверждения, которое мы сможем провести одновременно для всех трех статистик. Согласно § 4 (10) имеем:

$$\lg K = \sum_s \left\{ N_s (1 - \gamma^2 + \alpha + \beta \varepsilon_s) + \gamma A_s \lg (1 + \gamma e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}) \right\}.$$

Вообразим теперь процесс, о котором речь шла выше, при котором общее число частиц $N = \sum_s N_s$ остается постоянным; для такого процесса аддитивный член $N \lg N$ больцмановской статистики не играет никакой роли, и мы его поэтому вовсе учитывать не будем.

Тогда изменение $\lg \bar{K}$ будет: *

$$\delta \lg \bar{K} = \sum_s N_s \delta (1 - \gamma^2 + \alpha + \beta \varepsilon_s) + (1 - \gamma^2 + \alpha) \sum_s \delta N_s + \\ + \beta \sum_s \varepsilon_s \delta N_s + \gamma \sum_s A_s \delta \lg (1 + \gamma e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}).$$

Так как $\sum_s \delta N_s = 0$ вследствие того, что $N = \text{const}$ и так как $\gamma^2 = +1$ и для Э.—Б. и для Ф.—Д. статистик, то на основании § 4 (8) имеем:

$$\gamma A_s \delta \lg (1 + \gamma e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}) = \frac{\gamma A_s \gamma e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}}{1 + \gamma e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}} \delta (-\alpha - \beta \varepsilon_s) = \\ = -\gamma^2 N_s \delta (\alpha + \beta \varepsilon_s).$$

Поэтому для двух последних статистик получаем:

$$\delta \lg \bar{K} = \beta \sum_s \varepsilon_s \delta N_s, \quad (9)$$

что и требовалось доказать [следует учесть соотношения (4b) и (6)]. Для бoльцмановской статистики ($\gamma = 0$), учитывая, что

$$N_s = A_s e^{-1 - \alpha - \beta \varepsilon_s},$$

имеем:

$$\sum_s N_s \delta (1 + \alpha + \beta \varepsilon_s) = \\ = \sum_s A_s e^{-1 - \alpha - \beta \varepsilon_s} \delta (1 + \alpha + \beta \varepsilon_s) = - \sum_s \delta N_s = 0,$$

что опять приводит к соотношению (9).

Для энтропии получаем:

$$\frac{1}{k} S = N(1 - \gamma^2 + \alpha) + \frac{1}{kT} E + \gamma \sum_s A_s \lg (1 + \gamma e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}) \quad (10)$$

или, если вместо суммирования по интервалам ввести суммирование по ячейкам:

$$\frac{1}{k} S = N(1 - \gamma^2 + \alpha) + \frac{1}{kT} E + \gamma \sum_k \lg (1 + \gamma e^{-\alpha - \beta \varepsilon_k}). \quad (11)$$

Соотношением (11) энтропия определяется только для наивероятнейшего состояния, соответствующего термодинамическому равновесию. Между тем понятие энтропии является более общим и имеет смысл для всех состояний, а не только равновесных. Мы можем получить и общее выражение для энтропии по формуле § 4 (12a):

$$S = k \lg K = k \sum_k \left\{ n_k \lg \frac{1 - \gamma n_k}{n_k} - \gamma \lg (1 - \gamma n_k) \right\}, \quad (12)$$

которое определяется заданием только чисел n_k .

* Интервалы для варьируемых состояний нужно выбрать такими, чтобы они получались адиабатно из исходных. Тогда A_s варьировать не нужно.

Часто бывает более удобным вместо энергии E оперировать со свободной энергией F , которая в термодинамике определяется как

$$F = E - TS. \quad (13)$$

Согласно (10) имеем:

$$F = -kT \{ \alpha N + Z \}, \quad (14)$$

где

$$\begin{aligned} Z &= -(\gamma^2 - 1) N + \gamma \sum_s A_s \lg(1 + \gamma e^{-\alpha - \beta \epsilon_s}) = \\ &= - \sum_s A_s \left\{ (\gamma^2 - 1) e^{-1 - \alpha - \beta \epsilon_s} - \gamma \lg(1 + \gamma e^{-\alpha - \beta \epsilon_s}) \right\} \end{aligned} \quad (15)$$

принято называть „суммой состояния“ (Zustandssumme). В классической статистике

$$Z = \sum_s A_s e^{-1 - \alpha - \beta \epsilon_s} = \sum_k e^{-1 - \alpha - \frac{\epsilon_k}{kT}}; \quad (16a)$$

в квантовой статистике

$$Z = \gamma \sum_s A_s \lg(1 + \gamma e^{-\alpha - \beta \epsilon_s}) = \gamma \sum_k \lg \left(1 + \gamma e^{-\alpha - \frac{\epsilon_k}{kT}} \right). \quad (16b)$$

Все важнейшие величины могут быть просто вычислены при помощи этой суммы. Так например, всегда

$$n_k = -kT \frac{\partial Z}{\partial \epsilon_k}; \quad N = -\frac{\partial Z}{\partial \alpha}; \quad (17)$$

сила, отнесенная к какому-либо из параметров a :

$$P = - \sum_k n_k \frac{\partial \epsilon_k}{\partial a} = kT \sum_k \frac{\partial Z}{\partial \epsilon_k} \frac{\partial \epsilon_k}{\partial a} = kT \frac{\partial Z}{\partial a}. \quad (18)$$

Величина α может быть определена из дополнительного условия:

$$\sum_k n_k = \sum_k \frac{1}{e^{1 - \gamma^2 + \alpha + \beta \epsilon_k} + \gamma} = N. \quad (19)$$

Ее термодинамический смысл может быть выяснен дифференцированием свободной энергии по числу частиц N . Согласно (14)

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T = \text{const}} = -kT \left\{ \alpha + N \frac{\partial \alpha}{\partial N} + \frac{\partial Z}{\partial N} \right\}$$

и, подставляя выражение для N из (17):

$$\alpha = -\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T = \text{const}} = -\frac{\epsilon_0}{kT}. \quad (20)$$

Полученное выражение совпадает с определением химического потенциала ϵ_0 для отдельной частицы.*

* В классической статистике, вследствие того, что $\gamma = 0$, сумма состояний сводится к известному выражению (16a). При этом выясняется целесообразность выбранного нами способа обозначения для α , так как только этим способом можно представить химический потенциал соотношением (20); последнее было бы, например, невозможно, если бы мы ввели, как это обычно делается, $\alpha^* = \alpha + 1$. Разумеется различие исчезнет, если α — большое число (классическая статистика).

Из приведенной термодинамической трактовки α вытекает путь решения более сложных задач. Если мы имеем систему, энергия которой зависит от нескольких квантовых чисел (например частицы, которые обладают кроме кинетической энергии поступательного движения еще и внутренней энергией; примером может служить электрон в магнитном поле с его двумя возможными ориентациями спина, вращающиеся атомы и молекулы с их системами определенных степеней возбуждения), то для всех частиц с одинаковым внутренним состоянием можно задать определенную функцию состояния Z_i . Функция состояния Z всей системы будет:

$$Z = \sum_i Z_i,$$

причем α имеет одно и то же значение во всех Z_i . Соотношение (18) будет оставаться справедливым. Вместо (17) будем иметь:

$$n_k^{(i)} = -kT \frac{\partial Z_i}{\partial \varepsilon_k^{(i)}}, \quad (21)$$

а α определится теперь из соотношения:

$$N = \sum_{k,i} n_k^{(i)}. \quad (22)$$

Все значения энергии $\varepsilon_k^{(i)}$ должны, разумеется, относиться к одному и тому же нулевому уровню.

§ 6. КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПОСТУПАТЕЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ СВОБОДНОЙ ЧАСТИЦЫ

До сих пор мы оставляли совершенно открытым вопрос о том, каковы объекты нашего статистического исследования. Сейчас мы рассмотрим простейший случай, случай газа из материальных частиц, без учета взаимодействия и внутренней энергии.* В дальнейшем мы распространим рассуждения на случай наличия внешнего поля и в части IV рассмотрим случай частиц в периодическом поле, что для электронов в металле гораздо ближе подходит к истинной картине, нежели представление о свободных электронах.

Как известно, квантовая механика дает дуалистическое описание явлений и позволяет, таким образом, интерпретировать процессы как в терминах корпускулярных представлений, так и в терминах волновых. Оба способа описания являются эквивалентными, если только учитывать даваемое квантовой теорией соотношение неопределенности.

Для свободной частицы с массой m уравнение Шредингера будет иметь вид:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta \psi - U\psi = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t}, \quad (1)$$

* В разбор задачи о фотонном газе (пространство, заполненное излучением), которая является особенно характерной для новой статистики, здесь мы входить не можем.

где U — потенциальная энергия. В случае свободной частицы (отсутствие внешнего поля) потенциальная энергия постоянна, и решением уравнения (1) будут плоские волны:

$$\psi = Ce^{-\frac{2\pi i}{h}(et - \eta p)} = Ce^{-\frac{2\pi i}{h}(et - xp_x - yp_y - zp_z)}. \quad (2)$$

Здесь C — нормирующий множитель, p_x, p_y, p_z — постоянные, для которых получаем подстановкой решения в исходное уравнение (1):

$$p^2 = |\mathbf{p}|^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = 2m(\epsilon - U).$$

Решение (2) соответствует, таким образом, состоянию электрона с импульсом \mathbf{p} (компоненты p_x, p_y, p_z). При перемещении вдоль нормали к плоскости фронта волны $xp_x + yp_y + zp_z = \text{const}$ на расстояние

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m(\epsilon - U)}} = \frac{h}{mv} \quad (3)$$

находим одинаковые значения ψ . Это дает для длины волны λ известное соотношение Бройля. Введенная здесь формально скорость частицы v совпадает с групповой скоростью волн (2). Положение частицы в пространстве решением (2) не определено в полном соответствии с соотношением неопределенности, так как импульс мы полагаем точно заданным. Локализация в пространстве может быть осуществлена только образованием волнового пакета, т. е. суперпозицией волн типа (2) с различными значениями энергии (или, соответственно импульса). Перенос массы (для заряженных частиц также и перенос заряда) может быть получен из волновой функции (плоская волна или пакет) вычислением выражения:

$$\mathbf{s} = -\frac{h}{4\pi im} (\psi \text{grad } \bar{\psi} - \bar{\psi} \text{grad } \psi), \quad (4)$$

которое дает плотность тока.

Для случая неограниченного пространства все значения ϵ и \mathbf{p} возможны, и мы получаем непрерывный спектр характеристических чисел уравнения (1). Однако в реальных задачах всегда приходится иметь дело с системой, ограниченной некоторым конечным объемом. Физически это значит, что при переходе сквозь стенку потенциальная энергия весьма сильно возрастает. Мы приходим, таким образом, к картине своего рода потенциальной ямы, ограниченной весьма высокими стенками. В предельном случае бесконечно высокого потенциального барьера задача может быть решена введением определенных граничных условий. В качестве таких условий можно истребовать, например, исчезновения функции ψ на границе. Тогда в рассматриваемой области будут возможны только стоячие волны. Для куба с ребром k граничные условия будут: $U = \text{const}$

при $-\frac{K}{2} < x, y, z \leq +\frac{K}{2}$ и $U = \infty$ вне куба; решения уравнения (1),

удовлетворяющие таким граничным условиям, будут:

$$\psi = Ce^{-\frac{2\pi i}{h}et} \sin \frac{\pi x k_x}{K} \sin \frac{\pi y k_y}{K} \sin \frac{\pi z k_z}{K},$$

причем здесь k_x, k_y, k_z должны быть уже целыми числами. Мы получаем для конечного объема дискретный ряд возможных состояний, как это мы и предполагали в квантовой статистике. Эти стоячие волны дадут согласно (4) поток, равный нулю, потому что пространственные координаты входят в них в качестве действительных переменных. В корпускулярной картине (например в старой квантовой механике Бора) они соответствуют движению частиц, попеременно отражающихся от стенок сосуда.

Если мы хотим учесть и те случаи, когда возможен переход электронов из одного металла в другой, то граничное условие $\psi = 0$ должно быть заменено другим. Мы можем в этом случае выбрать циклические граничные условия:

$$\psi(x + K) = \psi(x) \text{ и т. д.} \quad (5)$$

В качестве решения уравнения получаем в этом случае:

$$\psi = e^{-\frac{2\pi i}{h} \epsilon_k t} \psi_k, \quad (6a)$$

где

$$\psi_k = \frac{1}{\sqrt{K^3}} e^{\frac{2\pi i}{K} (kx)} = \frac{1}{\sqrt{K^3}} e^{\frac{2\pi i}{K} (xk_x + yk_y + zk_z)}; \quad (6b)$$

k_x, k_y, k_z — целые числа.

Постоянный фактор здесь выбран таким, чтобы функция была нормирована; действительно при интегрировании по всему объему V :

$$\int_{-\frac{K}{2}}^{+\frac{K}{2}} \int_{-\frac{K}{2}}^{+\frac{K}{2}} \int_{-\frac{K}{2}}^{+\frac{K}{2}} \psi_k \bar{\psi}_{k'} dx dy dz = \int \psi_k \bar{\psi}_{k'} dV = \delta_{kk'} = \begin{cases} 1 & \text{при } k=k' \\ 0 & \text{при } k \neq k' \end{cases}, \quad (7)$$

так как объем $V = K^3$. k — волновой вектор; его величина при выбранном способе написания дает число узлов собственной функции. Подставляя, как и раньше, решение в уравнение Шредингера, находим связь волнового вектора с импульсом и энергией:

$$p = \frac{hk}{K}; \quad k^2 = |k|^2 = \frac{2mK^2}{h^2} (\epsilon_k - U). \quad (8)$$

Заметим, что в предыдущих рассуждениях мы могли бы, не уменьшая общности, потенциальную энергию внутри шара считать равной нулю.

В рассматриваемом случае каждой собственной функции будет уже соответствовать определенный ток, величину которого мы получим интегрированием плотности тока (4) по всему объему. Выполняя это интегрирование найдем:

$$S = \int s dV = \frac{h}{mK} k = \frac{p}{m}. \quad (9)$$

Для статистики наиболее важным является вопрос о распределении характеристических чисел. Из (8) находим для возможных значений энергии:

$$\epsilon_k = \frac{h^2}{2mK^2} |k|^2, \quad (10)$$

где k соответствует трем целым числам, которые могут быть как положительными, так и отрицательными. Отсюда следует, что число характеристических чисел и $(\epsilon) d\epsilon$, соответствующих интервалу энергий $\epsilon, \epsilon + d\epsilon$, дается числом точек целочисленной решетки в k -пространстве, содержащихся в шаровом слое радиуса

$$\sqrt{2m\epsilon} \frac{K}{h}$$

и толщины

$$\frac{1}{2} V \sqrt{\frac{2m}{\epsilon}} \frac{K}{h} d\epsilon.$$

Таким образом

$$A(\epsilon) d\epsilon = 2\pi (2m)^{\frac{3}{2}} \frac{K^3}{h^3} \epsilon^{\frac{1}{2}} d\epsilon.$$

(Следует отметить, что этот результат может быть получен и при использовании граничного условия $\psi = 0$.)

Мы предполагали, что каждому состоянию поступательного движения (определяемому тройкой чисел k) соответствует одно единственное характеристическое число, или, иначе, что покоящаяся частица может находиться только в одном единственном состоянии. Это предположение, однако, не будет справедливо, если частицы имеют дополнительные степени свободы. Так например, если частица обладает некоторым вращательным моментом $j \frac{h}{2\pi}$ (j — целое или полуцелое число), то, как известно, она может иметь $2j + 1$ различных ориентировок относительно заданного направления, причем эти различные состояния в отсутствии внешнего поля энергетически совершенно тождественны. В этом случае и каждому поступательному движению будет в действительности соответствовать $2j + 1$ квантовых состояний. Для того чтобы учесть это обстоятельство в расчете, введем фактор „веса“ состояния G , дающий степень вырождения рассматриваемого поступательного движения. В случае наличия момента $G = 2j + 1$ электроны, которые нас здесь интересуют в первую очередь, обладают спином; их механический момент $s = \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$, и для них возможны только две ориентации. Для электронов, следовательно, $G = 2$. Учитывая, далее, что K^3 дает полный объем V , получаем окончательно:

$$A(\epsilon) d\epsilon = VG \frac{2\pi (2m)^{\frac{3}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}}}{h^3} d\epsilon. \quad (11)$$

Как известно, число собственных колебаний какой-либо области в асимптотическом случае, т. е. для больших значений энергий, не зависит вовсе от специальной формы области (ящика). Это значит, что при изменении геометрической формы области может несколько меняться распределение только самых низких значений энергии, в то время как для более высоких мы можем быть уверены в справедливости закона распределения (11). Это обстоятельство позволяет положить в основу вычислений простую форму куба, не вводя при этом никаких особых ограничений.

Полученный результат (11) может быть интерпретирован и несколько иначе. Именно, мы могли бы вместо числа состояний с определенной энергией искать число состояний, соответствующих определенному интервалу импульсов dp_x, dp_y, dp_z . Согласно

(8) это число равно числу точек целочисленной решетки, заключенных в параллелепипеде (в k -пространстве) с ребрами

$$\frac{K}{h} dp_x, \frac{K}{h} dp_y, \frac{K}{h} dp_z;$$

оно равно, если учесть вес G и положить $K^3 = V$:

$$A(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y dp_z = V \frac{G}{h^3} dp_x dp_y dp_z. \quad (12)$$

Выражение (11) вполне эквивалентно (12) и может быть из него получено интегрированием по слою:

$$\varepsilon < \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} < \varepsilon + d\varepsilon.$$

Различные элементы объема внутри V совершенно равноценны. Мы можем поэтому разбить на ячейки также и объем V и поставить вопрос о числе состояний, соответствующих элементу $dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ шестимерного фазового пространства координат и импульсов. Это число равно

$$A(p, r) dp_x dp_y dp_z dV = \frac{G}{h^3} dp_x dp_y dp_z dV. \quad (13)$$

Таким образом квантование собственных колебаний должно быть интерпретировано в терминах корпускулярной картины как разделение фазового пространства на конечные ячейки объема h^3 (если не учитывать вес G). Это требование не ново, оно выставлялось еще в квантовой теории Бора. Мы можем поэтому использовать также и представления корпускулярной картины. Утверждение, что оба способа описания приводят к одинаковым результатам, является только одной из формулировок общего принципа соответствия. Принимая такое разделение фазового пространства на ячейки величины h^3 , мы не нуждаемся для проведения статистических расчетов уже ни в каких иных следствиях квантовой механики. Следует отметить, однако, что само это положение нуждается в более серьезном обосновании.

§ 7. МАТЕРИАЛЬНЫЙ ГАЗ. КРИТЕРИЙ ВЫРОЖДЕНИЯ

При применении полученных результатов к различным конкретным случаям прежде всего должен быть решен вопрос о том, какой из статистик должна подчиняться изучаемая система. В случае электронов мы знаем из теории атома, что для них справедлив принцип Паули. Отсюда однозначно следует, что электроны должны подчиняться статистике Ферми — Дирака. Как уже подчеркивалось, это свойство не вытекает из каких-либо иных известных нам законов природы, но является просто эмпирически установленным фактом.

Для протонов также должна выполняться статистика Ферми — Дирака. Такое заключение однозначно вытекает из экспериментального изучения

интенсивностей полосатого спектра H_2 и из факта существования орто- и параводорода. *

Вопрос оказывается, однако, более трудным для сложных частиц, как, например, более сложные ядра, атомы и молекулы. Если эти частицы образуют комплексы, не изменяющиеся во время рассматриваемых процессов (например атомы и молекулы при условии отсутствия ионизации и диссоциации), то оказываются возможными совершенно определенные теоретические высказывания, непосредственно вытекающие из свойств симметрии собственных функций. Так например, рассматривая атомы H , состоящие из протона и электрона, мы находим, что собственная функция системы из двух каких-либо элементарных частиц будет обнаруживать симметрию, свойственную этим элементарным частицам. При перестановке двух атомов в целом мы осуществим как перестановку электронов, так и перестановку протонов. Каждой отдельной перестановке соответствует изменение знака собственной функции, а следовательно, при двойной перестановке знак меняться не будет. Отсюда следует, что атомы водорода должны подчиняться статистике Бозе — Эйнштейна.

Очевидно, что можно установить соответствующее правило и для случая произвольно сложных частиц. Если сложная частица состоит из нечетного числа элементарных, из которых каждая в отдельности подчиняется статистике Ферми — Дирака, то и вся частица в целом будет также подчиняться статистике Ферми — Дирака; это будет справедливо совершенно независимо от того, входят ли в состав нашей частицы еще элементы, подчиняющиеся статистике Бозе — Эйнштейна, или нет, так как в обоих случаях знак собственной функции системы будет меняться на обратный при каждой перестановке. Если, наоборот, сложная частица состоит из четного числа антисимметричных частиц (в частном случае не содержит их вовсе), то такие частицы должны подчиняться статистике Бозе — Эйнштейна.²⁶

На основании имеющегося эмпирического материала можно утверждать, что применение статистики Ферми — Дирака к протонам и электронам не вызывает никаких сомнений. Для атомов и молекул в целом вопрос о применимости различных статистик не мог быть проверен экспериментально, так как отличие в результатах применения различных статистик в этом случае, как мы увидим дальше, слишком мало. Что же касается атомных ядер, то изучение полосатых спектров приводит к заключению, что здесь высказанное правило не всегда выполняется. Так например, α -частицы и ядра O подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна, как это должно быть, потому что в их состав входит четное число частиц Ферми — Дирака. Однако ядра азота также подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна, в то время как теоретически следовало бы ожидать применимости статистики Ферми — Дирака²⁷ [ядро азота должно содержать 14 протонов (атомный вес) и 7 электронов, так как заряд ядра равен $Z = 14 - 7$; всего, следовательно, 21 элементарная частица]. Создается впечатление, что ядерные электроны оказываются несущественными для статистических расчетов. **

Эти вопросы, принадлежащие к числу наиболее интересных вопросов современной физики, связаны теснейшим образом с законами строения ядер и с природой элементарных частиц; однако в более подробный их разбор здесь мы входить не можем.

* Теоретическое истолкование интенсивностей дано Гейзенбергом²¹ и Гундом.²² Соответствующие экспериментальные данные даны в работе Раттети.²³ Об орто- и параводороде см. работы Бонгеффера и Гартека²⁴ и Эйкена и Гиллега.²⁵

** Если принять, что ядерные электроны соединяются с протонами в нейтроны, то указанное выше правило будет обозначать, что нейтроны подчиняются также статистике Ферми — Дирака. Однако в настоящее время мы не имеем еще никаких, сюда относящихся, экспериментальных данных.

Для материального газа закон распределения, согласно § 6 (11) и § 4 (8), будет:

$$N(\epsilon) d\epsilon = \frac{A(\epsilon) d\epsilon}{e^{\alpha + \frac{\epsilon}{kT}} + \gamma} = V \frac{2\pi G (2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{\epsilon^{\frac{1}{2}} d\epsilon}{e^{\alpha + \frac{\epsilon}{kT}} + \gamma} \quad (1)$$

или, для отдельных состояний:

$$n(\epsilon) = \frac{1}{e^{\alpha + \frac{\epsilon}{kT}} + \gamma}. \quad (2)$$

Постоянная α определяется из дополнительного условия

$$N = \sum_s N_s = \int_0^\infty N(\epsilon) d(\epsilon) = V \frac{2\pi G}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{\frac{1}{2}} d\epsilon}{e^{\alpha + \frac{\epsilon}{kT}} + \gamma}. \quad (3)$$

Эта постоянная оказывается зависящей как от температуры, так и от концентрации частиц $\frac{N}{V}$. Из приведенных выражений уже видно, что закон распределения, а вместе с ним и все свойства газа приближаются к классическому, когда $\gamma (= \pm 1)$ мало по сравнению с экспоненциальной функцией, т. е. когда α принимает большое положительное значение. Это значит, что в этом случае должно быть $N(\epsilon) \ll A(\epsilon)$, т. е. число частиц для любого интервала энергии $d\epsilon$ должно быть мало по сравнению с числом имеющихся ячеек. Тогда, с одной стороны, исчезает различие между результатами статистик Ферми — Дирака и Бозе — Эйнштейна, поскольку число частиц на одну ячейку делается малым по сравнению с единицей, и запрет Паули уже больше не играет никакой роли. С другой стороны, результаты обеих квантовых статистик начинают совпадать с результатами классической статистики, так как при этом число перестановок для различных комплексов делается одинаковым и поэтому перестает играть роль при определении наивероятнейшего распределения.*

Является поэтому весьма важным иметь определенный критерий, который позволял бы решать, при каких условиях (плотность, температура) можно ожидать вырождения, т. е. заметного отклонения от классических законов. Введем в соотношение (3) новую переменную $x = \frac{\epsilon}{kT}$. Тогда

$$N = V \frac{2\pi G (2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} (kT)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{1}{2}} dx}{e^{\alpha + x} + \gamma},$$

* Это число дается фактором $\frac{N!}{\prod_s N_s!}$ в § 3, (1). Когда при подавляющем числе распределений частицы находятся в различных ячейках, это число практически будет всегда совпадать с $N!$.

что можно записать и в такой форме:

$$J_{\frac{1}{2}}(\alpha) = \frac{N}{V} \frac{h^3}{2\pi G} (2mkT)^{-\frac{3}{2}}; \quad J_{\frac{1}{2}}(\alpha) = \int_0^\infty \frac{x^{\frac{1}{2}} dx}{e^{\alpha+x} + \gamma}. \quad (4)$$

Когда α положительно и очень велико, $J_{\frac{1}{2}}(\alpha)$ будет мало по сравнению с единицей, и наоборот. Мы получаем, таким образом, искомый критерий:

$$\frac{N}{V} \frac{h^3}{2\pi G} (2mkT)^{-\frac{3}{2}} \begin{cases} \ll 1 & \text{нет вырождения} \\ \rightarrow 1 \text{ или } \gg 1 & \text{вырождение.} \end{cases} \quad (5)$$

В это выражение входят, кроме универсальных постоянных h и k , концентрация частиц, масса частиц и температура. Если все эти величины даны, то сейчас же можно решить, имеет ли место вырождение или нет. Наступление вырождения облегчается большой концентрацией частиц, низкой температурой и малой массой частиц. Температуру T_e , при которой выражение (5) как раз равно единице, можно назвать температурой вырождения; из (5) получаем:

$$kT_e = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{n}{2\pi G} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (5a)$$

Рассмотрим пример реального газа, например He, для которого условия наступления вырождения особенно благоприятны. Положим $n = 10^{22}$; $m = 6,6 \cdot 10^{-24}$, $G = 1$. Тогда для температуры вырождения находим $T_e = 6,5^\circ$ Мб, следовательно, не можем надеяться доказать вырождение газа отклонением от классических законов, так как вырождение должно наступить при такой низкой температуре и при такой большой концентрации, что влияние вандерваальсовых поправок намного превысит влияние вырождения.²⁸ Иначе обстоит дело для электронов, масса которых значительно меньше ($m = 0,9 \cdot 10^{-27}$, $G = 2$) и которые имеют в металле весьма большую концентрацию (порядка одного электрона на атом, т. е. 10^{23} на см³), весьма трудно осуществимую для молекул (сжатие). Принимая такую концентрацию, мы найдем для температуры вырождения электронного газа величину порядка $7 \cdot 10^4$. Такой электронный газ даже при наивысших достижимых температурах будет очень сильно уклоняться от законов классической статистики. Мы будем в дальнейшем рассматривать только электроны и ограничимся статистикой Ферми — Дирака ($\gamma = +1$), которая одна только и важна практически (задачу о фотонном газе, который следует статистике Бозе — Эйнштейна, мы разбирать не будем).

Помимо функции распределения оказывается полезным иметь выражение и для других термодинамических величин. Энергия газа как функция температуры получается равной

$$\begin{aligned}
 E &= \sum_s \varepsilon_s N_s = \int_0^\infty \varepsilon N(\varepsilon) d\varepsilon = V \frac{2\pi G (2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon}{e^{\alpha + \frac{\varepsilon}{kT}} + 1} = \\
 &= V \frac{2\pi G}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}} J_{\frac{3}{2}}; J_{\frac{3}{2}} = \int_0^\infty \frac{x^{\frac{3}{2}} dx}{e^{\alpha + x} + 1}, \quad (6)
 \end{aligned}$$

а величину давления газа мы находим согласно § 5 (18):

$$\begin{aligned}
 p &= kT \frac{\partial Z}{\partial V} = kT \frac{\partial}{\partial V} \left\{ V \frac{2\pi G}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \lg \left(1 + e^{-\alpha - \frac{\varepsilon}{kT}} \right) \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon \right\} = \\
 &= \frac{2\pi G}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} kT \int_0^\infty \lg \left(1 + e^{-\alpha - \frac{\varepsilon}{kT}} \right) \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon. \quad (7)
 \end{aligned}$$

Выполняя интегрирование по частям [полагая $u = \lg \left(1 + e^{-\alpha - \frac{\varepsilon}{kT}} \right)$; $v = \varepsilon^{\frac{1}{2}}$, $uv = 0$ на пределах] и учитывая (6), находим:

$$\frac{pV}{kT} = V \frac{2\pi G}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon}{e^{\alpha + \frac{\varepsilon}{kT}} + 1} = \frac{2}{3} \frac{E}{kT}. \quad (8)$$

Хорошо известное соотношение классической теории газов оказывается справедливым и здесь.

Выражения для энтропии и свободной энергии получаются непосредственно, согласно § 5 (10) и (14).

Для дальнейшего оперирования с полученными соотношениями необходимо подробнее рассмотреть интегралы, входящие в (4)–(8).

§ 8. ИНТЕГРАЛЬНЫЕ ФОРМУЛЫ СТАТИСТИКИ ФЕРМИ—ДИРАКА

Встречающиеся в формулах (4) и (8) интегралы, которые подстановкой $\frac{\varepsilon}{kT} = x$ приводятся к типу:

$$J_k(\alpha) = \int_0^\infty \frac{x^k}{e^{\alpha + x} + 1} dx \quad (1)$$

должны быть вычислены как функция параметра α . Так как эти интегралы элементарно не вычисляются, мы будем искать для важнейших частных случаев их приближенные выражения.

1. Слабое вырождение. Здесь $\alpha \gg 1$ и положительно (в предельном случае мы должны получить классическую теорию). Экспоненциальная функция знаменателя всегда значительно больше единицы, и мы можем положить

$$\frac{1}{e^{\alpha + x} + 1} = \frac{e^{-(\alpha + x)}}{1 + e^{-(\alpha + x)}} = e^{-(\alpha + x)} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n e^{-(\alpha + x)n} =$$

$$\left. \begin{aligned} &= \sum_1^{\infty} (-1)^{n-1} e^{-(\alpha+x)n}, \\ J_k &= \sum_1^{\infty} (-1)^{n-1} e^{-\alpha n} \int_0^{\infty} x^k e^{-nx} dx = \\ &= \sum_1^{\infty} (-1)^{n-1} e^{-\alpha n} \frac{1}{n^{k+1}} \int_0^{\infty} z^k e^{-z} dz, \\ J_k &= \sum_1^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{\Gamma(k+1)}{n^{k+1}} e^{-\alpha n}, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

где Γ —гамма-функция. В частности, при

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}; \quad \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{4}\sqrt{\pi}$$

получаем:

$$J_{\frac{1}{2}}(\alpha) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi} \left(e^{-\alpha} - \frac{e^{-2\alpha}}{2^{\frac{3}{2}}} + \frac{e^{-3\alpha}}{3^{\frac{3}{2}}} + \dots \right) \rightarrow \frac{1}{3}\sqrt{\pi} e^{-\alpha}, \quad (3a)$$

$$J_{\frac{3}{2}}(\alpha) = \frac{3}{4}\sqrt{\pi} \left(e^{-\alpha} - \frac{e^{-2\alpha}}{2^{\frac{5}{2}}} + \frac{e^{-3\alpha}}{3^{\frac{5}{2}}} - + \dots \right) \rightarrow \frac{3}{4}\sqrt{\pi} e^{-\alpha}. \quad (3b)$$

II. Сильное вырождение. α должно быть весьма велико и отрицательно. Положим $-\alpha = a \gg 1$. Тогда

$$J_k(\alpha) = \int_0^{\infty} \frac{x^k dx}{e^{a+x} + 1}. \quad (4)$$

Для этого интеграла при больших значениях a Зоммерфельдом был предложен асимптотический ряд. Нетрудно дать приближенное выражение и для интегралов более общего вида, которые нам понадобятся в дальнейшем:

$$J = \int_0^{\infty} \frac{\psi(x) dx}{e^{-a+x} + 1} \approx \int_0^{\infty} \psi(x) f_0(x) dx; \quad f_0 = \frac{1}{e^{-a+x} + 1}, \quad (5a)$$

$$K = \int_0^{\infty} \frac{\varphi(x) dx}{(e^{-a+x} + 1)(e^{a-x} + 1)} = - \int_0^{\infty} \varphi(x) \frac{df_0(x)}{dx} dx. \quad (5b)$$

Здесь ψ и φ —совершенно произвольные функции, подчиняющиеся только некоторым ограничениям, о которых будет сказано ниже. J и K связаны друг с другом соотношением:

$$K(\varphi) = -\varphi f_0 \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} \frac{\partial \varphi}{\partial x} f_0 dx = -\varphi f_0 \Big|_0^{\infty} + J \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right). \quad (6)$$

Приближенное выражение для K мы можем получить учитывая, что $\frac{df_0}{dx}$ при $x=a$ имеет чрезвычайно крутой максимум, так что на величину интеграла заметное влияние оказывает только вид функции φ вблизи этой точки. Введем

$$z = x - a,$$

$$\varphi(z) = \varphi(0) + z\varphi'(0) + \frac{z^2}{2!}\varphi''(0) + \dots$$

Это разложение φ в ряд Тейлора годится для вычисления интеграла только в том случае, если ряд сходится в области $|x| \leq a$ и если вне этого интервала φ стремится к бесконечности медленнее, чем экспоненциальная функция. Тогда

$$K = \int_{-a}^{+\infty} \frac{\varphi(0) + z\varphi'(0) + \frac{z^2}{2!}\varphi''(0) + \dots}{(e^z + 1)(e^{-z} + 1)} dz.$$

Если при этом a очень велико, то с большой точностью (порядок ошибки e^{-a}) можно заменить нижний предел на $-\infty$. Учитывая, что нечетные степени из нашего ряда выпадают, получаем асимптотическое выражение

$$K = \sum_0^{\infty} \varphi^{(2n)}(0) \frac{K_{2n}}{(2n)!},$$

где

$$K_{2n} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{z^{2n} dz}{(e^z + 1)(e^{-z} + 1)} = 2 \int_0^{\infty} \frac{z^{2n} e^{-z}}{(1 + e^{-z})^2} dz.$$

Используя биномиальный ряд:

$$\frac{1}{(1 + e^{-z})^2} = 1 - 2e^{-z} + 3e^{-2z} - 4e^{-3z} + \dots,$$

получаем:

$$K_0 = 2 \int_0^{\infty} \frac{dz}{(e^z + 1)(e^{-z} + 1)} = 2 \int_1^{\infty} \frac{dt}{(1 + t)^2} = 1,$$

$$K_{2n} = 2 \sum_1^{\infty} (-1)^{l-1} l \int_0^{\infty} z^{2n} e^{-lz} dz;$$

а так как

$$\int_0^{\infty} e^{-lz} z^{2n} dz = \frac{(2n)!}{l^{2n+1}},$$

находим окончательно:

$$K = \{ \varphi + 2(c_2 \varphi^{\text{II}} + c_4 \varphi^{\text{IV}} + \dots) \}_{z=0}, \text{ т. е. } x=a, \quad (7)$$

где

$$c_{2n} = \sum_1^{\infty} \frac{(-1)^{l-1}}{l^{2n}} = 1 - \frac{1}{2^{2n}} + \frac{1}{3^{2n}} - \frac{1}{4^{2n}} + \dots \quad (8a)$$

В частности для $n=1$ получаем известный ряд:

$$c_2 = 1 - \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2} + \dots = \frac{\pi^2}{12}. \quad (8b)$$

Выражение (7) дает искомое асимптотическое представление. Для его образования оказывается необходимым знать значения φ и ее производных только в точке $x=a$. Из (7) легко находим и соответствующее выражение для $J_k(x)$. Полагая

$$\varphi(x) = \frac{1}{k+1} x^{k+1}; \quad \psi(x) = \frac{\partial \varphi}{\partial x} = x^k,$$

находим из (6) и (7):

$$J_k = K(\gamma) = \frac{a^{k+1}}{k+1} + 2\{c_2 k a^{k-1} + c_4 k(k-1)(k-2)a^{k-3} + \dots\} = \\ = \frac{a^{k+1}}{k+1} \left\{ 1 + 2 \left(c_2 \frac{(k+1)k}{a^2} + c_4 \frac{(k+1) \dots (k-2)}{a^4} + \dots \right) \right\}. \quad (9)$$

Как частный случай получаем отсюда:

$$J_{\frac{1}{2}}(a) = \frac{2}{3} a^{\frac{3}{2}} \left(1 + \frac{3c_2}{2a^2} + \dots \right) = \frac{2}{3} a^{\frac{3}{2}} \left(1 + \frac{\pi^2}{8a^2} + \dots \right), \quad (10a)$$

$$J_{\frac{3}{2}}(a) = \frac{2}{5} a^{\frac{5}{2}} \left(1 + \frac{15c_2}{2a^2} + \dots \right) = \frac{2}{5} a^{\frac{5}{2}} \left(1 + \frac{5\pi^2}{8a^2} + \dots \right) \quad (10b)$$

(для случая большого положительного $a = -\alpha$).

§ 9. ГАЗ ФЕРМИ—ДИРАКА

Соотношение 7 (4) переходит на основании § 8 (3) и (10) для двух предельных случаев в следующие:

$$\frac{N}{V} \frac{h^3}{2\pi G} (2mkT)^{-\frac{3}{2}} = \begin{cases} \frac{1}{2} V^{-\frac{1}{2}} \pi \left(e^{-\alpha} - \frac{e^{-2\alpha}}{2^{\frac{3}{2}}} + \dots \right) & \text{для } \alpha \gg 1, \quad (1a) \\ \frac{2}{3} (-\alpha)^{\frac{3}{2}} \left(1 + \frac{\pi^2}{8\alpha^2} + \dots \right) & \text{для } -\alpha \gg 1. \quad (1b) \end{cases}$$

Первый случай (1a) имеет место, когда левая часть уравнения $\ll 1$ (слабое вырождение), второй случай (1b) — когда левая часть $\gg 1$ (сильное вырождение). Решая уравнение относительно α и удерживая только первый член разложения, находим:

$$e^{-\alpha} = \frac{nh^3}{G} (2\pi mkT)^{-\frac{3}{2}} \quad \text{для } \alpha \gg 1, \left(n = \frac{N}{V} \right), \quad (2a)$$

$$-\alpha = \frac{h^2}{2kTm} \left(\frac{3n}{4\pi G} \right)^{\frac{2}{3}} \quad \text{для } -\alpha \gg 1, \left(n = \frac{N}{V} \right). \quad (2b)$$

Для случая (2b) мы найдем еще и второе приближение. Его мы получим всего проще, если подставим значение (2b) в поправочный член (1b) и используем разложение:

$$\left(1 + \frac{\pi^2}{8\alpha^2} \right)^{\frac{2}{3}} = 1 - \frac{2}{3} \frac{\pi^2}{8\alpha^2} + \dots = 1 - \frac{c_2}{\alpha^2} + \dots$$

Мы получаем:

$$-\alpha = \frac{h^2}{2mkT} \left(\frac{3n}{4\pi G} \right)^{\frac{2}{3}} \left\{ 1 - \frac{(2\pi mkT)^2}{12h^4} \left(\frac{4\pi G}{3n} \right)^{\frac{4}{3}} \right\} = \\ = \frac{\mu}{kT} \left\{ 1 - c_2 \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right\}, \quad (3)$$

где

$$\mu = -\frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{4\pi G} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (4)$$

I. Слабое вырождение — $\alpha \gg 1$. В этом случае можно пренебречь единицей в знаменателе выражения § 7 (1) и тогда, используя (2a), получаем максвелловский закон распределения:

$$\frac{N(\epsilon)}{N} d\epsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \frac{1}{\epsilon^{\frac{1}{2}}} d\epsilon. \quad (5a)$$

Из § 7 (4) и (6) и § 8 (3a) и (3b) находим известное соотношение классической кинетической теории $E = \frac{3}{2} NkT$. Используя далее § 7 (8), получаем уравнение состояния идеального газа в обычном виде:

$$pV = NkT = RT. \quad (5b)$$

Найдем еще для этого предельного случая выражение энтропии из § 5 (10) или (11). Пренебрегая единицей по сравнению с $e^{-\alpha}$ (но не по сравнению с α), мы можем положить:

$$\sum \lg \left(1 + e^{-\alpha - \frac{\epsilon}{kT}} \right) = \sum e^{-\alpha - \frac{\epsilon}{kT}} = \sum n_k = N$$

и тогда находим выражение энтропии в виде:

$$S = kN \left(1 + \alpha + \frac{E}{NkT} \right) = kN \left(\frac{5}{2} + \alpha \right).$$

Подставляя значение α из (2a), вводя газовую постоянную $R = kN$ и концентрацию частиц (5b) $n = \frac{p}{kT}$, получаем окончательно

$$S = R \left\{ \frac{5}{2} \lg T - \lg p + C \right\}, \quad (6a)$$

где

$$C = \lg \frac{G (2\pi m)^{\frac{3}{2}} (ek)^{\frac{5}{2}}}{h^3} \quad (6b)$$

(e — основание натуральных логарифмов).

Мы приходим, таким образом, к известному выражению Штерна — Тетроде с правильным выражением константы энтропии C . Следует заметить, что статистика Бозе — Эйнштейна ($\gamma = -1$) привела бы точно к такому же результату. Таким образом приведенное значение C следует рассматривать скорее не как следствие новой статистики, а как следствие квантования движений (разделение фазового пространства на ячейки h^3). В классической статистике в качестве постоянной энтропии вошел бы только неудобный, запутывающий дело (и неверный) член $\lg N$, который здесь устраняется вовсе.

II. Сильное вырождение — $\alpha \gg 1$. Рассмотрим теперь важный для нас случай сильного вырождения, когда $a = -\alpha$ большое положительное число. В этом случае поправочный член в (3) будет мал. Этот поправочный член является началом разложения по положительным степеням $\frac{kT}{\mu}$, которое начинается с квадратичного члена, играющего роль только при очень высоких температурах. Мы можем поэтому положить:

$$\alpha = -\frac{\epsilon_0}{kT}; \quad \epsilon_0 = \mu \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \dots \right\}, \quad (7)$$

где ϵ_0 можно считать постоянным вплоть до такой высокой температуры, при которой kT делается сравнимым с μ , т. е. вплоть до температуры вырождения [§ 7 (5)]. Функция распределения, согласно § 7 (1), в этом случае будет:

$$N(\epsilon) d\epsilon = V \frac{2\pi G (2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{\epsilon^{\frac{1}{2}} d\epsilon}{e^{\frac{-\epsilon_0 + \epsilon}{kT}} + 1}, \quad (8a)$$

или, если относить ее к импульсам [ср. § 6 (12)]:

$$N(\mathbf{p}) dp_x dp_y dp_z = \frac{VG}{h^3} \frac{dp_x dp_y dp_z}{e^{\frac{-\epsilon_0 + \epsilon}{kT}} + 1} = \frac{VG}{h^3} f_0 dp_x dp_y dp_z, \quad (8b)$$

где

$$f_0 = \frac{1}{e^{\frac{-\epsilon_0 + \epsilon}{kT}} + 1}. \quad (9)$$

Найденная функция распределения характерным образом отличается от максвелловского закона (5a); она показана графически на рис. 2. Ниже критического значения

$$\epsilon = \mu = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{4\pi G} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (10)$$

при не слишком высоких температурах (т. е. $kT \ll \mu$) величина экспоненциальной функции в знаменателе (9) мала по сравнению с единицей. Поэтому при $\epsilon < \mu$ получается приблизительно постоянное значение f_0 . Наоборот, при значениях ϵ выше критического экспоненциальная функция значительно больше единицы, и мы получаем экспоненциальный ход функции распределения в согласии с максвелловским законом. Спадение кривой f_0 вблизи критического значения ϵ тем круче, чем ниже температура T , и в пределе при $T \rightarrow 0$ получаем прямоугольную форму кривой с резким изломом. И только при очень высоких температурах мы приходим к чистой экспоненциальной функции, как того требует классическая статистика.

Таким образом даже при абсолютном нуле температуры частицы не находятся в покое, а обладают самыми различными энергиями вплоть до максимального значения $\varepsilon = \mu$; газ имеет определенную энергию абсолютного нуля. Наглядное обоснование энергии абсолютного нуля содержится в принципе Паули, согласно которому в каждой ячейке h^3 может находиться не более 1 (или соответственно G) частиц. Распределение при $T=0$ будет таким, при котором все N самых низких ячеек заняты; при этом от газа нельзя уже больше отнять никакой энергии. При повышении температуры распределение по ячейкам „разрыхляется“ и в конце концов плотность распределения в фазовом пространстве делается настолько малой, что получается ничтожная вероятность найти электрон в какой-либо из ячеек h^3 . Тогда (9) переходит в обычное максвелловское распределение (5а).

Величина максимальной энергии при $T=0$ дается выражением (10). Принимая, что на каждый атом металла приходится z свободных электронов и обозначая через n_0 число атомов в см^3 (так что $n = zn_0$), находим для различных металлов следующие значения не зависящей от z_0 величины $\mu z^{-\frac{2}{3}}$ в вольтах:

ТАБЛИЦА 1

Металл	Li	Na	K	R	Cs	Cu	Ag	Au	Mg	Ca	Hg
$n_0 \cdot 10^{-22}$	4,65	2,54	1,33	1,08	0,85	8,48	5,88	5,90	4,22	2,29	4,19
$\mu z^{-\frac{2}{3}} \text{ (V)}$	4,7	3,1	2,1	1,8	1,5	7,1	5,5	5,5	4,4	3,0	4,4

Металл	Al	Zr	Pb	Th	Ta	Mo	W	Fe	Ni	Pd	Pt
$n_0 \cdot 10^{-22}$	6,00	4,26	3,31	2,86	5,50	6,40	6,25	8,49	9,00	6,54	6,62
$\mu z^{-\frac{2}{3}} \text{ (V)}$	5,6	4,4	3,8	3,3	5,3	5,8	4,8	7,1	7,3	5,9	5,9

Максимальная энергия абсолютного нуля получается умножением приведенных цифр на $z^{\frac{2}{3}}$, если z — число отщепляющихся электронов на атом. Если даже только один электрон на атом ведет

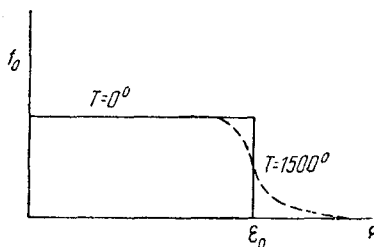


Рис. 2. Функция распределения Ферми — Дирака.

себя как свободный, мы получаем для энергии абсолютного нуля в различных металлах величину от 2 до 10 V. Эта величина оказывается чрезвычайно большой по сравнению с kT ($= 8,55 \cdot 10^{-5} \cdot TV$) при всех осуществимых температурах.

Для теплоемкости и давления электронного газа мы находим существенные отличия от классических законов. Полный запас энергии дается выражением § 7 (6). Согласно § 7 (4) получаем:

$$E = NkT \frac{J_3}{J_1 \frac{2}{2}}.$$

Используя далее разложение § 8 (10) и § 9 (3), мы находим выражение для энергии в виде ряда:

$$\begin{aligned} E &= N \frac{3}{5} \mu \left\{ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \dots \right\} = \\ &= V \left\{ \frac{3n\hbar^2}{10m} \left(\frac{3n}{4\pi G} \right)^{\frac{2}{3}} + \frac{\pi^2 nm}{2h^2} \left(\frac{4\pi G}{3n} \right)^{\frac{2}{3}} (kT)^2 \right\}. \end{aligned} \quad (11)$$

Полная энергия, таким образом, складывается из постоянного слагаемого, энергии абсолютного нуля и из переменной, возрастающей с температурой, части, которая как раз и определяет теплоемкость. На основании (11) получаем для теплоемкости, отнесенной к одному электрону, величину:

$$c_v = \frac{\partial E}{\partial T N} = \frac{3}{2} k \frac{\pi^2 kT}{3\mu} = \frac{3}{2} k \frac{kT 2\pi^2 m}{h^2} \left(\frac{4\pi G}{3n} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (12)$$

Теплоемкость линейно возрастает с температурой, причем, при $T=0$, $c_v=0$. Но и при сравнительно высоких температурах c_v все еще значительно меньше классического значения $\frac{3}{2} k$, даваемого законом равномерного распределения энергии. Полагая $\mu = xV$ (см. приведенную выше таблицу), мы находим величину коэффициента в (12):

$$\frac{\pi^2 kT}{3 \mu} = 2,81 \cdot 10^{-4} \frac{T}{x}.$$

Мы получаем, таким образом как первый большой успех теории устранение основной трудности классических представлений, указанной в § 1. Теперь оказывается вполне возможным принять очень большое число свободных электронов (порядка числа атомов) без того, чтобы этим заметно изменить величину теплоемкости металла. Даваемая (12) величина теплоемкости современными методами не может быть обнаружена.

В соответствии с наличием большой энергии абсолютного нуля возникает и давление при абсолютном нуле, которое мы можем найти из § 7 (8) и § 9 (11):

$$p = \frac{2}{3} \frac{E}{V} = \frac{2}{5} n\mu = \frac{n\hbar^2}{5m} \left(\frac{3n}{4\pi G} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (13)$$

Для электронного газа в металле величина давления получается порядка 10^5 ат . Это давление никак не проявляется при различных процессах, потому что оно компенсируется электростатическими силами, мешающими электронам разлететься из металла, и таким образом его роль сводится лишь к поддержанию равновесия в металле.

Представляет также интерес выражение для энтропии. Из § 5 (10), § 6 (11) получается:

$$S = kN \left\{ \alpha + \frac{E}{NkT} + \frac{V}{N} \frac{2\pi G (2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \epsilon^{1/2} \lg \left(1 + e^{-\alpha - \frac{\epsilon}{kT}} \right) d\epsilon \right\},$$

и согласно § 7 (7) и (8):

$$S = kN \left\{ \alpha + \frac{E}{NkT} - \frac{pV}{NkT} \right\} = kN \left\{ \alpha + \frac{1}{3} \frac{E}{NkT} \right\}.$$

При этом по § 7 (4) и (6):

$$\frac{E}{NkT} = \frac{J_3}{J_1},$$

так что, рассчитывая энтропию на моль вещества ($kN = R$), находим

$$S = R \left(\frac{1}{3} \frac{J_3}{J_1} + \alpha \right). \quad (14)$$

Учитывая (2a) и разложение § 8 (3), получаем для больших T классическое выражение (6); наоборот, для низких температур находим по (14), § 8 (10a) и (10b), что величина энтропии стремится к нулю ($\alpha = -\infty$) в полном соответствии с тепловой теоремой Нернста.

§ 10. ТЕОРИЯ ЭФФЕКТА ДЖОНСОНА*

Общие принципы статистики справедливы для любой физической системы. Однако, как мы увидим ниже, одна и та же система может быть часто описана совсем различными способами, причем рациональный выбор способа описания может привести к весьма значительным упрощениям. Поучительным примером, который тесно связан с излагаемыми здесь проблемами и имеет, кроме того, большое практическое значение, может служить явление возникновения в проводнике электродвижущих сил, вызванных беспорядочным тепловым движением носителей электричества. Существование этого эффекта, являющегося одной из главных причин возникновения мешающих шумов в ламповых усилителях, может быть доказано прямым опытом.**

* § 10, 11 написаны при участии Эттрода (A. Etzrod), Геттинген.

** См. работу Джонсона.³⁰ Явление было впервые указано Шоттки.¹³

Наглядная картина явления, которую здесь можно дать, состоит в том, что вследствие теплового движения электронов создаются колебания плотности электричества, которые и вызывают изменение потенциала. Непосредственный атомистический расчет явления, однако, не может быть проведен просто, так как всякое такое изменение плотности изменяет и распределение потенциала, и мы должны были бы учесть здесь и ту работу, которая совершается при всяком изменении равномерного распределения. В этом случае взаимодействием электронов пренебрегать уже нельзя. Однако выбирая подходящий способ описания системы, именно используя разложение Фурье по собственным колебаниям, мы и здесь легко достигаем желаемого результата.³²

Рассмотрим цепь (рис. 3), состоящую из проводника I , замкнутого на контур II . В дальнейшем мы все время будем предполагать, что вся система находится при одинаковой температуре T . Проводник I имеет чисто омическое сопротивление R , сопротивление остальной части R_0 вообще комплексно и зависит поэтому от частоты (индекс ν). Тогда вследствие теплового движения электронов I действует как генератор, дающий переменное напряжение всевозможных частот. Величина возникающего тока будет определяться общим сопротивлением цепи $R + R_0$.

В таком процессе от I к II передается некоторая энергия и наоборот. В состоянии термического равновесия оба количества энергии должны быть в среднем равны, причем это равенство должно соблюдаться для колебаний любого интервала частот. Действительно, если бы, например, I создавал более высокое напряжение с частотой ν_I , а II — с частотой ν_{II} , то мы могли бы, включая лишенный потерь резонансный контур, настроенный на частоту ν_I , уменьшить перенос энергии от контура II ; II нагревался бы за счет энергии I ; мы пришли бы тогда к противоречию со вторым началом термодинамики. Путем аналогичных рассуждений мы заключаем также, что создаваемое I напряжение не может зависеть от природы этого проводника. Так например, заменяя I другим проводником с тем же самым R , мы не изменим переноса энергии от II к I , так как электрические свойства полной цепи остались неизменными. Следовательно, и перенос энергии от I к II также не может измениться. Искомая электродвижущая сила должна быть для любого интервала частот универсальной функцией сопротивления проводника и его температуры. От остальных величин она не может зависеть вовсе.

Для того чтобы рассчитать величину электродвижущей силы, мы можем, не уменьшая общности результата, рассмотреть какую-либо специальную, особенно подходящую для расчетов систему. Мы выберем схему, изображенную на рис. 4: два проводника с одинаковым чисто омическим сопротивлением R соединены проводами длины l , самоиндукция и емкость которых на единицу длины подобраны так, что как раз $R = \sqrt{\frac{L}{C}}$; омическое сопротивление самих проводов равно нулю. При таком подборе линий, как известно, исчезает отражение на концах,

так что посланная с одного конца энергия целиком переходит на сопротивление второго конца. Это будет справедливым и для колебательной энергии, создаваемой тепловым движением.

В состоянии термического равновесия в проводах будут распространяться бегущие волны, которые будут создавать два равных потока энергии, посылаемые сопротивлениями на концах. Если внезапно отключить сопротивления, то мгновенная энергия окажется уловленной в линии. Ее величина должна быть равна той энергии, которая возникает при температуре T , вследствие теплового движения в самой линии. Наша линия представляет собой электрическую колебательную систему, которая, как и струна,* обладает

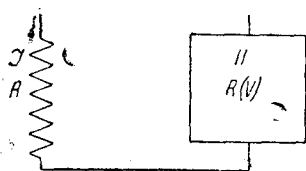


Рис. 3. К теории эффекта Джонсона. Схема I.

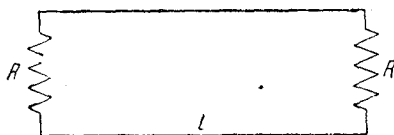


Рис. 4. К теории эффекта Джонсона. Схема II.

рядом независимых собственных колебаний, длины волн которых

$$\frac{2l}{1}, \frac{2l}{2}, \frac{2l}{3} \dots \frac{2l}{n}.$$

Соответствующие им частоты будут:

$$\nu_n = \frac{nv}{2l}, \quad (n = 1, 2, 3 \dots), \quad (1)$$

где v — скорость распространения волн в линии. Поэтому приходящееся на интервал частот $d\nu$ число собственных колебаний будет равно $\frac{2l}{v} d\nu$. Каждое собственное колебание ведет себя как обычный осциллятор, его средняя тепловая энергия** будет kT , и мы получаем для средней энергии на определенный интервал частот:

$$\epsilon(\nu) d\nu = kT \frac{2l}{v} d\nu, \quad (2)$$

* Потому что и для линии будет справедливо уравнение колебания:

$$\frac{\partial^2 I}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 I}{\partial t^2}$$

с граничными условиями $I = 0$ на концах.

** Здесь можно воспользоваться классическим выражением средней энергии осциллятора, поскольку интересными являются лишь большие частоты, для которых $h\nu \ll kT$. Только такие большие частоты и смогут пройти через макроскопические колебательные контуры, употребляемые в измерениях. Поэтому вопрос о том, в какой мере было бы более последовательным квантование собственных колебаний, равно как и вопрос об обрывании спектра твердого тела на малых частотах, аналогично тому, как это делается в теории теплоемкости Дебая, здесь не должен затрагиваться.

а для плотности энергии получается

$$kT = \frac{2}{v} dv.$$

Если теперь вновь приключить сопротивления, то энергия в линии должна остаться той же самой и притом для любого интервала частот. Но теперь уже отражения на концах нет, и происходит энергетический обмен между сопротивлениями на краях. Сумма обоих, одинаковых по величине, потоков должна создать как раз найденную выше плотность энергии, и следовательно (так как поток равен произведению плотности на скорость) каждое сопротивление должно посылать в линию за единицу времени в интервале частот dv энергию

$$kT dv.$$

Точно такое же количество энергии будет и поглощаться каждым сопротивлением.

Отсюда сейчас же может быть получена величина электродвижущей силы $E(v)$. Результирующий ток $I(v)$ равен $\frac{E(v)}{2R}$ (R — полное сопротивление цепи); поглощаемая проводником, например, I энергия равна:

$$I^2 R dv = \frac{E_v}{4R} dv.$$

Сравнивая полученное выражение со значением $kT dv$, находим:

$$E_v dv = 4RkT dv, \quad (3)$$

что и определяет величину средней электродвижущей силы.

Найденный результат в согласии с предыдущими соображениями оказывается не зависящим вовсе от природы проводника и от особенностей контура. Его экспериментальное подтверждение в опытах, которые описываются ниже, является доказательством того, что носители электричества в металлах участвуют в тепловом движении. Относительно же самого механизма явления электропроводности, равно как и о природе самих носителей, никаких выводов отсюда сделать, разумеется, невозможно.

§ 11. Экспериментальное доказательство эффекта Джонсона. Определение числа Лошмидта

В рассматриваемом эффекте приходится иметь дело с быстрыми колебаниями напряжения очень малой амплитуды, и поэтому для его доказательства требуются весьма чувствительные методы измерения переменного напряжения.

Джонсон использовал для этой цели шестикаскадный ламповый усилитель, к входным клеммам которого приключался исследуемый проводник (рис. 5). Связь между отдельными ступенями осуществлялась обычным способом и была в широких пределах не завися-

щей от частоты. В один из каскадов вводился либо настроенный контур с переменным затуханием, либо полосовой фильтр. На выходе усилителя ставился термоэлемент с гальванометром; отклонения гальванометра, как известно, пропорциональны квадрату тока на выходе.

Для количественных измерений инструмент на выходе должен быть прокалиброван в единицах напряжения на входе. Связь между средним квадратом входного напряжения и током на выходе может быть охарактеризована зависящим от частоты коэффициентом (имеющим в данном случае размерность электропроводности):

$$\frac{\text{ток на выходе}}{\text{напряжение на входе}} = \frac{I(v)}{E(v)} = \chi(v).$$

Представляя вместо $E(v)$ в § 10 (30) $\frac{I(v)}{\chi(v)}$, получаем:

$$I^2(v) = 4RkT\chi(v)^2. \quad (1)$$

В эксперименте не могут быть проведены измерения для какой-либо определенной частоты, а приходится оперировать с интегралом по всей области частот:

$$I^2 = 4RkT \int_0^\infty \chi^2 dv. \quad (2)$$

Практически при этом, конечно, ограничиваются конечной областью частот, ширина которой зависит от затухания введенного контура. Величина интеграла может быть вычислена графически из полученной „резонансной кривой“ и характеристики усилителя.

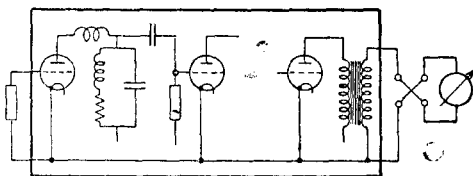


Рис. 5. Схема опытов Джонсона.

При проведении эксперимента оказалось, что даже при незамкнутых входных клеммах усилителя гальванометр дает некоторое отклонение. Такой нулевой эффект возникает вследствие неидеального экранирования усилителя от внешних влияний, а также в результате „дробового эффекта“ (Schrotheffekt)* и теплового движения в остальных частях самого усилителя; все наблюдаемые значения исправляются вычитанием нулевого эффекта. Результаты измерений полностью подтвердили теоретические заключения о свойствах эффекта. Была установлена пропорциональность температуры и постоянство отношения $\frac{E^2}{R}$ как для электронных, так и для ионных проводников.

Эффект Джонсона дает новую возможность экспериментального определения болтцмановской постоянной [соотношение (2)] и

* Подробнее об этом см., например, статью В. Л. Грановского, Успехи физич. наук 13, 805, 1933. (Прим. перев.).

вместе с этим числа Лошмидта N . Значение N , полученное в опытах самого Джонсона, оказалось примерно на 7% ниже общепринятого; однако новые измерения Виллиамса и Татчера³³ дали для k значение $1,378 \cdot 10^{-16}$ эрг/град, в очень хорошем согласии с принятым в настоящее время значением $1,371 \cdot 10^{-16}$, получаемыми иными методами.

Эффект Джонсона представляет значительный интерес для усилительной техники. Эффектом Джонсона совместно с дробовым эффектом определяется нижний предел для возможности усиления малых переменных напряжений. Дробовой эффект можно сильно ослабить, заставляя лампы (быть может, потребуется специальная их конструкция) работать при полном пространственном заряде. В этом случае помехи, связанные с тепловым движением, будут играть доминирующую роль. Для уменьшения этих последних может быть указано несколько возможностей. Во-первых, можно сделать сопротивление между катодом и сеткой первой лампы достаточно малым;* этот путь, однако, ограничен по ряду основных условий усилительной и измерительной техники. Другая возможность, о которой, правда, может идти речь лишь в специальных случаях, заключается в понижении температуры входного сопротивления. И, наконец, для измерительных цепей можно острой настройкой на определенную частоту сильно понизить значение интеграла в (2) и тем самым уменьшить и величину $\overline{E^2}$.

Для того чтобы дать представление о величине эффекта, приводим в заключение численный пример. При комнатной температуре, в интервале частот 5000 герц, мощность, выделяемая джонсон-эффектом, около 10^{-16} W. Отсюда получаем для величины напряжения на сопротивлении в 1 MΩ

$$E = \sqrt{10^{-16} \cdot 10^6} = 10^{-5} \text{ V.}$$

* Этот элемент схемы имеется и у остальных каскадов; однако его влияние в первой лампе значительно больше, нежели в последующих.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Riecke, Ann. d. Phys. **66**, 453, 545, 1898; P. Drude, там же, **1**, 566, 1900; **3**, 370, 1900; **7**, 687, 1902; H. A. Lorentz, Proc. Ac. Amst. **7**, 438; 585, 684, 1905; The Theory of Electrons; Report Congr. Solvay 1924; N. Bohr, Metallernes Elektrontheorie. Diss. Kopenhagen, 1911.
 2. I. Kikoin u. I. Fakidow, Z. Physik **71**, 393, 1931.
 3. W. Pauli, Z. Physik **41**, 81, 1927.
 4. A. Sommerfeld, Z. Physik **47**, 1, 1928.
 5. W. V. Houston, Z. Physik **48**, 449, 1928.
 6. F. Bloch, Z. Physik **52**, 555, 1928; **59**, 208, 1930.
 7. R. Peierls, Ann. d. Phys. **4**, 121, 1930; **5**, 244, 1930.
 8. L. Nordheim, Ann. d. Phys. **9**, 607, 1931.
 9. K. Darrow, Elementare Einführung in die physikalische Statistik, Lpz., 1931.
 10. L. Brillouin, Die Quantenstatistik, Berlin, 1931.
 11. R. H. Fowler, Statistical Mechanics, Cambridge, 1929.
 12. G. E. Uhlenbeck, Over statistische Methoden in der Theorie der Quanta, Diss. Leiden 1927; R. Pierls, Ergeb. d. Exakt. Naturwiss. **XI**, 264, 1932.
 - 12a. Pauli, Z. Physik **31**, 765, 1925.
 13. W. Heisenberg, Z. Physik **38**, 411, 1926.
 14. P. Dirac, Proc. Roy. Soc. A, **112**, 661, 1926.
 15. P. A. Dirac, Proc. Cambr. Phil. Soc. **25**, 62, 1929.
 16. I. von Neumann, Z. Physik **57**, 30, 1929; O. Klein, ebenda **72**, 767, 1931.
 17. N. Bose, Z. Physik **26**, 178, 1924.
 18. A. Einstein, Berl. Ber. 1924, 261; 1925, 3.
 19. E. Fermi, Z. Physik **36**, 902, 1926; Dirac, Proc. Roy. Soc. A **112**, 661, 1926.
 20. W. Pauli, Z. Physik **41**, 81, 1927; G. E. Uhlenbeck, Diss. Leiden 1927; R. H. Fowler, Statistical Mechanics, Cambridge, 1929.
 21. W. Heisenberg, Z. Physik **41**, 239, 1927.
 22. F. Hund, Z. Physik **42**, 93, 1927.
 23. F. Rasetti, Proc. Nat. Ac. Sci. **15**, 515, 1929.
 24. K. F. Bonhoeffer u. P. Harteck, Z. physik. Chem. **4**, 113, 1929.
 25. A. Eucken u. K. Hiller, Z. physik. Chem. **4**, 142, 1929.
 26. E. Wigner, Ung. Akad. Wiss., 1929; P. Ehrenfest u. R. Oppenheimer, Phys. Rev. **37**, 333, 1931.
 27. W. Heitler u. G. Herzberg, Naturwiss. **17**, 673, 1929.
 28. G. E. Uhlenbeck u. L. Gropper, Phys. Rev. **41**, 79, 1932.
 29. A. Sommerfeld, Z. Physik **47**, 1, 1928; L. Nordheim, Ann. d. Phys. **9**, 607, 1931, §11.
 30. J. B. Johnson, Phys. Rev. **32**, 97, 1928.
 31. W. Schottky, Ann. d. Phys. **57**, 571, 1918.
 32. H. Nyquist, Phys. Rev. **32**, 110, 1928.
 33. Williams a. Thatcher, Phys. Rev. (2) **40**, 121, 1932.
-