1935 г. *Т. XV, вып. 7*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ТЕОРИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ *

Л. Нордгейм

III. КИНЕТИЧЕСКАЯ ТРАКТОВКА СТАТИСТИКИ. ТЕОРИЯ ЛОРЕНЦА ЗОММЕРФЕЛЬДА **

§ 1. Подсчет соударений в квантовой теории

В предыдущих рассуждениях мы употребляли статистический метод. Задача состояла в том, чтобы из всех возможных состояний электронного газа в металле найти наивероятнейшее. Вопрос о механизме установления такого наивероятнейшего распределения не затрагивался вовсе, и поэтому весь метод оказывается непригодным для изучения процессов, при которых изменяется состояние системы. Сюда относятся в частности все явления, связанные с наличием токов. В классической физике этот пробел восполняется кинетической теорией, которая позволяет изучать временные изменения функции распределения. Цель настоящей главы состоит в изложении соответствующей теории для квантовой статистики.

При помощи H-теоремы Больцмана в теории газов доказывается, что в изолированной системе всегда устанавливается максвелловское распределение. В основе этого вывода лежат два положения: механический закон соударений и гипотеза молекулярного хаоса, согласно которой близкие молекулярные состояния в среднем встречаются одинаково часто. Из этих положений вытекает классическое выражение для числа соударений, которое с необходимостью приводит к максвелл-больцмановской статистике.

Однако известно, что последняя должна быть заменена либо статистикой Эйнштейна-Бозе, либо Ферми-Дирака. Следовательно, и классический подсчет соударений не может быть верен, и необходимо исследовать, как он должен быть изменен в квантовой теории. Для этого прежде всего сформулируем старый метод подсчета в духе квантовой механики.

Пусть ряд возможных стационарных состояний отдельной частицы характеризуется энергией $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots \varepsilon_k$. Пусть далее имеется некоторое распределение N_s по отдельным интервалам энергии $\Delta\varepsilon_s$;

---

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

** См. Успехи физических наук 15, 570, 1935, 15, 675, 1935.

число ячеек в интервале — A_s. (Попрежнему $N_s = A_s n_k$, где n_k — наивероятнейшее число частиц в состоянии k. Все рассуждения можно вести как с величинами N_s, так и с n_k.) Взаимодействие между частицами можно просто учесть, если чисто формально ввести вероятность перехода. Для случая взаимодействия двух частиц (соударение) можно говорить о вероятности $V_{i'\,k'}^{i\,k}$ того, что в течение секунды произойдет квантовый скачок из ячеек i, k в ячейки i', k'. Само понятие элементарной вероятности еще не является специфичным для квантовой теории и может быть с успехом использовано для подсчета соударений и в классической теории.

Обычно принимается, что при начальном заполнении интервалов (перед ударом) N_r и N_s число переходов в интервалы r' и s' может быть выражено следующим образом:

$$W_{r'\,s'}^{r\,s} = V_{r'\,s'}^{r\,s} N_r N_s A_r A_s. \tag{1}$$

При этом считают, что все $V_{r'\,s'}^{r\,s}$ почти не отличаются друг от друга, если i все время лежит внутри интервала r, а k, i', k' — внутри s', r', s'. Величины $A_{r'}$, $A_{s'}$ рассматриваются как заданные константы. Заметим, что число переходов может быть записано и в таком виде:

$$W_{i'\,k'}^{i\,k} = V_{i'\,k'}^{i\,k} n_i n_k,$$

где n имеет указанное выше значение. При этом

$$W_{r'\,s'}^{r\,s} = A_r\ A_s\ A_{r'}\ A_{s'}\ W_{i'\,k'}^{i'\,k}. \tag{1a}$$

Как показывает выражение (1), число соударений зависит только от степени заполнения начальных состояний.

Элементарные вероятности $V_{r'\,s'}^{r\,s}$ могут быть вычислены из закона силового взаимодействия между частицами. При очень общих предположениях можно показать *, что $V \neq 0$ только в тех случаях, когда выполняется закон сохранения энергии:

$$\varepsilon_r + \varepsilon_s = \varepsilon_{r'} + \varepsilon_{s'}, \tag{2}$$

и что вероятности прямых и обратных переходов одинаковы:

$$V_{r'\,s'}^{r\,s} = V_{r\,s}^{r'\,s'}. \tag{3}$$

Последний результат соответствует обратимости механических процессов в классической теории.

Основное выражение (1) неизбежно приводит к классической статистике. Действительно, статистическое равновесие будет достигнуто только тогда, когда частота прямых и обратных процессов одинакова. Это дает соотношение:

$$A_{r'}\ A_{s'}\ V_{r'\,s'}^{r\,s}\ N_r\ N_s = A_r\ A_s\ V_{r\,s}^{r'\,s'}\ N_{r'}\ N_{s'},$$

* См., например, работу Паули [1]. Там же продискутирован вопрос о том, чем должна быть заменена в квантовой механике гипотеза молекулярного хаоса. Следует отметить, что соответствующее предположение уже содержится в соотношении (1).

которое на основании (3) может быть написано в следующем виде:

$$\frac{N_r N_s}{A_r A_s} = \frac{N_{r'} N_{s'}}{A_{r'} A_{s'}} .$$

Учитывая соотношение (2) и поступая затем обычным способом, мы приходим к максвелл-больцмановскому распределению:

$$\frac{N_r}{A_r} = n_r = C e^{-\beta \varepsilon_r} .$$

Для статистики Ферми-Дирака характерным является ограничение, вносимое принципом Паули. Отсюда следует, что не может быть таких процессов, при которых частица могла бы попасть в занятую ячейку. Если не все ячейки интервала конечных состояний свободны, то нужно учитывать лишь те процессы, которые приводят к незанятым конечным состояниям. Это обстоятельство можно учесть количественно, если ввести в выражение (1) дополнительный множитель $1 - \frac{N_{s'}}{A_{s'}}$ (или $1 - n_{k'}$), дающий отношение числа свободных ячеек к полному их числу в данном интервале. Тогда для числа соударений получается следующее выражение:

$$W^{r\,s}_{r'\,s'} = V^{r\,s}_{r'\,s'}\, N_r\, N_s\, A_{r'}\left(1 \overline{(+)} \frac{N_{r'}}{A_{r'}}\right) A_{s'}\left(1 \overline{(+)} \frac{N_{s'}}{A_{s'}}\right). \qquad (4)$$

Соответствующая модификация закона в статистике Эйнштейна-Бозе не может быть проведена так наглядно. Качественно, однако, ясно, что поправка должна привести к увеличению вероятности переходов, для которых конечное состояние уже занято. Такой результат получается потому, что комплексии, в которых конечное состояние охватывает больше, нежели одну частицу, обладают и бо́льшим статистическим весом по сравнению с больцмановской статистикой (ср. пример 5, ч. 1, § 3); такие распределения должны поэтому осуществляться чаще. Число соударений и здесь будет зависеть от степени заполнения конечных состояний. Простейшую форму возможной поправки мы получим, заменив в приведенном выше поправочном множителе знак минус на плюс (см. формулу 4). Истолкование такого поправочного члена может быть дано в теории излучения Эйнштейна [2] (статистика фотонов); его форма связана с наличием вынужденного испускания, т. е. с усилением общей эмиссии в том случае, когда уже имеются фотоны с излучаемой частотой.

Рассмотрим теперь общий случай процесса, при котором произвольное число частиц переходит из области состояний s_1, s_2, . . . в s_1', s_2', . . . Тогда число соударений (частота наступления процесса) будет дано выражением:

$$W^{s_1\, s_2 \cdots}_{s_1'\, s_2' \cdots} = V^{s_1\, s_2 \cdots}_{s_1'\, s_2' \cdots} N_{s_1} N_{s_2} \cdots (A_{s_1'} - \gamma_1 N_{s_1'})(A_{s_2'} - \gamma_2 N_{s_2'}) \cdots \qquad (5a)$$

или

$$W^{k_1\, k_2 \cdots}_{k_1'\, k_2' \cdots} = V^{k_1\, k_2 \cdots}_{k_1'\, k_2' \cdots} n_{k_1} n_{k_2} \cdots (1 - \gamma_1 n_{k_1'})(1 - \gamma_2 n_{k_2'}) \cdots \qquad (5b)$$

Здесь γ_i — введенный в ч. 1, § 4 символ, имеющий в каждой из трех статистик свое значение. В общем случае в процессе могут участвовать частицы, принадлежащие к различным статистикам (примером может служить взаимодействие фотонов и электронов). Поэтому символ γ снабжен индексом. Элементарная вероятность V зависит только от характера взаимодействия, но не зависит вовсе от специального вида функций распределения. Для элементарной вероятности и здесь должно выполняться соотношение взаимности (3).

Новое выражение для числа соударений выглядит настолько непривычно, что могло бы возникнуть, пожалуй, даже недоверие к тем наглядным и простым рассуждениям, которые мы положили в основу его вывода. Поэтому чрезвычайно важно, что этот закон может быть выведен и непосредственно из общих принципов квантовой механики. Здесь мы укажем только общий ход рассуждений. Система в целом может быть описана одной единственной шредингеровской функцией, в которую войдут в качестве переменных все координаты отдельных частиц $q_1, q_2, \ldots q_i$ (q_i — координата i-й частицы). Гамильтонова функция всей системы должна быть симметрична по отношению к отдельным частицам; она может быть записана в следующем виде:

$$H(q_1 \cdots q_i \cdots) = \sum_i H_0(q_i) + \sum_{ik} H_1(q_i q_k) + \sum_{ikl} H_2(q_i q_k q_l) + \cdots \tag{6}$$

Здесь H_0 — энергия одной единственной частицы, в предположении, что остальных частиц нет вовсе. H_1 выражает взаимодействие каждой пары частиц (например кулоновские силы). Суммирование H_0 производится по всем отдельным частицам, по H_1 — по всем парам частиц и т. д. Все функции H_0, все функции H_1 и т. д. являются одинаковыми функциями своих аргументов; этим и осуществляется симметрия полной функции (6) по отношению ко всем частицам. Этим же самым обеспечивается и распадение решений уравнения Шредингера на различные классы симметрии, свойственные каждой из статистик. Если взаимодействие мало, то в (6) превалирующую роль будет играть только первый член, а высшие члены можно рассматривать как малое возмущение. В этом случае полная шредингеровская функция может быть представлена в виде разложения по собственным функциям невозмущенной системы. Для последних следует брать, конечно, только функции нужной симметрии, т. е. либо функции (3) (ч. 1, § 2), либо (4) в зависимости от того, с какой из статистик мы имеем дело. Для соответствующей проблемы возмущения можно положить:

$$\psi(q_1 \cdots t) = \sum a_{k_1 k_2} \cdots (t) \cdots \psi_{k_1 k_2} \cdots (q_1 \cdots). \tag{7}$$

Каждое из $\psi_k \cdots$ соответствует тому случаю (ч. 1, § 2), когда одна частица находится как раз в состоянии k_1, вторая — в состоянии k_2 и т. д.; иными словами, каждая функция ψ описывает одно, вполне определенное состояние полной системы. Квадраты коэфициентов в (7) дают вероятность того, что система в момент времени t будет находиться в соответствующем состоянии. Применяя к этим коэфициентам $a_{k_1 k_2} \cdots$ обычный метод теории возмущения, оказывается возможным выразить результат при помощи вероятности перехода, которая при этом и получается в форме соотношения (5). Фактор $(1 - \gamma n_k')$ входит при этом совершенно автоматически. Изложенный здесь результат для случая статистики Эйнштейна-Бозе был получен Дираком [3]; соответствующие расчеты для статистики Ферми-Дирака (и их обобщение) были даны Иорданом и Вигнером [4,5].

§ 2. H-теорема

С новым выражением для числа соударений оказывается возможным оперировать в точности так же, как и с классическим *.

* См. работы Нордгейма [6] и Паули [1]. В последней работе разобран также важный для статистики фотонов случай, когда число частиц во время процесса не остается постоянным.

В дальнейшем мы будем рассматривать только такие процессы, в которых участвуют всего две частицы и притом подчиняющиеся одной и той же статистике. В состоянии равновесия условие одинаковой повторяемости компенсирующихся процессов

$$W_{r' s'}^{r\, s} = W_{r\, s}^{r' s'}$$

может быть записано согласно § 1 (5а) в виде:

$$N_r (A_{r'} - \gamma N_{r'})\, N_s (A_{s'} - \gamma N_{s'}) = N_{r'} (A_r - \gamma N_r)\, N_{s'} (A_s - \gamma N_s),$$

или, что то же:

$$\left(\frac{A_{r'}}{N_{r'}} - \gamma\right)\left(\frac{A_{s'}}{N_{s'}} - \gamma\right) = \left(\frac{A_r}{N_r} - \gamma\right)\left(\frac{A_s}{N_s} - \gamma\right). \tag{1}$$

Учитывая § 1 (2), получаем тем же путем, что и прежде:

$$\frac{A_r}{N_r} - \gamma = e^{\alpha + \beta \varepsilon_r},$$

откуда

$$N_r = \frac{A_r}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_r} + \gamma}\,. \tag{2}$$

В зависимости от значения γ $(0, -1,\ 1)$ последняя формула дает законы распределения Максвелл-Больцмана, Эйнштейна-Бозе и Ферми-Дирака.

Полученный результат показывает, что все эти законы (2), действительно, дают стационарные распределения при соответствующем методе подсчета соударений. Одновременно этим показано, что приведенная форма выражения (5а) является достаточным условием для соответствующих законов распределения. Доказательство необходимости этого условия может быть дано по классическому образцу при помощи H-теоремы. Функцию H мы положим попрежнему равной $-k \ln K$ (ч. 1, § 4 (9)), что дает

$$H = -k \sum_s \left\{ (N_s - \gamma A_s) \ln (A_s - \gamma N_s) - N_s \ln N_s + \gamma A_s \ln A_s \right\}. \tag{3}$$

Для специального случая равновесного распределения последнее выражение равно, как известно, энтропии с обратным знаком.

Изменение во времени функции H будет:

$$\frac{dH}{dt} = -k \sum_s \left\{ \ln (A_s - \gamma N_s) + \gamma^2 - \ln N_s - 1 \right\} \frac{dN_s}{dt}.$$

Так как

$$\sum \frac{dN_s}{dt} = \frac{dN}{dt} = 0,$$

член $\gamma^2 - 1$ в предыдущем выражении не проявляется вовсе, и мы можем написать:

$$\frac{dH}{dt} = -k \sum_s \left\{ -\ln N_s + \ln (A_s - \gamma N_s) \right\} \frac{dN_s}{dt}. \tag{4}$$