

55
И 75

ПАСКУАЛЬ ЙОРДАН
ПРОФЕССОР УНИВЕРСИТЕТА В БРОСТОНЕ

СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА НА ОСНОВЕ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ

ОНТИ **ГОСУДАРСТВЕННОЕ** **НКТП**
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО УКРАИНЫ

53
И75

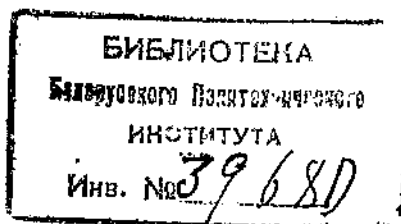
Депозитарий

ПАСКУАЛЬ ЙОРДАН
ПРОФЕССОР УНИВЕРСИТЕТА В РОСТОКЕ

СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА НА ОСНОВЕ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ

ПЕРЕВОД С НЕМЕЦКОГО
А. С. КОМПАНЕЙЦА

11429186



ОНТИ ГОСУДАРСТВЕННОЕ НКТП
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО УКРАИНЫ
Харьков 1935 Киев



ГОСУДАРСТВЕННАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА

ПЕРЕ... 1930-32

Библиографическое описание
этого издания помещено в
„Летописи Укр. печати“, Кар-
точном реперт. и других ука-
зателях Укр. Книж. Палаты

30 — 5 — 4

Ответственный редактор *К. Р. Иршенко*
Техоформление *Л. М. Шведов*
Корректор *С. М. Супрун*

Типография Государственного научно-технического издательства Украины,
Киев, ул. Воровского, 42.

Уполномоч. Главлита № 2456

Зак № 125.

Тираж 4 000—6³/₄ листов

ОТ ИЗДАТЕЛЬСТВА

Выпуская книгу Йордана „Статистическая механика на основе квантовой теории“, издательство имеет в виду дать сжатый, но строгий обзор статистической механики—важнейшей составной части современной теоретической физики.

В данной работе обращено главное внимание на квантовое обоснование теорий Больцмана и Гибса.

Рассматривая идеальный газ с неотличающимися частицами, автор приходит к статике Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака (последнюю автор называет статистикой Паули).

В части, содержащей приложения (теплоемкость идеального газа, формула Планка, распределение Бозе и Ферми), книга может служить хорошим пособием для изучающих указанные вопросы.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящая книга преследует двоякую цель. С одной стороны, она должна дать доступное изложение статистической механики и кинетического обоснования термодинамики, которое не ограничивается одним только бoльцмановским методом сосчитывания, без более глубокого обоснования и критики. С другой стороны, она преследует научную цель — построить возможно последовательное и законченное здание статистической теории, с самого начала исходящей из квантовой теории и по возможности близкой к классическому ходу идей Максвелла, Гиббса и Больцмана. По нашему убеждению современное изложение при желании достичь полной ясности должно следовать по пути, проложенному этим исследователями, переводя смелые идеи классиков на язык квантовой теории.

Большинство новых учебников статистической механики вводит основные предложения и понятия, как, напр., теорему Лиувилля, в форме, отвечающей классической механике, переходя к квантовой теории только вместе с методом Больцмана. Не считая вступительной главы о классической теории газов, мы с самого начала берем в основу квантово-теоретические определения — теорема Лиувилля, фазовый объем и т. д. появляются в квантово-теоретической форме, отчего они не усложняются, а, напротив, выигрывают в простоте и ясности. Употребляется также остроумный математический метод Дарвина и Фаулера, однако он не выдвигается на передний план, как это делается в книге самого Фаулера. Книга Фаулера, преследуя тенденцию, отличную от нашей, заменяет более старые понятия и методы одним только методом Дарвина-Фаулера. Нам кажется, что математическая изящность доказательств Фаулера оттесняет на задний план физически наглядную сторону явлений и что классический ход идей, кажущийся „неточным“, на самом деле отвечает действительному и притом исчерпывающему пониманию основ. Мы полагаем, что на основе квантовой теории классические понятия могут быть сформулированы вполне точно, несмотря на то, что двойная цель книги не допустила чрезмерного увлечения математической или физической „эпиклонистикой“.

Паули и фон-Нейман подробно выясняли квантово-теоретические обоснования статистической механики; настоящее исследование не имеет тесных точек соприкосновения с их остроум-

ными и сложными изысканиями. Мы желали показать, что статистическую механику можно построить, исходя из простейших положений квантовой теории, соответственно истолковывая классические положения. При этом предполагались известными только самые общие предложения квантовой механики. Доказательство их принадлежит квантовой механике и здесь неуместно. От читателя требуются некоторые предварительные сведения о квантовой теории (дискретные состояния, вероятности перехода, соотношения неопределенности и т. д.). Желательно, конечно, и более глубокое знание квантовой механики, однако можно без большого ущерба обойтись и без него.

Проблема вырождения газов (гл. III) требует несколько более тесного соприкосновения с положениями квантовой механики. При этом надо обратить внимание на то, что статистика Бозе-Эйнштейна не представляет собой „изменения статистики“, т. е. комбинаторного трюка, как это казалось по начальным работам Бозе и Эйнштейна, а кладет в основу совсем иную кинетическую модель, к которой применяются те же статистические методы. Далее подчеркивается, что по квантовой теории вырождения газов можно вычислить абсолютное значение энтропии (химические постоянные) без всякого произвола.

Особое внимание уделяется термодинамически важным соотношениям взаимности в законах вероятности элементарных квантовых процессов.

Небольшой объем книги заставил ограничить ее со стороны приложений; поэтому приложения теории даны только в основных пунктах. Читатель, интересующийся более детальными выводами, должен обратиться к книге Фаулера. Не следует сожалеть, что в книгу не вошла, как это предполагалось вначале, теория электронов в металле, ибо она прекрасна изложена в книгах Бриллюэна и Дарроу.

Автор

ГЛАВА I

КЛАССИЧЕСКАЯ СТАТИСТИКА ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

§ 1. Формула Бернулли. Атомистически кинетическую модель идеального газа мы рассматриваем, как совокупность молекул, которые предположены сначала совершенно не взаимодействующими друг с другом. Кроме того, мы полагаем молекулы материальными точками без вращательных степеней свободы.

Пусть газ заключен в кубический сосуд с идеально гладкими стенками, от которых каждая молекула правильно отражается. Пусть l — длина ребра куба, так что $V = l^3$ — его объем, и координатные оси параллельны его ребрам. Рассмотрим отдельную молекулу газа массы m , абсолютные величины компонент скорости которой равны $|v_x|$, $|v_y|$, $|v_z|$. Так как молекула, согласно предположению, независима от всех остальных и каждое отражение меняет только знак одной из компонент скорости, эти абсолютные величины постоянны. То же относится и к абсолютным величинам компонент импульса $p = mv$. В единицу времени молекула $|v_x|/2l$ раз встречает каждую из стенок, перпендикулярных оси x и переносит на нее, таким образом, в единицу времени количество движения; $2|p_x||v_x|/2l = mv_x^2/l$. Общее количество движения, переносимое в единицу времени на все шесть стенок, равно:

$$\frac{2pb}{l} = 2m \frac{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}{l} = \frac{4}{l} E, \quad (1)$$

где через E обозначена кинетическая энергия молекулы (если бы мы не исключили вращательных степеней свободы, E в (1) означало бы переносную часть кинетической энергии). Сумма всех количеств движения, перенесенных в единицу времени, всеми молекулами на стенки сосуда есть ничто иное, как произведение из общего давления газа p на всю поверхность стенок $6l^2$.

Таким образом,

$$pV = \frac{2}{3} \sum_k E_k = \frac{2}{3} \bar{E}N, \quad (2)$$

где $\sum_k E_k$ означает сумму всех переносных кинетических энергий молекул, а $\bar{E} = \sum_k E_k / N$ — среднее значение всех энергий (N — число

всех молекул, заключенных в сосуде). Ур-ние (2) было известно уже Бернулли; в дальнейшем будем называть его формулой Бернулли.

Справедливость формулы Бернулли предполагает частицы, подчиняющиеся не релятивистской механике. Если скорости молекул газа не очень малы по сравнению со скоростью света c , то, хотя левая часть ур-ния (1) и означает полное количество движения, перенесенное на стенки сосуда в единицу времени, это выражение уже непропорционально кинетической энергии.

Формула, подобная (1), получается для того граничного случая, когда все молекулы (точно или практически) движутся со скоростью света: $v^2=c^2$. В этом случае $2pv/l = 2(mc^2 + E)/l$, где m означает покоящуюся массу частицы, а E — снова кинетическую энергию¹. Вместо (2), получаем соотношение:

$$pV = \frac{1}{3} \sum_k (mc^2 + E_k). \quad (3)$$

Оно справедливо для газа, состоящего из световых квантов, где только нужно положить $m=0$. Его обычно пишут в виде

$$p = \frac{1}{3} u, \quad (4)$$

где $u = \sum_k E_k / V$ означает пространственную плотность энергии газа. Этот результат вытекает из теории Максвелла и без корпускулярных представлений.

Независимость формулы Бернулли, в области ее применения, от сделанных предположений о стенках сосуда (кубическая форма, правильное отражение) Клаузиус показывает таким образом. Пусть v_k — скорость и r_k — положение k -ой молекулы. Ее масса пусть равна m_k . Тогда

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\sum_k m_k v_k r_k \right) &= \sum_k m_k v_k \dot{r}_k + \sum_k m_k v_k^2 = \\ &= \sum_k \mathfrak{F}_k r_k + 2 \sum_k E_k, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

где $\mathfrak{F}_k$ — сила, действующая на k -ую молекулу; средняя по времени от (5) дает

$$- 2 \overline{\sum_k E_k} = \sum_k \mathfrak{F}_k r_k. \quad (6)$$

¹ Кинетическая энергия в релятивистской механике равна:

$$E = mc^2 \{ (1 - \beta^2)^{-1/2} - 1 \}, \quad \beta = \frac{v}{c}.$$

Импульс p равен $mv/(1 - \beta^2)^{1/2}$; для случая $m=0$ (световые кванты) обе формулы становятся в отдельности неопределенными, но вытекающее из них соотношение $(E + mc^2)^2/c^2 - p^2 = m^2c^2$ остается в силе, упрощаясь к виду $E^2 = c^2 p^2$.

Правая часть называется вириалом. Согласно предположению на молекулу действуют силы только около стенок сосуда, а именно, для элемента поверхности $d\Omega$, положение которого дается радиус-вектором r , вириал равен $-p d\Omega |r| \cos(r, n)$, где n означает внешнюю нормаль элемента Ω . Множитель $d\Omega |r| \cos(r, n)$ есть утроенный объем конуса, вершина которого находится в начале координат, а основание опирается на $d\Omega$; если проинтегрировать это выражение по всей поверхности сосуда и учесть $\sum_k \mathfrak{F}_k r_k = -3pV$, то получается формула Бернулли.

Кроме того способ рассмотрения Клаузиуса показывает, что ур-ние Бернулли практически не меняется, если принять взаимодействие между молекулами в форме упругих соударений и при этом считать молекулы очень малыми по сравнению с их средними расстояниями. Пусть именно $\mathfrak{F}_{ki}$ — сила, действующая на k -ую молекулу со стороны i -ой. Тогда, согласно принципу равенства действия и противодействия, $\mathfrak{F}_{ki} = -\mathfrak{F}_{ik}$, часть вириала обязанная взаимодействию молекул равна:

$$\sum_{k \neq i} \mathfrak{F}_{ki} r_i = \frac{1}{2} \sum_{k \neq i} \mathfrak{F}_{ki} (r_k - r_i). \quad (7)$$

Но сила $\mathfrak{F}_{ki}$ отлична от нуля только тогда, когда практически $r_k = r_i$; поэтому выражение (7) исчезает.

В противоположность релятивистской механике квантовая теория не вносит никаких ограничений или изменений в ур-ние Бернулли. Соотношение, выражаемое (5) и (6), справедливо и в матричной механике, и в развиваемой в III главе квантовой теории вырождения газов.

§ 2. Упругие соударения. При столкновении двух молекул сумма их импульсов сохраняется: если p_1, p_2 — импульсы обеих молекул до столкновения, а p_1', p_2' — после столкновения, имеем:

$$p_1 + p_2 = p_1' + p_2'. \quad (1)$$

Соударение называется упругим, если сумма переносных энергий

$$E_1 = \frac{p_1^2}{2m_1}, \quad E_2 = \frac{p_2^2}{2m_2} \quad (2)$$

сохраняется (m_1 и m_2 означают массы первого и второго участника столкновения):

$$E_1 + E_2 = E_1' + E_2'. \quad (3)$$

Центр тяжести системы, состоящей из обеих молекул газа, движется с неизменяющейся при столкновении скоростью:

$$v^0 = \frac{p_1 + p_2}{m_1 + m_2}.$$

Рассмотрим теперь столкновение в системе координат, начало которой движется вместе с центром тяжести системы данных двух молекул, а оси параллельны прежним. Эту систему координат назовем нормальной. Импульсы первого и второго участника соударения в ней равны:

$$\left. \begin{aligned} p_1^0 &= p_1 - m_1 v^0; & p_2^0 &= p_2 - m_2 v^0; \\ p_1^{0'} &= p_1' - m_1 v^0; & p_2^{0'} &= p_2' - m_2 v^0. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Из (3) следует, что

$$\left. \begin{aligned} |p_1^0| &= |p_1^{0'}|, \\ |p_2^0| &= |p_2^{0'}|, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

т. е. в нормальной координатной системе каждый из участников упругого соударения меняет свой импульс только по направлению, а не по величине. Это следует из ур-ния энергий $(p_1^0)^2/2m_1 + (p_2^0)^2/2m_2 = (p_1^{0'})^2/2m_1 + (p_2^{0'})^2/2m_2$ и того, что $p_1^0 + p_2^0 = p_1^{0'} + p_2^{0'} = 0$, откуда видно утверждение (5) и то, что $(p_1^0)^2/(m_1 + m_2) = (p_1^{0'})^2/(m_1 + m_2)$.

Обратным столкновением мы назовем такое, при котором до удара импульсы равнялись p_1', p_2' , а переносные энергии — E_1', E_2' , а после удара стали равными p_1, p_2, E_1, E_2 . Символически мы обозначим оба процесса, как

$$\begin{aligned} p_1 + p_2 &\rightarrow p_1' + p_2'; & p_1' + p_2' &\rightarrow p_1 + p_2; \\ E_1 + E_2 &\rightarrow E_1' + E_2'; & E_1' + E_2' &\rightarrow E_1 + E_2. \end{aligned} \quad \text{и соответственно:}$$

(1) и (3) налагают 4 условия на 12 составляющих импульсов и p_1, p_2, p_1', p_2' , так что процесс (1) и (3) определяется восемью независимыми параметрами. В качестве их мы выберем p_1, p_2 и два полярных угла θ^0, φ^0 , определяющих направление импульса $p_1^{0'}$ в нормальной координатной системе. Полярные углы θ^0, φ^0 следует понимать так, что $d\Omega^0 = \sin \theta^0 d\theta^0 d\varphi^0$ означает величину телесного угла, отвечающего бесконечно малым $d\theta^0, d\varphi^0$.

В дальнейшем будем рассматривать совокупность таких процессов $p_1 + p_2 \rightarrow p_1' + p_2'$, при которых значения $p_{1x}, \dots, p_{2z}, \theta^0, \varphi^0$ лежат в бесконечно малых интервалах $dp_{1x}, \dots, dp_{2z}; d\theta^0, d\varphi^0$. Сокращенно мы будем писать $dp_1 = dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z}$ и соответственно — dp_2 . К процессам, параметры которых отвечают бесконечно малым областям $dp_1, dp_2, d\Omega^0$, можно отнести обратные процессы, параметры которых также лежат в бесконечно малых областях: $dp_1', dp_2', d\Omega^{0'}$; при этом из соображений симметрии получаются важнейшие равенства:

$$dp_1' = dp_1; \quad dp_2' = dp_2; \quad d\Omega^{0'} = d\Omega^0. \quad (6)$$

Если, вместо классической механики, применять релятивистскую (как, например, при столкновениях между электроном и световым квантом), соотношения (2) следует заменить такими:

$$E_1 + m_1 c^2 = c \sqrt{m_1 c^2 + p_1^2}; \quad E_2 + m_2 c^2 = c \sqrt{m_2 c^2 + p_2^2}, \quad (7)$$

где m_1 и m_2 означают покоящиеся массы обоих участников (для светового кванта покоящаяся масса равна нулю), E_1 и E_2 — кинетические энергии (переносные). Ур-ния (6) тогда обобщаются к виду:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dp_1}{E_1 + m_1 c^2} &= \frac{dp_1'}{E_1' + m_1 c^2}; \\ \frac{dp_2}{E_2 + m_2 c^2} &= \frac{dp_2'}{E_2' + m_2 c^2}; \quad d\Omega' = d\Omega. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

При этом полярные углы снова определяются так, чтобы задавать движение первого участника столкновения в нормальной координатной системе после удара. Соотношения (5) для нормальной координатной системы сохраняются в релятивистской механике¹.

Надо подчеркнуть, что обратные процессы по их определению не следует приводить в связь с обращением процессов во времени (при которых скорости и импульсы меняют знаки). Относительно этого в литературе существует много ошибочных данных.

§ 3. Распределение Максвелла. Молекулы газа в термодинамически нормальном, „стационарном“ состоянии определенным образом распределяются по шкале скоростей. Это распределение нам предстоит определить. Пусть в рассматриваемом газе есть только один род молекул (так что все молекулы имеют одну и ту же массу), а именно, пусть в единице объема заключается $N(v)dv = N(v_x, v_y, v_z)dv$ молекул, x -ые компоненты скорости которых лежат в интервале $v_x, v_x + dv_x$ и соответственно y -ые и z -ые; при этом пусть $dv = dv_x dv_y dv_z = dp/m^3$. Столкновения $p_1 + p_2 \rightarrow p_1' + p_2'$, 8 параметров которых лежат внутри $dp_1, dp_2, d\Omega^0$, будут иметь частоту, пропорциональную $N(v_1)$ и $N(v_2)$ $v_1 = p_1/m; v_2 = p_2/m$. Итак, в среднем в единицу времени произойдет

$$N(v_1) N(v_2) \cdot C \cdot dp_1 dp_2 d\Omega^0 \quad (1)$$

таких процессов, где коэффициент пропорциональности C может зависеть только от: 1) угла, который импульс первой частицы до столкновения образует с ее же импульсом после столкновения в нормальной координатной системе²; 2) абсолютной величины импульса $|p_1^0|$ 1-ой частицы в нормальной координатной системе

$$C = F \left(\frac{p_1^0 p_1'^0}{|p_1^0| |p_1'^0|}, |p_1^0| \right). \quad (2)$$

Частота обратных столкновений будет равна

$$N(v_1') N(v_2') \cdot C' \cdot dp_1' dp_2' d\Omega'^0 \quad (3)$$

¹ Доказательство ур-ния (8) см. у В. Паули мл. (Pauli jr) ZS. f. Phys. 22, 261, 1924.

² Соответственно определенный „угол отклонения“ второй частицы равен ему (в нормальной координатной системе!).

и выравнивание между обоими процессами противоположного направления возможно только тогда, когда (1) равно (3), но C' в (3) равно C в (1), как функция тех же аргументов, так как $|p_1^0| = |p_1^0|$; тогда согласно (6) параграфа 2 равенство (1) и (3) просто сведется к

$$N(v_1) N(v_2) = N(v_1') N(v_2'). \quad (4)$$

Ур-ние (4) должно удовлетворяться тогда, когда импульсы $p_1, p_2; p_1', p_2'$, отвечающие скоростям $v_1, v_2; v_1', v_2'$, удовлетворяют законам сохранения импульса и энергии для процесса, $p_1 + p_2 \rightarrow p_1' + p_2'$; но, так как в термодинамически нормальном состоянии $N(v_1)$ может быть функцией только абсолютного значения (v_1) , из соображений симметрии („изотропии“) (4) должно быть справедливо всегда, когда выполняется соотношение $v_1^2 + v_2^2 = v_1'^2 + v_2'^2$, равносильное ур-нию энергии. Если записать $N(v) = n(v^2)$, функция $n(v^2)$ должна удовлетворять функциональному уравнению

$$n(\xi) n(\eta) = n(\zeta) n(\xi + \eta - \zeta), \quad \zeta \leq \xi + \eta \quad (5)$$

Логарифмирование дает:

$$\ln n(\xi) + \ln n(\eta) = \ln n(\zeta) + \ln n(\xi + \eta - \zeta),$$

и частное дифференцирование по ξ —

$$\frac{1}{n(\xi)} n'(\xi) = \frac{1}{n(\xi + \eta - \zeta)} n'(\xi + \eta - \zeta),$$

так что $n'(\xi)/n(\xi)$, не зависящее от аргумента ξ , — постоянная. Отсюда

$$n(v^2) = n(0) \cdot e^{-\beta v^2}, \quad (6)$$

где $n(0)$ и β не зависят от v .

Ур-ние (6) называется законом распределения скоростей Максвелла. Это и только это распределение скоростей не изменяется от столкновений молекул газа; оно должно осуществляться в термодинамическом равновесии. Если вспомнить, что общее число n молекул единицы объема равно:

$$\begin{aligned} n &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} n(v^2) dv_x dv_y dv_z = 4\pi \int_0^\infty n(v^2) v^2 dv = \\ &= 4\pi n(0) \int_0^\infty e^{-\beta v^2} v^2 dv = n(0) \left(\frac{\pi}{\beta} \right)^{3/2}, \end{aligned} \quad (7)$$

можно записать и

$$n(v^2) = n \left(\frac{\beta}{\pi} \right)^{3/2} \cdot e^{-\beta v^2}. \quad (6')$$

Следует помнить, что общее число молекул, абсолютная величина скорости $|v| \equiv v$ которых лежит в интервале $v, v+dv$, равно:

$$n(v^2) \cdot 4\pi v^2 \cdot dv. \quad (8)$$

Рассмотрим теперь идеальный газ, состоящий из двух различных сортов молекул (с массами m_1 и m_2). В таком газе возможны столкновения: 1) между молекулами первого рода, 2) между молекулами второго рода и 3) смешанные — между молекулами первого и второго рода. Если $N_1(v) = n_1(v^2)$, $N_2(v) = n_2(v^2)$ — функции распределения молекул первого и второго рода, то из рассмотрения столкновений случая 1 следует, что

$$n_1(v^2) = n_1 \cdot \left(\frac{\beta_1}{\pi}\right)^{3/2} \cdot e^{-\beta_1 v^2}, \quad (9)$$

а соударений случая 2, — что

$$n_2(v^2) = n_2 \cdot \left(\frac{\beta_2}{\pi}\right)^{3/2} \cdot e^{-\beta_2 v^2}. \quad (10)$$

Тогда соударения случая 3 будут компенсироваться обратными, если, кроме того,

$$N_1(v_1)N_2(v_2) = N_1(v_1')N_2(v_2'),$$

когда

$$m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2 = m_1 v_1'^2 + m_2 v_2'^2 \quad (\text{сохранение энергии}).$$

Вытекающее отсюда функциональное уравнение $n_1(\xi/m_1) n_2(\eta/m_2) = n_1(\xi/m_1) n_2[(\xi + \eta - \xi)/m_2]$ снова подтверждает необходимость ур-ний (9), дополняя их только соотношением

$$\frac{\beta_1}{m_1} = \frac{\beta_2}{m_2}. \quad (11)$$

Равенство (11), не будучи зависимым от соотношения компонент смеси, должно выполняться и тогда, когда газы находятся в раздельных сосудах, но имеют одну и ту же температуру, (последнее всегда выполняется при смешении); поэтому можно дополнить максвелловский закон распределения скоростей, изобразив его в виде:

$$n(v^2) = n \left(\frac{m}{2\pi\theta} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2\theta}}, \quad (12)$$

где θ — универсальная, независящая от природы данного идеального газа, функция температуры.

Среднее значение энергии газовых молекул $\bar{E}$ получается из (12)¹:

$$\left. \begin{aligned} \bar{E} &= \left(\frac{m}{2\pi\theta} \right)^{3/2} \int \int \int \frac{mv^2}{2} e^{-\frac{mv^2}{2\theta}} dv = \\ &= \frac{m^3}{(2\pi)^{3/2} \theta^{3/2}} \int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{2\theta}} \cdot v^4 dv = \frac{3}{2} \theta \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

¹ Об интегрировании см. приложение I.

Если подставить это в формулу Бернулли $pV = \frac{2}{3} \overline{E}N$ (ср. § 1), получается уравнение состояния идеального газа, где L — число Лопмидта, т. е. число молекул в моле газа, а μ — молекулярный вес¹:

$$pv = \frac{L}{\mu} \theta. \quad (14)$$

Здесь v — удельный объем, обратный плотности. Сравнение с обычной формой

$$pv = \frac{R}{\mu} T; \quad R = 8,317 \frac{\text{erg}}{\text{град}} \quad (15)$$

уравнения состояния идеального газа показывает, что универсальная функция температуры θ отличается от абсолютной температуры T только множителем, который можно определить из

$$\theta = \frac{R}{L} T = kT. \quad (16)$$

k называется постоянной Больцмана. Знание ее эквивалентно знанию числа Лопмидта L :

$$k = 1,373 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{град}}, \quad L = 6,058 \cdot 10^{23}. \quad (17)$$

Рассмотрение смеси идеального газа снова приводит к уравнению состояния (14), где только μ определено из

$$\frac{M}{\mu} = \frac{M_1}{\mu_1} + \frac{M_2}{\mu_2} + \dots, \quad (18)$$

где $\mu_1, \mu_2, \dots$ — молекулярные веса различных газов, входящих в смесь; M — их массы, а $M = M_1 + M_2 + \dots$ — общая масса смеси. μ можно назвать общим числом молей смеси.

Равенство (18) эквивалентно правилу Дальтона, согласно которому давление смеси газов равно сумме парциальных давлений компонент. Это с необходимостью вытекает из представлений кинетической теории.

Возможные вращательные и внутренние степени свободы молекул влияют только на теплоемкость газа, а не на выведенные уравнения состояния.

Сомножитель $e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$ из $n(v^2)$ имеет известную „колоколообразную“ форму с максимумом при $v_0 = 0$. Распределение по шкале скоростей, даваемое $4\pi v^2 n(v^2)$, обращается в нуль при $v = 0$, имея максимум при

$$\frac{mv_{\text{max}}^2}{2} = kT. \quad (19)$$

¹ Моль газа означает μ грамм.

С другой стороны, среднее абсолютное значение скорости дается¹

$$\frac{m\bar{v}^2}{2} = \frac{4}{\pi} kT. \quad (20)$$

Если, вместо классической механики, применять релятивистскую, то из требования, чтобы (1) и (3) совпадали, согласно (8) § 2, следует:

$$\left. \begin{aligned} N(v_1) N(v_2) \cdot C \cdot (E_1 + m_1 c^2) (E_2 + m_2 c^2) = \\ = N(v_1') N(v_2') \cdot C' \cdot (E_1' + m_1 c^2) (E_2' + m_2 c^2) \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

(Мы рассматриваем случай произвольных различных покоящихся масс m_1, m_2 обоих участников столкновения). Но из соображений релятивистской инвариантности для каждого соударения, возможного в релятивистской механике, должно выполняться соотношение:

$$C(E_1 + m_1 c^2) (E_2 + m_2 c^2) = C' (E_1' + m_1 c^2) (E_2' + m_2 c^2),$$

обобщающее нерелятивистское $C = C'$. Мы снова приходим к соотношению (4), которое должно выполняться всегда, когда справедлив закон сохранения энергии $E_1 + E_2 = E_1' + E_2'$ с $E = c\sqrt{m_1^2 c^2 + p_1^2} - m_1 c^2$.

Аналогично прежним рассуждениям мы снова приходим к распределению

$$n(v^2) = n(0) e^{-\frac{E}{kT}},$$

где E означает кинетическую энергию, отвечающую скорости v ^{**}.

§ 4. Теорема Н. Больцмана. Если в идеальном газе, представленном самому себе, в какой-либо момент времени господствует не максвелловское распределение скоростей, соударения молекул будут менять его и асимптотически приближать к максвелловскому (с наибольшей вероятностью). Больцман обуславливает и доказывает это таким образом.

Рассмотрим сперва простейший случай, когда распределение скоростей и пространственная плотность газа не зависят от положения точки в геометрическом пространстве, точнее, (переменное во времени!) число

$$N(v_x, v_y, v_z; x, y, z) dv$$

$$1 \quad \bar{v} = \frac{4\pi}{n} \int_0^\infty n(v^2) v^3 dv = \frac{2\pi}{n} \int_0^\infty n(v^2) v^2 d(v^2).$$

* Относительно этого см. В. Паули (мл.) Z. S. f. Phys. 18, 272, 1923; 22, 261, 1924.

** О соотношении между $n(0)$ и общим числом атомов n единицы объема и аналогичных вопросах см. Ф. Ютнер. (F. Jüttner, Ann. d. Phys. 34, 856, 1911.)

молекул, находящихся в элементе объема dv в точке x, y, z , одинаково во всех точках сосуда. Пусть $N(v_x, v_y, v_z)$ снова означает это число. Рассмотрим интеграл, распространенный по всем значениям составляющих скорости

$$H = \int N(v_x, v_y, v_z) \ln N(v_x, v_y, v_z) dv \quad (1)$$

и его производную по времени

$$\frac{dH}{dt} = \int \frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{dt} dv = \int \frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{dt} \ln N(v_x, v_y, v_z) dv. \quad (2)$$

Первый член (2) исчезает, представляя ничто иное, как скорость изменения числа всех молекул газа единицы объема:

$$\int \frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{dt} dv = \frac{d}{dt} \int N(v_x, v_y, v_z) dv = 0. \quad (3)$$

То обстоятельство, что равенство (3) существенно для дальнейшего, затрудняет обобщение наших рассмотрений на случай, когда диссоциации, химические реакции и т. д. меняют общее число молекул данного рода в газе. В этом коренится необходимость дополнения классической статистики газов чужеродными ей квантово-теоретическими элементами в тех случаях, когда необходимо рассматривать химические равновесия и т. п. Квантовая теория идеального газа (гл. III, § 4) проводит доказательство утверждения, аналогичного Больцмановскому, не пользуясь (3).

Изменение $N(v_x, v_y, v_z)$ происходит, во-первых, путем соударений $p_1 + p_2 \rightarrow p_1' + p_2'$, где $p_1 = mv$, уменьшающих $N(v)$, и, во-вторых, соударений $p_1' + p_2' \rightarrow p_1 + p_2$, где снова $p_1 = mv$, увеличивающих $N(v)$; употребляя обозначение c (§ 3) и равенство $c = c'$, получим изменение по времени величины $N(v_1)$ равным

$$- \iint C \cdot N(v_1) N(v_2) dv_2 d\Omega^0 \quad (4)$$

(при заданном v_1 нужно учесть все возможные процессы $p_1 + p_2 \rightarrow p_1' + p_2'$). Увеличение дается:

$$\iint C \cdot N(v_1') N(v_2') dv_2' d\Omega^0. \quad (4')$$

Здесь надо при заданном v_1 учесть все возможные процессы $p_1' + p_2' \rightarrow p_1 + p_2$; кроме $c' = c$, надо пользоваться соотношениями (6) § 2. Итак, получится:

$$\frac{dN(v_1)}{dt} = - \iint C \{N(v_1) N(v_2) - N(v_1') N(v_2')\} dv_2 d\Omega^0. \quad (5)$$

Подстановка в (2) дает (опуская пропадающий член) производную по времени величины H в виде:

$$\frac{dH}{dt} = - \iint \iint C \{N(v_1) N(v_2) - N(v_1') N(v_2')\} \ln N(v_1) dv_1 dv_2 d\Omega^0, \quad (6)$$

но, учитывая согласно (2) § 3, равенство $|p_1^0| = |p_1^{0'}| = |p_2^0| = |p_2^{0'}|$ и $p_1^0 p_1^{0'} = p_2^0 p_2^{0'}$, с есть такая функция v_1, v_2, v_1', v_2' , которая не меняется от перестановки: а) v_1 и v_2 ; б) v_1' и v_2' ; в) пары v_1, v_2 с парой v_1', v_2' . Если еще переименовать переменные интегрирования, отсюда следует, что

$$\frac{dH}{dt} = - \int \int \int C \{ \dots \} \ln N(v_2) dv_1 dv_2 d\Omega^0, \quad (6')$$

$$\frac{dH}{dt} = - \int \int \int C \{ \dots \} \ln N(v_1') dv_1 dv_2 d\Omega^0, \quad (6'')$$

$$\frac{dH}{dt} = + \int \int \int C \{ \dots \} \ln N(v_2') dv_1 dv_2 d\Omega^0, \quad (6''')$$

где фигурные скобки означают каждый раз то же самое, что и в (6) [для (6'') и (6''') ср. снова (6) § 2!]. Сложение четырех уравнений дает:

$$4 \frac{dH}{dt} = - \int \int \int C \{ N(v_1)N(v_2) - N(v_1')N(v_2') \} \cdot \\ \cdot \{ \ln [N(v_1)N(v_2)] - \ln [N(v_1')N(v_2')] \} dv_1 dv_2 d\Omega^0. \quad (7)$$

Отсюда следует, что

$$\frac{dH}{dt} \leq 0. \quad (8)$$

Действительно, оба множителя в интеграле (7) при неотрицательном C имеют всегда один и тот же знак, и величина H никогда не может возрастать, а только уменьшаться или, в худшем случае, оставаться постоянной; но ее уменьшение приводит к тому, что распределение скоростей, господствующее в газе, приближается к максвелловскому. Это видно из того, что постоянство величины H достигается при

$$N(v_1)N(v_2) = N(v_1')N(v_2'), \quad (9)$$

если только v_1, v_2, v_1', v_2' удовлетворяют законам сохранения импульса и энергии. Максвелловское распределение удовлетворяет обоим законам и, наоборот, (9) справедливо только тогда, когда в газе господствует максвелловское распределение. Конечно, последний пункт требует еще обоснования, так как при выводе максвелловского закона распределения мы заранее полагали, что $N(v)$ в термодинамически стационарном случае зависит только от абсолютного значения скорости.

Но это доказать очень легко. Пусть v_1, v_1' — две скорости одинаковой величины: $|v_1| = |v_1'|$. Тогда, вводя $v_2 = \frac{1}{2}(v_1' - v_2)$

9818241

видим, что возможен процесс $v_1 + v_2 \rightarrow v_1' + (-v_2)$; а (9) требует, чтобы

$$N(v_1) N(v_2) = N(v_1') N(-v_2);$$

тогда из $N(v_1) \neq N(v_1')$ следовало бы, что $N(v_2) \neq N(-v_2)$, что невозможно.

Рассмотрим теперь более общий случай, когда введенная в начале этого параграфа функция

$$N(v, r) = N(v_x, v_y, v_z, x, y, z) \quad (10)$$

зависит и от геометрических координат. При этом предположим, что молекула газа в точке r обладает потенциальной энергией $U(r)$ или что на нее действует сила $\mathfrak{F} = -\nabla U$. Теперь величина $N(v, r)$ при заданном r и скорости v будет меняться не только от столкновений, рассмотренных выше, но и пространственного перемещения со скоростью $v = v_1$ и ускорения $\mathfrak{F}/m$. Легко видеть, что

$$\left. \begin{aligned} \frac{dN(v_1, r)}{dt} = & - \int \int O \{ N(v_1, r) N(v_2, r) - N(v_1', r) N(v_2', r) \} dv_2 d\Omega - \\ & - v_1 \text{grad} N(v_1, r) - \frac{\mathfrak{F}}{m} \text{grad}' N(v_1, r), \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

где grad означает градиент в геометрическом пространстве, а grad' — в пространстве скоростей. Если определить теперь

$$H = \int \int N(v, r) \ln N(v, r) dv dr, \quad (12)$$

то, как и в (2), (3),

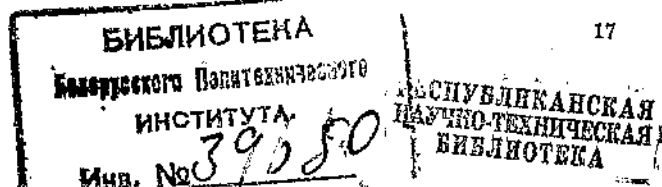
$$\left. \begin{aligned} \frac{dH}{dt} = & \frac{d}{dt} \int \int N(v, r) dv dr + \int \int \frac{dN(v, r)}{dt} \ln N(v, r) dv dr = \\ = & \int \int \frac{dN(v, r)}{dt} \ln N(v, r) dv dr. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Если подставить сюда (11), члены $v_1 \text{grad} N(v_1, r)$ и $\frac{\mathfrak{F}}{m} \text{grad}' N(v_1, r)$ не дадут ничего отличного от нуля, в чем легко убедиться интегрированием по частям. Поэтому dH/dt будет состоять только из части, обязанной столкновениям; как и раньше, получится $dH/dt \leq 0$.

Стационарное состояние $dN(v, r)/dt = 0$ означает снова $dH/dt = 0$, но отсюда следует максвелловское распределение скоростей:

$$N(v, r) = n(0, r) \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}; \quad (14)$$

при этом пропорциональная $n(0, r)$ плотность газа не будет постоянной в пространстве, если потенциальная энергия $U(r)$



зависит от координат. Так как часть $dN(v, r)/dt$, происходящая от столкновений, исчезает от подстановки (14), в равновесии должна равняться нулю и вторая часть:

$$v, \text{grad } N(v, r) + \frac{\mathfrak{P}}{m} \text{grad}' N(v, r) = 0, \quad (15)$$

что при подстановке в (14) дает:

$$v \text{grad } n(0, r) = n(0, r) \frac{v\mathfrak{P}}{kT} = -n(0, r) \frac{v \text{grad } U}{kT}, \quad (16)$$

или

$$\left. \begin{aligned} \text{grad } n(0, r) &= -n(0, r) \frac{\text{grad } U}{kT}; \\ n(0, r) &= n(0) \cdot e^{-\frac{U(r)}{kT}}. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Полное выражение распределения выглядит:

$$N(v, r) = n(0) e^{-\frac{E(v, r)}{kT}},$$

где $E(v, r)$ представляет полную, кинетическую плюс потенциальную энергию.

В этой форме закон выполняется и в релятивистской механике. Конечно, для того, чтобы перенести на этот случай рассуждения последнего параграфа, надо снова учесть соотношение (8) § 2 и (21) § 3, а также релятивистское соотношение между силой и ускорением; в остальном не получится ничего нового.

В заключение сделаем два замечания основного характера.

1. *H*-теорема (под ней понимаем положение $dH/dt \leq 0$) есть статистический закон. Нельзя утверждать, что при каждом начальном состоянии величина *H* будет уменьшаться, но если выбрать произвольное начальное состояние из множества всех возможных, то чрезвычайно вероятно, чтобы выбранное начальное состояние не приводило к $dH/dt > 0$.

2. *H*-теорема, правильно понятая, не содержит никакой несимметричности во времени. (Так как уравнения механики, положенные в основу ее, равноправны относительно обращения времени, то и *H*-теорема не может заключать в этом отношении никакой несимметричности). Итак, „отражение во времени“ *H*-теоремы, согласно Шредингеру, гласит: пусть задано „конечное состояние“ газа, т. е. такое, которое возникло в газе спонтанно (после того, как газ уже был в стационарном равновесии); пусть также это конечное состояние заметно отличается от равновесного. Тогда надо с подавляющей вероятностью принять, что до наступления неравновесного состояния было $dH/dt > 0$, т. е. состояние не возникло из еще менее вероятного.

ГЛАВА II

КВАНТОВАЯ СТАТИСТИКА ЭРГОДИЧЕСКИХ СИСТЕМ

§ 1. Дискретные квантовые состояния. Опираясь на бесчисленные экспериментальные данные, квантовая теория в противоположность классической утверждает дискретность множества состояний физических систем. Термодинамическая статистика рассматривает только такие системы, которые имеют исключительно дискретные значения энергии. Так, напр., теория разрешает водородному атому, кроме дискретных состояний с энергиями

$$E_n = -\frac{R\hbar}{n^2} \quad (n=1, 2, 3, \dots); \quad R = \frac{2\pi^2 e^4 m}{\hbar^3},$$

другую область состояний $E > 0$, — в которой энергия меняется непрерывно. Но в этой области электрон, принадлежащий H-атому, должен иметь бесконечно большое поле движения. Если же атом заключен в ящик с непроницаемыми отражающими стенками, энергия получает только прерывные значения. Для термодинамических систем существенно ограничение конечным объемом, так как в противном случае немислимо термодинамическое равновесие.

Уровни энергии дискретных состояний физической системы непрерывно меняются вместе с внешними условиями, в которых находится система (напр., во внешнем электрическом или магнитном поле). Поэтому внешние условия, определенным образом выбранные, могут сделать равными друг другу различные значения энергии, которые потом вновь разойдутся, если внешние условия изменять дальше. Уровень энергии мы назовем простым или невырожденным, если он не может быть „расщеплен“ непрерывным изменением внешних условий. И, напротив, назовем его g -кратно вырожденным, если он может быть расщеплен на g простых. Кратность g называется весом (или статистическим весом данного уровня энергии). Простота или кратность уровня энергии в квантовой механике математически выражается простотой или кратностью соответствующего собственного значения матрицы энергии.

В виде примера дискретных состояний рассмотрим классически неследованное уже в § 1 главы I движение свободной

материальной точки в кубическом сосуде с идеально отражающими стенками. Квантовая теория устанавливает в этом случае соотношения:

$$\left. \begin{aligned} p_x &= mv_x = \frac{k_1 h}{l}, \\ p_y &= mv_y = \frac{k_2 h}{l}, \\ p_z &= mv_z = \frac{k_3 h}{l}, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где h — постоянная Планка

$$h = 6,57 \cdot 10^{-27} \text{ erg sec}, \quad (2)$$

а k_1, k_2, k_3 — целые неотрицательные числа.

Требование (1) получается из старой формы квантовой теории ($\oint p_x dx = k_1 h$, где интегрирование распространяется по одному периоду движения координаты x) так же, как и из волновой механики. Последняя предписывает волновой функции форму:

$$\psi = \sin \pi \frac{k_1 x}{l} \sin \pi \frac{k_2 y}{l} \sin \pi \frac{k_3 z}{l},$$

где k_1, k_2, k_3 — числа целые для того, чтобы ψ исчезала на стенках сосуда. $\pi \frac{k_1}{l}$ означает 2π кратное $\frac{|p_x|}{h}$. Каждое состояние, определенное заданием трех чисел k_1, k_2, k_3 , соответствует определенному состоянию материальной точки (имеющей только переносные степени свободы). Такое состояние — простое.

Мы интересуемся общим числом состояний $Z(E) \Delta E$, энергия которых лежит в пределах $E, E + \Delta E$, при этом E велико по сравнению с h^2/ml^2 и ΔE мало по сравнению с E . Так как

$$E = \frac{p^2}{2m} = (k_1^2 + k_2^2 + k_3^2) \frac{h^2}{8ml^2}, \quad (3)$$

мы заключаем: если R велико по сравнению с единицей, то существует $\frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot R^3$ таких систем значений k_1, k_2, k_3 , что $k_1^2 + k_2^2 + k_3^2 \leq R^2$ (представляя k_1, k_2, k_3 прямоугольными координатами, все интересующие нас точки отнесем к положительному октанту сферы радиуса R и каждой единице объема „один узел“ решетки k_1, k_2, k_3). Поэтому существует $\frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{3} \left(\frac{8ml^2}{h^2} E \right)^{3/2}$ состояний, энергия которых меньше или равна E . Продифферен-

цировав это выражение по E , имеем искомое число:

$$Z(E) = \frac{Z(E)}{V} = \frac{4\pi}{h^3} m \sqrt{2mE} \quad (4)$$

(делив $Z(E)$ на объем сосуда). Если молекулы газа, имея большие скорости, подчиняются релятивистской механике, (3) следует заменить уравнением:

$$E^2 + 2mc^2 = c^2 p^2 = (k_1^2 + k_2^2 + k_3^2) \frac{c^2 h^2}{4l^2}, \quad (5)$$

из которого следует, что существует

$$\frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{8} \left(\sqrt{\frac{4l^2}{c^2 h^2} (E^2 + 2mEc^2)} \right)^3$$

состояний, энергия которых в лучшем случае равна E . Продифференцировав по E , получим:

$$Z(E) = \frac{Z(E)}{V} = \frac{4\pi}{h^3} \left(m + \frac{E}{c^2} \right) \sqrt{2mE + \frac{E^2}{c^2}}. \quad (6)$$

Если покоящаяся масса равна нулю,

$$Z(E) = \frac{Z(E)}{V} = \frac{4\pi E^2}{h^3 c^2}. \quad (7)$$

Вместо кубического сосуда с идеально гладкими стенками часто пользуются иной идеализацией, а именно, кубическим сосудом, в котором точка движется с постоянными по величине и по знаку составляющими импульса, но, встречая стенку, исчезает в ней и тотчас же появляется на соответствующем месте противоположной стенки. (В одномерном случае это очень легко осуществить, соединяя конечные точки участка, на котором движется частица). Тогда квантование дает:

$$\left. \begin{aligned} p_x &= mv_x = \frac{k_1 h}{l}, \\ p_y &= mv_y = \frac{k_2 h}{l}, \\ p_z &= mv_z = \frac{k_3 h}{l}, \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

где k_1, k_2, k_3 — целочисленные, но могут быть отрицательны. Результат (8) снова следует из старой квантовой теории (фазовый интеграл $\oint p_x dx = k_1 h$). Волновая механика, в этом случае

предписывает волновую функцию $\psi = e^{\frac{2\pi i (k_1 x + k_2 y + k_3 z)}{l}}$, удовлетворяющую граничному условию периодичности.

Обратим внимание, что (8) дает то же выражение для $Z(E)$, что и (4), (6) и (7). Кроме того волновая механика доказывает фундаментальное для статистики положение, что формулы (4), (6) и (7) не зависят от кубической формы сосуда, а справедливы для любого замкнутого объема и очень общих волново-механических граничных условий. Введенная функция

$$J(E) = \frac{\pi}{6} \frac{V}{h^3} (8mE)^{3/2}, \quad (9)$$

или число состояний с энергией меньше E , дающая $Z(E)$ путем дифференцирования, называется также фазовым объемом, принадлежащим энергии E , а именно, если построить в „фазовом пространстве“ с шестью координатами — x, y, z, p_x, p_y, p_z — шестимерный объем, ограниченный энергетической поверхностью $E = \text{const}$, он и будет искомой величиной $J(E)$. Этот шестимерный объем измеряется целыми кратными шестимерной единицы объема h^3 . Вместо „простое квантовое состояние“, часто говорят „клетка в фазовом пространстве“, так как каждое простое квантовое состояние отвечает шестимерному объему h^3 . Этот факт непосредственно связан с соотношениями неопределенности

$$\Delta x \Delta p_x \geq h, \quad \Delta y \Delta p_y \geq h, \quad \Delta z \Delta p_z \geq h \quad (10)$$

квантовой механики.

Гармонический осциллятор представляет другой фундаментальный пример физической системы, уровни энергии которой дискретны. Они образуют арифметическую прогрессию

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu = nh\nu + \frac{h\nu}{2}. \quad (n=0, 1, 2, \dots) \quad (11)$$

Здесь ν — частота осциллятора. Каждый уровень энергии — простой. Нижний уровень энергии $E_0 = \frac{h\nu}{2}$ называют нулевой энергией осциллятора.

Уровень энергии — $\frac{R\hbar}{n^2}$ водородного атома имеет вес $g_n = 2n^2$.

§ 2. Равновероятность простых состояний. Между дискретными состояниями квантовой системы происходят прерывные переходы. Рассмотрим, напр., систему, состоящую из атома, помещенного в волновое поле света, ограниченное отражающими стенками. Тогда, если предыдущее наблюдение обнаружило атом в возбужденном состоянии и отсутствие кванта излучения, следующее может обнаружить атом в основном состоянии и квант в поле, или система, состоящая из двух возбужденных атомов в определенном трансляционном состоянии, может путем „столкновения“ обоих атомов перейти в другое состояние той же энергии, но с измененным возбуждением и с трансляционным состоянием. Сюда же можно отнести и рассмотренные нами

прежде с классической точки зрения упругие соударения молекул идеального газа $p_1 + p_2 \rightarrow p_1' + p_2'$. Их также можно рассматривать, как квантовые переходы, при которых скачкообразно меняется трансляционное состояние обеих частиц.

Так как возможность квантового перехода предполагает наличие энергетически равных состояний, в дальнейшем будем заниматься только такими системами, уровни энергии которых лежат очень „густо“. Пусть ΔE точность, с которой задана энергия нашей системы, тогда квантовая механика, утверждает, что, если для измерения энергии нашей системы предоставлен конечный интервал времени Δt (т. е. не произвольно долгое время), значение энергий E будет непременно заключать ошибку ΔE , удовлетворяющую неравенству

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar. \quad (1)$$

Поэтому возможна только определенная точность ΔE в измерении энергии. Мы будем предполагать, что в каждом интервале энергетической шкалы величины ΔE лежит еще очень много собственных значений, которые мы в дальнейшем будем предполагать простыми, если только заранее не утверждается противное (случай кратных собственных значений будет потом рассмотрен как граничный). Если в течение интервала $t_0, t_0 + \Delta t$ система находилась в обозначенном индексом r простом состоянии, то есть конечная вероятность $w_{rs} dt$ того, что в течение времени dt , большого по сравнению с интервалом неточности, но очень малого по сравнению со средним временем пребывания системы в состоянии r , система перейдет в состояние s . Если соответственным образом определить вероятность $w_{sr} dt$ обратного перехода, получится фундаментальный закон симметрии

$$w_{rs} = w_{sr}, \quad (2)$$

вытекающий из общих принципов квантовой механики¹ (w_{rs} представляет ничто иное, как квадрат модуля матричного элемента $|A(r, s)|^2$ определенной матрицы индексов (r, s) , который является эрмитовским, т. е. A_{rs} равно комплексно-сопряженному значению A_{sr}).

Приведенное положение можно формулировать пространнее, но зато точнее. Хотя лежащие в интервале энергии ΔE состояния не могут отличаться по энергиям, их можно до известной степени различать по другим признакам (так, в рассмотренном случае возбужденного атома и светового поля надо, конечно, различать обе возможности, о которых говорилось). Представим себе теперь, что мы разбили все состояния, принадлежащие интервалу ΔE , на неразличимые внутри себя группы, так что точнейшее задание состояния нашей системы определяется уже только группой, к которой оно относится. (Каждой отдельной группе должны принадлежать значения энергии, распределенные во всем интервале ΔE , так как в противном случае задание группы означало бы более точное определение энергии). Обозначим два различные состояния буквами R и S и определим вероятность прямого перехода $R \rightarrow S$ как и обратного $S \rightarrow R$, как

¹ Он лежит в основе часто употребляемого английскими авторами „принципа точного равновесия“ (principle of detailed balance).

w_{RS} и w_{SR} . Если G_R — число простых квантовых состояний, принадлежащих группе R , и соответственно G_S , то

$$G_R w_{RS} = G_S w_{SR} \quad (2')$$

После того, как мы точнее формулировали смысл уравнения (2), будем в дальнейшем применять прежнюю, более простую, хотя и менее точную форму (2).

Из этого закона симметрии следует общее положение, которое мы назовем теоремой Ливуилля квантовой механики. Пусть система в момент времени t_0 , заданный с точностью Δt , находится в определенном состоянии r_0 . Тогда все остальные состояния можно поделить на два класса: во-первых, такие (обозначаемые через s), в которые система может перейти непосредственно из r_0 или окольным путем через промежуточные состояния, и, во-вторых, такие (обозначаемые через σ), в которые система не может перейти из r_0 . Тогда $w_{s\sigma} = 0$, если s произвольный индекс первого, а σ — второго класса. Состояние первого класса, которому принадлежит и r_0 , назовем коротко достижимыми из r_0 . (Надо еще раз подчеркнуть, что ни для одной из вероятностей перехода не обязательно, чтобы $w_{r,s} \neq 0$, т. е. чтобы был возможен непосредственный переход).

Если будем рассматривать теперь систему в более поздний момент времени $t > t_0$, то можно определить вероятность того w_{rs} , что система будет как раз в состоянии s . Обозначим эту вероятность через $w(st)$; она, конечно, — функция времени. Но мы утверждаем, что через достаточно долгий промежуток времени все значения $w(st)$ приближаются к одному и тому же граничному, не зависящему от t . Если n число всех достижимых из r_0 состояний, то граничное значение равно

$$w(s, \infty) = \frac{1}{n}. \quad (3)$$

Это есть теорема Ливуилля квантовой теории. Содержание ее можно выразить и так: если следить за состоянием системы достаточно долго и фиксировать пребывание в каждом из s , то в среднем время каждого из них равно $(t - t_0)/n$. Конечно, это асимптотически верно только для больших t . Если мы будем интересоваться какой-либо физической величиной, как функцией прерывно меняющегося состояния нашей системы, то для образования средней по времени данной функции достаточно рассмотреть только достижимые из r_0 состояния.

Чтобы доказать положение (3), рассмотрим большое количество систем, подобных нашей и пусть в момент времени t в состоянии s заключается как раз N_s таких систем. Тогда производная величины N_s по времени дается выражением:

$$\frac{dN_s}{dt} = - \sum_r N_r w_{sr} + \sum_r N_r w_{rs} = \sum_r w_{sr} (N_r - N_s), \quad (4)$$

в которое входят вероятности перехода. Для того, чтобы среднее значение производной исчезало, необходимо и достаточно чтобы $N_r = N_s$ для любой пары индексов. А именно, пусть не все N_s равны друг другу, тогда мы выберем такую нумерацию, чтобы $N_1 = N_2 = N_3 = \dots = N_k$, но $N_1 > N_{k+1}$, $N_2 > N_{k+2}$, ... должна существовать по крайней мере одна пара индексов $s \leq k$, $r > k$, для которых $w_{sr} \neq 0$ (иначе не все состояния одного и того же класса были бы достижимы из r_0), но, так как числа w_{sr} не отрицательны, наверное будет $dN_s/dt < 0$. Поэтому N_s постоянны по времени только тогда, когда равны друг другу; при произвольном начальном распределении равенство достигается асимптотически¹, но это равносильно утверждению (3).

Если энергия нашей системы задана с неточностью ΔE , то все уровни энергии области состояний, достижимой из какого-либо одного состояния, должны лежать внутри интервала ΔE . Если, наоборот, все состояния интервала достижимы из какого-либо одного состояния, система называется „эргодической“. В эргодической системе среднее значение любой физической величины представляет однозначную функцию энергии системы. В этой главе будем рассматривать далее только эргодические системы.

§ 3. Первая аналогия с термодинамикой. Адиабатическая инвариантность фазового объема. Пусть энергия эргодической системы известным образом зависит от внешних параметров $a_1, a_2, a_3, \dots$ которые могут непрерывно меняться. Энергию E_r состояния r предположим непрерывной функцией $a_1, a_2, a_3, \dots$

$$E_r = E_r(a_1, a_2, a_3, \dots). \quad (1)$$

Если менять параметры a_k бесконечно медленно, в то время как система находится в r -ом состоянии (такое изменение в квантовой теории называется адиабатическим), изменению противодействует сила:

$$A_k^{(r)} = - \frac{\partial E_r(a_1, a_2, \dots)}{\partial a_k}. \quad (2)$$

Но мы предположим изменение a_k еще бесконечно более медленным, а именно, таким, что в течение того времени, как внешний параметр a_k претерпит очень малое изменение Δa_k , система совершит бесчисленное множество квантовых переходов и практически столь часто посетит все достижимые из r -го состояния, что мы сможем применять результаты прошлого параграфа. Сила, противодействующая такому изменению, определится как среднее значение по всем достижимым из r состояниям, где надо учесть каждое из них одинаковым образом,

$$\bar{A}_k = \frac{1}{n} \sum_s A_k^{(s)}, \quad (3)$$

¹ Вследствие экспоненциального характера явных решений (4).

согласно результатам предыдущего параграфа. Энергия такой системы изменится в процессе, но среднее значение всех приращений, которые претерпело каждое из отдельных достижимых состояний, есть

$$dE = -\frac{1}{n} \sum_s \sum_k A_k^{(s)} da_k = -\sum_k \bar{A}_k da_k. \quad (4)$$

Понятие фазового объема мы определим таким же образом, как сделали это в § 1 для специального случая: фазовый объем $J = J(E)$ есть число простых или кратных уровней энергии E_s , равных или меньших E , так что $E_s \leq E$. Так как дифференциал энергии dE велик по сравнению с неточностью ΔE и каждый интервал величины ΔE заключает снова очень много уровней энергии, с $J(E)$ можно обращаться, как с непрерывной и дифференцируемой функцией аргумента E .

Вариирование параметров $a_1, a_2, \dots$ будет каким-либо образом менять зависимость фазового объема $J(E)$ от аргумента E , что можно точнее изобразить так:

$$J = J(E; a_1, a_2, \dots). \quad (5)$$

Мы утверждаем, при каждом таком адиабатически обратимом бесконечно медленном процессе фазовый объем $J(E; a_1, a_2, \dots)$ инвариантен.

Это доказывается следующим образом. Приращение $\sum_k \frac{\partial E_s}{\partial a_k} da_k$, претерпеваемое каждым уровнем энергии, может перевести его через границу E и увеличить либо уменьшить $J(E; a_1, a_2, \dots)$ на ± 1 . Изменение $dJ = -\sum_k \frac{\partial J(E; a_1, a_2, \dots)}{\partial a_k} da_k$ будет пропорционально

$$\frac{1}{n} \sum_s \sum_k \frac{\partial E_s}{\partial a_k} da_k = -\sum_k \bar{A}_k da_k.$$

Множитель пропорциональности должен равняться $\frac{\partial J(E; a_1, a_2, \dots)}{\partial E}$, т. е. плотности уровней энергии на энергетической шкале (так как в том особом случае, когда $\sum_k \frac{\partial E_s}{\partial a_k} da_k = \sum_k \frac{\partial E_s}{\partial a_k} da_k$ не зависит от s , $J(E; a_1, a_2, a_3, \dots)$ при постоянном E и возросшем на $da_k - a_k$ уменьшается как раз в отношении

$$\frac{\partial J(E; a_1, a_2, \dots)}{\partial E} \sum_k \frac{\partial E_{s_1}}{\partial a_k}.$$

Если запишем полный дифференциал

$$dJ = \frac{\partial J}{\partial E} dE + \sum_k \frac{\partial J}{\partial a_k} da_k = \frac{\partial J}{\partial E} dE + \frac{\partial J}{\partial E} \sum_k \bar{A}_k da_k, \quad (6)$$

то изменение dJ в самом деле равно нулю, если подставить вместо dE значение (4). Этим доказывается адиабатическая инвариантность фазового объема $J(E; a_1, a_2, \dots)$. Напротив, исчезновение dJ гарантирует адиабатическое изменение состояния.

Введя функцию, обратную (5)

$$E = E(J; a_1, a_2, \dots), \quad (7)$$

можем изобразить (6) и в виде:

$$\frac{\delta Q}{J \frac{\partial E}{\partial J}} = \frac{dE + \sum_k \bar{A}_k da_k}{J \frac{\partial E}{\partial J}} = d \ln J, \quad (8)$$

допускающим аналогию со вторым законом термодинамики: $\delta Q = dE + \sum_k \bar{A}_k da_k$ есть измеренное в механических единицах количество тепла, которое согласно первому закону термодинамики должно быть подведено к системе при бесконечно малом изменении состояния. При этом энергия меняется на dE (бесконечно медленно), а система совершает кроме того механическую работу $\sum_k \bar{A}_k da_k$. Деление на $J \frac{\partial E}{\partial J} = \frac{\partial E}{\partial \ln J}$ превращает δQ в полный дифференциал. В дальнейшем покажем, что для тех квантово-механических систем, которые могут служить моделями термодинамических, $J \frac{\partial E}{\partial J} = \frac{\partial E}{\partial \ln J}$ может быть истолковано как абсолютная температура, а $\ln J$ — как энтропия.

§ 4. Слияние подсистем в одну систему. Пусть заданы две независимые раздельные квантово-механические системы, которые обозначим через $\Sigma^{(1)}$ и $\Sigma^{(2)}$, и пусть $\Sigma^{(1)}$ имеют собственные значения энергии $E_r^{(1)}$, а $\Sigma^{(2)}$ имеет $E_s^{(2)}$, которые предположим, без исключения, простыми. Если теперь допустить очень слабое взаимодействие между $\Sigma^{(1)}$ и $\Sigma^{(2)}$ в виде обмена энергиями (слабого), но такого, чтобы не менять строения системы, получим общую систему, которую назовем слиянием (или прямым произведением) $\Sigma^{(1)}$ и $\Sigma^{(2)}$. Символически

$$\Sigma = \Sigma^{(1)} \cdot \Sigma^{(2)}. \quad (1)$$

При этом уровни энергии Σ имеют форму:

$$E_{rs} = E_r^{(1)} + E_s^{(2)}, \quad (2)$$

а, именно, каждый уровень энергии $E_r^{(1)}$ может быть сложен с каждым уровнем $E_s^{(2)}$ — каждой паре индексов r, s отвечает уровень энергии E_{rs} , простой в том случае, когда E_r и E_s простые.

Рассмотрим теперь такую систему, которая возникает от слияния очень многих одинаковых или хотя бы практически одинаковых систем. Системы такого рода имеют основное значение для статистической механики. Все дальнейшее рассмотрение этой главы будет относиться к такому классу систем. Символически запишем:

$$\Sigma = [\Sigma_0]^N, \quad (3)$$

где Σ образовалась от слияния N одинаковых систем Σ_0 . Слияние двух систем $\Sigma^{(1)}$ и $\Sigma^{(2)}$, принадлежащих типу (3), снова приводит к тому же типу, а именно:

$$\Sigma^{(1)} = [\Sigma_0^{(1)}]^{N'}, \quad \Sigma^{(2)} = [\Sigma_0^{(2)}]^{N''}, \quad (3')$$

где N', N'' — два большие числа, которые практически всегда могут иметь большой общий делитель N , т. е. $N' = n'N$; $N'' = n''N$. Тогда $\Sigma^{(1)} \cdot \Sigma^{(2)}$ имеет форму (3), где

$$\Sigma_0 = [\Sigma_0^{(1)}]^{n'} \cdot [\Sigma_0^{(2)}]^{n''}. \quad (4)$$

Фундаментальное свойство систем типа (3), которое позволяет представлять термодинамические системы механическими моделями такого рода, заключается в следующем предложении.

Пусть $\Sigma = \Sigma^{(1)} \cdot \Sigma^{(2)}$ и $\Sigma^{(1)}, \Sigma^{(2)}$ имеют форму (3'), так что $N' = n'N$ и $N'' = n''N$. Рассмотрим ряд различных систем Σ , принадлежащих ко все возрастающим значениям числа N , в то время как подсистемы продолжают иметь одно и то же строение. Пусть, в частности, n', n'' сохраняют одно и то же значение. Если обозначить через $\overline{E^{(1)}}$, $\overline{E^{(2)}}$ средние по времени энергий систем $\Sigma^{(1)}, \Sigma^{(2)}$, в то время как общая система имеет пропорциональную N энергию E , и совершить граничный переход $N \rightarrow \infty$, E/N сохранит одну и ту же величину. Тогда корни из средних квадратов отклонений

$$\left. \begin{aligned} \overline{(\Delta E^{(1)})^2} &= \overline{(E^{(1)} - \overline{E^{(1)}})^2} = \overline{E^{(1)2}} - \overline{E^{(1)}}^2 \\ \overline{(\Delta E^{(2)})^2} &= \overline{(E^{(2)} - \overline{E^{(2)}})^2} = \overline{E^{(2)2}} - \overline{E^{(2)}}^2 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

энергий $E^{(1)}, E^{(2)}$ от их средних значений (тоже пропорциональных N) произвольно малы в сравнении со средними значениями $\overline{E^{(1)}}$, $\overline{E^{(2)}}$, если N произвольно велико:

$$\frac{\sqrt{\overline{(\Delta E^{(1)})^2}}}{N} \rightarrow 0; \quad \frac{\sqrt{\overline{(\Delta E^{(2)})^2}}}{N} \rightarrow 0. \quad (5')$$

На этом положении основывается возможность теплового равновесия между двумя системами $\sum^{(1)}$, $\sum^{(2)}$ при больших N' , N'' . Такие две системы, находясь в слабом взаимодействии („тепловом соприкосновении“) практически ведут себя так же, как если бы каждая заключала энергию $E^{(1)} = \overline{E^{(1)}}$ и соответственно $E^{(2)} = \overline{E^{(2)}}$ и была замкнутой. Иначе говоря, если заданы две сначала раздельные системы $\sum^{(1)}$, $\sum^{(2)}$, имеющие „подходящие“ значения энергии, то их можно привести в соприкосновение, не производя заметного возмущения в каждой из них; несмотря на возможность энергетического обмена между $\sum^{(1)}$ и $\sum^{(2)}$, не только общая энергия $E = E^{(1)} + E^{(2)}$, но и $E^{(1)}$, $E^{(2)}$ практически сохраняются в отдельности. А постоянство энергий обеспечивает сохранение свойств, которые системы имели раздельно, имея точно заданную энергию. Если вычислить теперь среднее по времени произвольной физической величины, как функции прерывно меняющегося состояния $\sum^{(1)}$, то это среднее значение не нарушается тепловым соприкосновением с системой $\sum^{(2)}$, так как в каждом из обоих случаев (в одном точно, а в другом практически) его нужно получить из усреднения по одним и тем же состояниям $\sum^{(1)}$, обладающим энергией $\overline{E^{(1)}}$. Существование при этом, что мы с самого начала пользовались эргодическим характером рассматриваемых систем.

Если $\sum^{(1)}$, $\sum^{(2)}$ обладают „подходящими“ в приведенном смысле энергиями, то мы скажем, употребляя термодинамический способ выражения, что системы имеют одну и ту же „температуру“.

Интересующее нас положение можно доказать по методу Дарвина и Фаулера. Определим статистическую сумму, или функцию распределения, произвольной системы с собственными значениями энергии E_m ($m=0, 1, 2, \dots$), из которых наименьшее приравняем нулю¹

$$F(\zeta) = \sum_m \zeta^{E_m} = 1 + \zeta^{E_1} + \zeta^{E_2} + \dots \quad (6)$$

Суммирование распространяется по всем простым состояниям, так что кратному уровню энергии отвечают много слагаемых в (6). Иным способом это можно изобразить:

$$F(\zeta) = \sum_m g_m \zeta^{E_m}, \quad (6')$$

где только суммируется по всем различным значениям энергии E_m , каждому значению E_m отвечает одно слагаемое (6'), а g_m означает кратность (статистический вес) состояния энергии E_m . Надо принять, что $F(\zeta)$ сходится при $0 \leq \zeta < 1$, иначе было бы невозможно термодинамически стационарное состояние системы.

¹ В противном случае можно было бы определить уровни энергии, вычитая из них одну и ту же постоянную E_0 .

Из определения (6) соответ. (6') непосредственно следует, что, если $F^{(1)}(\zeta)$, $F^{(2)}(\zeta)$ суть функции распределения систем $\sum^{(1)}$, $\sum^{(2)}$, функция распределения их прямого произведения (или слияния) $\sum = \sum^{(1)} \cdot \sum^{(2)}$ равна произведению $F^{(1)}(\zeta)$ и $F^{(2)}(\zeta)$:

$$F(\zeta) = F^{(1)}(\zeta) \cdot F^{(2)}(\zeta). \quad (7)$$

Если $\sum$ имеет вид (3), то

$$F(\zeta) = [F_0(\zeta)]^N, \quad (8)$$

где $F_0(\zeta)$ — функция распределения $\sum_0$. Это уравнение разрешает выразить статистические веса g_m энергий E_m в более удобной аналитической форме, через принадлежащие $\sum_0$ значения энергий ϵ_μ и их веса γ_μ . Согласно (6') мы образуем из ϵ_μ , γ_μ функцию распределения $F_0(\zeta)$ и утверждаем, что после возведения в степень g_m есть коэффициент при члене ζ^{E_m} , в возникающем ряде $[F_0(\zeta)]^N$. Эти коэффициенты можно аналитически выразить, применяя теорему вычетов Коши¹.

При $\zeta=0$ функция $=1$ и при $\zeta=1$ — бесконечности, так как система $\sum$ имеет бесконечно много различных состояний. Все коэффициенты (6') положительны и поэтому $F(\zeta)$ монотонно возрастает между $\zeta=0$ и $\zeta=1$. То же относится и к $F_0(\zeta)$; и так как $F(\zeta)$ есть N -ая степень $F_0(\zeta)$, она будет возрастать весьма круто, если N достаточно велико.

Если допустим и комплексные значения ζ , единичный круг станет областью сходимости ряда (6'). Можно выразить статистический вес g значения энергии E (или число простых состояний, отвечающих энергии E) с помощью теоремы вычетов Коши в виде:

$$\frac{1}{2\pi i} \oint \frac{d\zeta}{\zeta^{E+1}} F(\zeta) = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{d\zeta}{\zeta^{E+1}} [F_0(\zeta)]^N; \quad (9)$$

при этом интегрирование распространяется по комплексной плоскости вокруг точки $\zeta=0$, так, напр., на круге $|\zeta|=\vartheta$ с постоянным ϑ из интервала $0 < \vartheta < 1$.

Мы выяснили, что $F(\zeta)$ монотонно возрастает на действительной оси между $\zeta=0$ и $\zeta=1$, и очень круто при большом N , так что на действительной оси дробь $F(\zeta)/\zeta^{E+1}$ положительна и бесконечно велика при $\zeta=0$ и $\zeta=1$, имея единственный минимум и при этом очень острый минимум. Мы выберем такой путь интегрирования $|\zeta|=\vartheta$, чтобы он пересекал действительную ось как раз в точке этого минимума, т. е. мы определим ϑ

¹ Строго говоря, для этого нет непосредственно необходимых предположений, так как числа E_m в общем случае не только не целые (это необходимо, чтобы $F_0(\zeta)$ представляло степенной ряд), но даже не обязательно рациональные. В это обстоятельство не будем вникать подробно.

так, чтобы

$$\left. \frac{d}{d\zeta} \frac{F(\zeta)}{\zeta^{E+1}} \right|_{\zeta=\vartheta} = 0. \quad (10)$$

Тогда, согласно теории функций, $F(\zeta)$ имеет на круге $|\zeta|=\vartheta$ в точке пересечения действительной осью чрезвычайно острый максимум, тем резче выраженный, чем больше N . Если N достаточно велико, значение интеграла (9) зависит только от значения подинтегрального выражения в точке $\zeta=\vartheta$, в то время как остальная часть круга $|\zeta|=\vartheta$ прибавляет все меньше с возрастанием N ; интеграл (9) асимптотически стремится к пропорциональности подинтегральному выражению в точке $\zeta=\vartheta$.

Пусть снова $\Sigma = \Sigma^{(1)} \cdot \Sigma^{(2)}$, так что $F(\zeta) = F^{(1)}(\zeta) \cdot F^{(2)}(\zeta)$. Мы желаем определить среднее значение по времени энергии $E^{(1)}$ системы $\Sigma^{(1)}$ при заданном значении общей энергии E . Подобно рассмотренному только что числу состояний, отвечающих известной энергии E , можно найти сумму собственных значений $\Sigma^{(1)}$ по всем состояниям, принадлежащим энергии E системы Σ с помощью „производящей функции“. Снова пусть $E_r^{(1)}$ значения энергии $\Sigma^{(1)}$, а $g_r^{(1)}$ принадлежащие им веса (кратности), так что $F^{(1)}(\zeta) = \sum g_r^{(1)} \zeta^{E_r^{(1)}}$; тогда

$$\zeta \frac{d}{d\zeta} F^{(1)}(\zeta) = \sum_r E_r^{(1)} g_r^{(1)} \zeta^{E_r^{(1)}}. \quad (11)$$

Если образуем произведение

$$[F^{(2)}(\zeta) \cdot \zeta \frac{d}{d\zeta} F^{(1)}(\zeta)] = \sum_{r,s} E_r^{(1)} g_r^{(1)} g_s^{(2)} \zeta^{E_r^{(1)} + E_s^{(2)}}, \quad (12)$$

получим производящую функцию, в которой коэффициент при ζ^E равен искомой сумме собственных значений $E_r^{(1)}$, взятых по всем состояниям Σ (с надлежащими весами), энергия которых равна E . Согласно (3') запишем:

$$F^{(1)}(\zeta) = [F_0^{(1)}(\zeta)]^{N'}, \quad F^{(2)}(\zeta) = [F_0^{(2)}(\zeta)]^{N''}; \quad (13)$$

тогда искомая сумма энергий получит вид:

$$\left. \begin{aligned} & \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{d\zeta}{\zeta^{E+1}} [F_0^{(2)}(\zeta)]^{N''} \cdot \zeta \frac{d}{d\zeta} [F_0^{(1)}(\zeta)]^{N'} = \\ & = \frac{N'}{2\pi i} \oint \frac{d\zeta}{\zeta^E} [F_0^{(2)}(\zeta)]^{N''} [F_0^{(1)}(\zeta)]^{N'-1} \frac{dF_0^{(1)}(\zeta)}{d\zeta}, \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

а искомое среднее значение получим, разделив на число всех состояний Σ , энергия которых равна E . Число это равно:

$$\frac{1}{2\pi i} \oint \frac{d\zeta}{\zeta^{E+1}} [F_0^{(2)}(\zeta)]^{N''} [F_0^{(1)}(\zeta)]^{N'}. \quad (15)$$

Интеграл (14) можно взять тем же методом, как (15) и (9), а именно, точка ϑ' интервала $0 < \zeta < 1$, в которой лежит минимум подинтегрального выражения (14) на действительной оси, практически совпадает с принадлежащим (15) значением ϑ , если только $E \gg 1$, $N' \gg 1$; в (14) и (15) можно подставить одно и то же ϑ , которое надо определить из

$$\frac{d}{d\vartheta} \left\{ \frac{1}{\vartheta^E} [F_0^{(2)}(\vartheta)]^{N'} \cdot [F_0^{(1)}(\vartheta)]^{N'} \right\} = 0,$$

или также

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{d\vartheta} \ln \left\{ \frac{1}{\vartheta^E} [F_0^{(2)}(\vartheta)]^{N'} \cdot [F_0^{(1)}(\vartheta)]^{N'} \right\} = \\ = -\frac{E}{\vartheta} + N' \frac{d \ln F_0^{(2)}(\vartheta)}{d\vartheta} + N' \frac{d \ln F_0^{(1)}(\vartheta)}{d\vartheta}, \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

так что

$$E = N' \frac{d \ln F_0^{(1)}}{d \ln \vartheta} + N'' \frac{d \ln F_0^{(2)}}{d \ln \vartheta}. \quad (16')$$

Отношение интегралов (14) и (15) можно асимптотически заменить отношением подинтегральных выражений в точке $\zeta = \vartheta$; тогда искомое среднее по времени равно:

$$\overline{E^{(1)}} = N' \cdot \vartheta \frac{d \ln F_0^{(1)}(\vartheta)}{d \vartheta}. \quad (17)$$

Тем же методом можно высчитать и среднее квадратичное $\overline{E^{(1)2}}$; производящая функция, из которой сначала получается неусредненная сумма квадратов собственных значений $E^{(1)2}$, равна:

$$\frac{d^2 F^{(1)}(\zeta)}{(d \ln \zeta)^2} = \zeta \frac{d}{d\zeta} \left(\zeta \frac{d}{d\zeta} F^{(1)}(\zeta) \right) = \sum_r E_r^{(1)2} \cdot g_r^{(1)} \cdot \zeta^{E_r^{(1)}}. \quad (18)$$

Поэтому искомая сумма выражается, как

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{d\zeta}{\zeta^{E+1}} [E_0^{(2)}(\zeta)]^{N''} \cdot \zeta \frac{d}{d\zeta} \left(\zeta \frac{d}{d\zeta} [F_0^{(1)}(\zeta)]^{N'} \right) = \\ = \frac{N'(N'-1)}{2\pi i} \oint \frac{d\zeta}{\zeta^{E-1}} [F_0^{(2)}(\zeta)]^{N''} [F_0^{(1)}(\zeta)]^{N'-2} \cdot \left[\frac{dF_0^{(1)}(\zeta)}{d\zeta} \right]^2 + \\ + \frac{N'}{2\pi i} \oint \frac{d\zeta}{\zeta^E} [F_0^{(2)}(\zeta)]^{N''} \cdot [F_0^{(1)}(\zeta)]^{N'-1} \frac{d}{d\zeta} \left[\frac{dF_0^{(1)}(\zeta)}{d\zeta} \cdot \zeta \right]. \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

При $N' \gg 1$ второй интеграл, перед которым стоит множитель N' , можно отбросить, а в первом написать N'^2 , вместо $N'(N'-1)$.

Если известным уже нам способом определить частное (19) и (15), среднее по времени от $E^{(1)2}$ равно:

$$\overline{E^{(1)2}} = N'^2 \oint^2 \left[\frac{d \ln F_0^{(1)}(\vartheta)}{d\vartheta} \right]^2. \quad (20)$$

Сравнивая (20), и соответственно (19), с (17), получим требуемое соотношение:

$$\overline{E^{(1)2}} - \overline{E^{(1)}}^2 \approx N, \quad (21)$$

асимптотически верное при большом N .

Совершенно также получим и средние по времени $\overline{E^{(2)}}$, $\overline{E^{(2)2}}$ в частности,

$$\overline{E^{(2)}} = N'' \cdot \oint \frac{d \ln F_0^{(2)}(\vartheta)}{d\vartheta}, \quad (22)$$

здесь $\oint$ та же, что и определенная в (16) величина, которую мы употребляли при вычислении $\overline{E^{(1)}}$.

При заданных $\overline{E^{(1)}}$, $\overline{E^{(2)}}$ соотношения (17) и (22) можно рассматривать, как определение $\oint$ — введенная в (17) $\oint$ определяется только состоянием системы $\sum^{(1)}$, а в (22) только состоянием $\sum^{(2)}$. Можно поэтому сказать: системы $\sum^{(1)}$ и $\sum^{(2)}$ могут быть приведены в тепловой контакт без взаимного возмущения, когда $\oint$ имеет в них одно и то же значение. $\oint$ означает ничто иное, как температуру обеих систем, измеренную по неизвестной еще шкале.

§ 5. Каноническое распределение. Рассмотрим снова систему $\sum$, которая [получилась от слияния $\sum = [\sum_0]^N$ очень многих подсистем $\sum_0$ числом N . Состояние $\sum$ описано полностью, если оно задано для каждой из подсистем $\sum_0$. Так, если $\epsilon_0 = 0$, ϵ_1 , ϵ_2 , ($\epsilon_p \geq \epsilon_0$) значения энергии систем $\sum_0$ (предполагаемые простыми), то каждое собственное значение E , системы $\sum$ имеет вид суммы N слагаемых, из которых каждое имеет произвольное значение ϵ_p .

Если число подсистем $\sum_0$, обладающих энергией ϵ_p , есть N_p , то общая энергия равна:

$$E_p = \sum_p N_p \epsilon_p; \quad (1)$$

при этом

$$\sum_p N_p = N. \quad (2)$$

Мы ищем среднее по времени величин N_p , т. е. среднюю относительную частоту, с которой значение энергии ϵ_p принимается подсистемами $\sum_0$. Ответ гласит

$$\overline{N_p} = C \cdot e^{-\frac{\epsilon_p}{kT}}, \quad (3)$$

где T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана (ср. глава I, § 3). Коэффициент пропорциональности C , независимый от p , определяется с помощью (2):

$$\frac{\bar{N}_p}{N} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} = e^{\frac{\psi - \varepsilon_p}{kT}}. \quad (3')$$

Выраженный в (3) и (3') фундаментальный закон статистической механики эргодических систем называется законом канонического распределения. Мы приведем различные обоснования его, вследствие центрального положения, занимаемого им в статистической механике.

Ввиду того, что, как было доказано,

$$\frac{\bar{N}_p}{N} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_p}{\theta}}}{\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}}} = e^{\frac{\psi - \varepsilon_p}{\theta}}, \quad (4)$$

где θ — функция общей энергии E систем (причем форма этой функции, со своей стороны, зависит и от строения системы Σ), — заключаем, что „модуль“ θ есть универсальная функция температуры. А именно, пусть заданы две раздельные системы,

$$\Sigma^{(1)} = [\Sigma_0^{(1)}]^{N'}, \quad \Sigma^{(2)} = [\Sigma_0^{(2)}]^{N''},$$

сливающиеся в $\Sigma = \Sigma^{(1)} \cdot \Sigma^{(2)}$; тогда, как излагалось в § 4 система Σ может быть представлена слиянием N равных систем,

$$\Sigma = [\Sigma_0]^{N'}, \quad \Sigma_0 = [\Sigma_0^{(1)}]^{n'} \cdot [\Sigma_0^{(2)}]^{n''},$$

где $n'N = N'$; $n''N = N''$. Мы утверждаем: если в $\Sigma^{(1)}$ и $\Sigma^{(2)}$ господствует каноническое распределение с одинаковым модулем θ , то оно будет господствовать и в Σ с тем же самым модулем. Поэтому можно соединить две раздельные системы $\Sigma^{(1)}$, $\Sigma^{(2)}$ одного модуля так, чтобы они не возмущали друг друга; равенство модулей равносильно равенству температур.

Это предположение мы докажем, исходя из $N' = \bar{N}'' = N$, $n' = n'' = 1$; случай $n' \neq n'' \neq 1$ не стоит рассматривать подробно, так как он не дает ничего нового. Пусть $\bar{N}_\lambda$ — среднее число подсистем $\Sigma_0^{(1)}$, принявших значение энергии ε'_λ ; то же самое означает $\bar{N}_\lambda''$ для $\Sigma_0^{(2)}$. Тогда число $N_{\lambda\lambda'}$ тех из N систем $\Sigma_0 = \Sigma_0^{(1)} \cdot \Sigma_0^{(2)}$, состояние которых таково, что $\Sigma_0^{(1)}$ обладает энергией ε'_λ и $\Sigma_0^{(2)}$ энер-

гией ε'' , в среднем равно:

$$\overline{N_{\lambda}} = \frac{\overline{N'_x} \cdot \overline{N''_\lambda}}{\overline{N}}, \quad (5)$$

где $\overline{N'_x}$ и $\overline{N''_\lambda}$ определяются согласно (4) с одинаковым модулем θ , так что

$$\frac{\overline{N_{\lambda}}}{\overline{N}} = \frac{\overline{N'_x}}{\overline{N}} \cdot \frac{\overline{N''_\lambda}}{\overline{N}} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon'_x + \varepsilon''_\lambda}{\theta}}}{\sum_{\mu, \tau} e^{-\frac{\varepsilon'_\mu + \varepsilon''_\tau}{\theta}}}, \quad (6)$$

т. е. распределение (4) действительно и для всей системы $\sum$ (подсистемы которой $\sum_x$ обладают значениями энергии $\varepsilon'_x + \varepsilon''_\lambda$), что и требовалось доказать. С другой стороны, при различных модулях θ' и $\theta'' \neq \theta'$ между $\sum^{(1)}$ и $\sum^{(2)}$ не могло быть теплового равновесия.

Позже мы докажем, что универсальная функция температуры θ как раз равна kT (см § 8—9). Перейдем к выводу (4).

1. Доказательство Гиббса. Для рассматриваемых нами эргодических систем уравнение (4), согласно замечанию Гиббса, можно вывести из соотношения (5) — только экспоненциальная форма (4) канонического распределения разрешает тепловой контакт между двумя системами $\sum^{(1)}$, $\sum^{(2)}$ одинаковой температуры без взаимного возмущения. Запишем сначала для произвольной системы $\sum^{(1)}$:

$$\frac{\overline{N'_x}}{\overline{N}} = e^{f_1(E^{(1)}, \varepsilon'_x)}, \quad \sum_x \overline{N'_x} = N' = N \quad (7)$$

для зависимости величин $\overline{N'_x}$ от общей энергии $E^{(1)}$ и собственного значения ε'_x , и точно также для второй системы $\sum^{(2)}$, энергия которой $E^{(2)}$ как раз такова, что $\sum^{(1)}$, $\sum^{(2)}$ обладают одинаковой температурой. Здесь

$$\frac{\overline{N''_\lambda}}{\overline{N}} = e^{f_2(E^{(2)}, \varepsilon''_\lambda)}, \quad \sum_\lambda \overline{N''_\lambda} = N'' = N. \quad (8)$$

До сих пор мы пользовались только тем, что для заданной системы среднее значение $\overline{N'_x}$ может зависеть только от общей энергии $E^{(1)}$ и собственного значения ε'_x , так что при сведении двух значений $\varepsilon'_x \rightarrow \varepsilon'_\mu$ должно выполняться $\overline{N'_x} \rightarrow \overline{N'_\mu}$. Для сложной системы $\sum = \sum^{(1)} \cdot \sum^{(2)}$ среднее значение

$$\frac{\overline{N_{\lambda}}}{\overline{N}} = e^{f(E^{(1)} + E^{(2)}, \varepsilon'_x + \varepsilon''_\lambda)} \quad (9)$$

должно обладать тем свойством, что при тепловом контакте между $\sum^{(1)}$ и $\sum^{(2)}$, не приводящем ко взаимному возмущению, должно быть:

$$f(E^{(1)} + E^{(2)}, \varepsilon_x' + \varepsilon_\lambda'') = f_1(E^{(1)}, \varepsilon_x') + f_2(E^{(2)}, \varepsilon_\lambda''). \quad (10)$$

Так как ε_x' и ε_λ'' независимы, в противоположность $E^{(1)}$, $E^{(2)}$ — известных функций общей температуры, — f , f_1 , f_2 должны быть линейны в $\varepsilon_x' + \varepsilon_\lambda''$, ε_x' , ε_λ'' . Введя соответствующее обозначение с некоторой функцией температуры θ , получаем:

$$\left. \begin{aligned} f_1(E^{(1)}, \varepsilon_x') &= \frac{\psi_1 - \varepsilon_x'}{\theta}; \\ f_2(E^{(2)}, \varepsilon_\lambda'') &= \frac{\psi_2 - \varepsilon_\lambda''}{\theta}; \\ f(E^{(1)} + E^{(2)}, \varepsilon_x' + \varepsilon_\lambda'') &= \frac{\psi_1 + \psi_2 - \varepsilon_x' - \varepsilon_\lambda''}{\theta}. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Этим обосновывается (4) для произвольной системы $\sum^{(1)}$ или $\sum^{(2)}$ и в частности для любого $\sum^{(1)}$.

Вывод методом Дарвина-Фаулера. Каноническое распределение (4) можно вывести прямым аналитическим методом вычисления средних, изложенным в § 4.

Представим себе N подсистем $\sum_0$ из $\sum = [\sum_0]^N$, перенумерованными каким-либо образом; тогда сумма чисел N_r по всем состояниям $\sum$, энергии которых удовлетворяет условию $E_r = E$, будет в N раз больше, чем число тех состояний $\sum$ энергии E при которых первая из подсистем обладает энергией ε_r ; или в N раз больше, чем число тех состояний остальных подсистем (от 2-й до N -й), которые обладают энергией $E - \varepsilon_r$. Число последних можно получить из функции распределения $[F_0(\zeta)]^{N-1}$ этой подсистемы в виде:

$$\frac{1}{2\pi i} \oint \frac{d\zeta}{\zeta^{E-\varepsilon_r+1}} [F_0(\zeta)]^{N-1} \quad (12)$$

(ср. (9) § 4). Среднее по времени $\overline{N_r}/N$ получится от деления суммы чисел N_r на N и на число

$$\frac{1}{2\pi i} \oint \frac{d\zeta}{\zeta^{E+1}} [F_0(\zeta)]^N \quad (13)$$

состояний системы $\sum$ с данной энергией E . Если образовать частное из $\overline{N_r}/N$ по методу, изложенному в (12) и (13) § 4, получится:

$$\frac{\overline{N_r}}{N} = \frac{\vartheta_r^*}{F_0(\vartheta)} = \frac{\vartheta_r^*}{\sum_{\varepsilon} \vartheta^{\varepsilon_r}}. \quad (14)$$

Определяя еще θ , как

$$\theta = e^{-\frac{1}{\theta}}, \quad (15)$$

придем к желаемому уравнению (4). Это снова подтверждает, что величина θ в методе Дарвина-Фаулера есть универсальная функция температуры.

С помощью метода Дарвина-Фаулера можно легко показать, что среднее значение $\overline{N_p}$ практически равно $\overline{N_p^2}$, если N_p достаточно велико по сравнению с единицей. При достаточно большом $\overline{N_p}$, N_p практически не будет испытывать никаких флуктуаций, оставаясь равным своему среднему значению (ср. аналогичное рассуждение относительно $\overline{E^{(1)}}$ $\overline{E^{(1)2}}$ в § 4).

Наконец, заметим, что соотношение между θ и энергией E , даваемое методом Дарвина-Фаулера,

$$E = N \frac{d \ln F_0(\theta)}{d \ln \theta}, \quad (16)$$

или, учитывая недоказанное еще равенство $\theta = kT$, в другом обозначении:

$$E = N \cdot kT^2 \frac{d \ln F_0(\theta)}{dT}, \quad (17)$$

позволяет просто истолковать каноническое распределение с помощью формулы (14): E как сумма энергий N подсистем $\sum_p$ должна иметь вид:

$$E = \sum_p \varepsilon_p \overline{N_p} = \frac{\sum_p \varepsilon_p \theta^{\varepsilon_p}}{F_0(\theta)} = \frac{\frac{d}{d \ln \theta} \sum_p \theta^{\varepsilon_p}}{F_0(\theta)},$$

что равносильно (16). Если, наоборот, изобразить (16) в виде

$$E = \frac{d \ln [F_0(\theta)]^N}{d \ln \theta} = \frac{d \ln F(\theta)}{d \ln \theta}, \quad (16')$$

из сравнения с (16) получим следующее предложение, сыгравшее важную роль в исследованиях Гиббса:

Энергия системы $\sum$ со многими степенями свободы (т. е. вида $\sum = [\sum_0]^N$, где $N \gg 1$) в термодинамически нормальном состоянии при некоторой определенной температуре равна средней энергии той же системы $\sum$, если бы она слилась с большим количеством подобных ей в перераспределенную общую систему (если при этом в системе $\sum$ установилось каноническое распределение).

§ 6. Статистика Больцмана и каноническое распределение. Фазовый объем $J(E)$ системы $\sum$ можно определить так:

$$\frac{dJ(E)}{dE} \Delta E \quad (1)$$

есть число простых или взятых в должной кратности состояний $\sum$, энергия которых лежит в интервале $E, E + \Delta E$. Вернемся к рассмотренной в § 4 системе $\sum = \sum^{(1)} \cdot \sum^{(2)}$ и средним значениям $\overline{E^{(1)}}$, $\overline{E^{(2)}}$. Пусть $J_1(E^{(1)})$, $J_2(E^{(2)})$ фазовые объемы $\sum^{(1)}$ и $\sum^{(2)}$. Тогда

$$\frac{dJ}{dE} = \int_0^E \frac{dJ_1(\varepsilon)}{d\varepsilon} \cdot \frac{dJ_2(E - \varepsilon)}{dE} d\varepsilon, \quad (2)$$

а средние значения $\overline{E^{(1)}}$, $\overline{E^{(2)}}$ получим, разделив выражения

$$\left. \begin{aligned} \int_0^E \varepsilon \frac{dJ_1(\varepsilon)}{d\varepsilon} \cdot \frac{dJ_2(E - \varepsilon)}{dE} d\varepsilon \\ \int_0^E \varepsilon^2 \frac{dJ_1(\varepsilon)}{d\varepsilon} \cdot \frac{dJ_2(E - \varepsilon)}{dE} d\varepsilon \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

на (2). При этом, как было установлено, для больших N' , N'' практически $(\Delta E^{(1)})^2 = 0$, что означает: подынтегральная функция имеет в точке $\varepsilon = \overline{E^{(1)}}$ очень острый максимум, так что значения интегралов (2) и (3) определяются только величиной

$$J_1'(\overline{E^{(1)}}) J_2'(E - \overline{E^{(1)}}).$$

Они пропорциональны значению $J_1'(\overline{E^{(1)}}) J_2'(\overline{E^{(2)}})$. Если перейдем к логарифмам, то, пренебрегая логарифмом коэффициента пропорциональности, получим:

$$\ln \frac{dJ(E)}{dE} = \ln \frac{dJ_1(\overline{E^{(1)}})}{d\overline{E^{(1)}}} + \ln \frac{dJ_2(\overline{E^{(2)}})}{d\overline{E^{(2)}}}. \quad (4)$$

Чтобы сделать наши приближения более наглядными, рассмотрим случай:

$$J_1(\varepsilon) = \varepsilon^{M_1}; \quad J_2(\varepsilon) = \varepsilon^{M_2}; \quad M_1 + M_2 = M,$$

для которого проведем вычисления точно, согласно (2)

$$J'(E) = \int_0^E J_1'(\varepsilon) J_2'(E - \varepsilon) d\varepsilon = \int_0^E \varepsilon^{M_1-1} (E - \varepsilon)^{M_2-1} d\varepsilon,$$

где интегрирование по частям приводит к точному значению

$$J'(E) = \frac{M_1!}{M!} \frac{M_2!}{M!} \int_0^E \varepsilon^M d\varepsilon = \frac{M_1!}{M!} \frac{M_2!}{M!} \cdot \frac{E^{M+1}}{M+1}.$$

Применяя формулу Стирлинга ¹

$$\ln M! = M \ln M - M,$$

получим для больших M_1, M_2 :

$$\frac{M_1!}{M!} \frac{M_2!}{M!} = \frac{M_1^{M_1} M_2^{M_2}}{M^M}.$$

Чтобы вычислить $J'(E)$ приближенно, заметим, что $\varepsilon^M (E - \varepsilon)^M$ имеет резкий максимум при ε , равном

$$\varepsilon_0 = \frac{M}{M+1} E.$$

Здесь

$$J_1'(E^{(1)}) J_2'(E^{(2)}) = \frac{M_1^{M_1} M_2^{M_2}}{M^M} E^M,$$

так что отношение точного и приближенного значения равно $J'(E)$:

$$\frac{J'(E)}{J_1'(E^{(1)}) J_2'(E^{(2)})} = \frac{E}{M}.$$

($M+1 \approx M$). (4) получится, пренебрегая $\ln E/M$.

Среднее значение $\overline{E^{(1)}}$, принадлежащее данному $E = \overline{E^{(1)}} + \overline{E^{(2)}}$ можно охарактеризовать свойством обращать в максимум выражение

$$\ln J_1'(\varepsilon_1) + \ln J_2'(\varepsilon_2) \quad (5)$$

при заданной общей энергии $E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$. Это свойство позволяет следующее термодинамическое истолкование, а именно $k \ln J_1'(\varepsilon)$ положим равным S , т. е. энтропии системы $\Sigma^{(1)}$ при энергии $E^{(1)} = \varepsilon$ с неопределенным еще коэффициентом пропорциональности k . Значение $E^{(1)}$ отличается от других тем, что с ним сумма энтропий принимает наибольшее значение при данной общей энергии $E = E^{(1)} + E^{(2)}$.

Сложную систему Σ можно рассматривать двумя способами:

1. Будем говорить о том термодинамическом состоянии системы Σ , которое характеризуется энергией E . (Эргодический характер системы определяет этим состояние в термодинамическом смысле однозначно). Тогда энтропию S системы Σ

¹ См. приложение II.

(подобно $\sum^{(1)}$) определим, как

$$S = k \ln J'(E). \quad (6)$$

Равенство (4) гарантирует, что наша квантово-механическая модель термодинамической системы всегда будет подчиняться закону аддитивности энтропии:

$$S = S_1 + S_2. \quad (7)$$

2. Мы говорим о том термодинамическом состоянии $\sum$, которое характеризуется тем, что $\sum^{(1)}$ имеет энергию $\overline{E^{(1)}}$ и $\sum^{(2)} = \overline{E^{(2)}}$. Определим энтропию этого состояния — обобщая определение, данное для $\sum^{(1)}$, — как помноженный на k лог арифм „термодинамической вероятности“ W , т. е. логарифм числа различных микроскопических квантово-механических состояний, взятых в должной кратности, которые отвечают макроскопическому описанию термодинамического состояния $\sum$. Если коротко, записать $J_1'(\overline{E^{(1)}}) = W_1$ и $J_2'(\overline{E^{(2)}}) = W_2$, то соотношение

$$W = W_1 W_2 \quad (7')$$

и соответственно

$$\ln W = \ln W_1 + \ln W_2$$

при таком определении становится тривиальным. Число состояний $\sum$, при которых $\sum^{(1)}$ обладает энергией $\overline{E^{(1)}}$ и $\sum^{(2)} = \overline{E^{(2)}}$, равно числу состояний $\sum^{(1)}$, для которых $E^{(1)} = \overline{E^{(1)}}$, помноженному на число состояний $\sum^{(2)}$, принадлежащих $E^{(2)} = \overline{E^{(2)}}$.

Равноправность обоих способов рассмотрения основывается на том, что определенное одним только E термодинамическое состояние $\sum$ практически то же, как и заданное полное, $\overline{E^{(1)}} = \overline{E^{(1)}}$, $\overline{E^{(2)}} = \overline{E^{(2)}}$ — заметные отклонения от этих средних, наблюдающиеся, если задать только E , крайне редки и не идут в рассмотрение.

Обобщая сказанное, мы можем образовать такие понятия. Пусть система $\sum$ имеет ряд величин $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots$, которые, как и $E^{(1)}$, строго говоря, переменны во времени (отвечая квантовым переходам системы). Они однако будут практически оставаться постоянными $\xi_k = \overline{\xi_k}$. Пусть во всей системе можно насчитать ряд $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots$ всех таких независимых величин. Тогда мы будем говорить, что состояние нашей системы полностью описано в макроскопическом смысле, если задано значение каждого из ξ_k . (Состояние мы назовем *микроскопически* описанным, если будет точно задано квантовое состояние в какой-либо *малый* промежуток времени Δt).

Тогда определенному макроскопическому состоянию принадлежит термодинамическая вероятность $W = W(\xi_1, \xi_2, \dots)$, равная числу тех „микроскопических“ состояний, которые необходимы, чтобы реализовать нужное „макроскопическое“. Значения $\xi_r = \bar{\xi}_r$, которые фактически принимаются системой при заданной энергии E , характеризуются тем, что термодинамическая вероятность W , следовательно, и энтропия

$$S = k \ln W \quad (8)$$

принимают наибольшее из возможных значений.

Исходя из этих замечаний, мы можем заново обосновать каноническое распределение. Ведь числа N_r удовлетворяют как раз тому свойству, которое мы приписали параметрам ξ_r , — они практически постоянны во времени (если только их средние велики по сравнению с единицей). Отвлекаясь сначала от последнего ограничения, поступим таким образом. Задание числа N_r означает: среди N подсистем $\sum_r$ из $\sum = [\sum_r]^N$ существует как раз N_r таких, которые приняли значение энергии ϵ_r (предположенное простым). Тогда при заданных числах N_r (для которых $\sum_r N_r = N$) существует как раз

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots} \quad (9)$$

различных микроскопических состояний, так как (9) есть число возможностей выбрать из общего числа N предметов N_1 — первого рода, N_2 — второго и т. д. Согласно формуле Стирлинга $\ln N! = N \ln N - N$ это дает:

$$\left. \begin{aligned} S &= k \ln W = k N \ln N - k \sum_r N_r \ln N_r = \\ &= k \sum_r N_r \{ \ln N - \ln N_r \} = -k N \sum_r n_r \ln n_r, \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

если положим

$$\frac{N_r}{N} = n_r. \quad (11)$$

В термодинамически нормальном состоянии n_r принимают такие значения, что S при заданном $E = \sum_r \epsilon_r n_r$ и сохранении $\sum_r n_r = 1$ максимально. С помощью двух множителей Лагранжа $-k/N\beta$, $kN\lambda$:

$$\delta \left\{ \sum_r n_r \ln n_r + \beta \sum_r \epsilon_r n_r + \lambda \sum_r n_r \right\} = 0 \quad (12)$$

или

$$\ln n_r + 1 + \beta \epsilon_r + \lambda = 0, \quad (12')$$

так что окончательно

$$n_p = e^{\frac{\psi - \varepsilon_p}{\theta}}; \quad \theta = \frac{1}{\beta}, \quad \psi = -(1 + \lambda). \quad (12'')$$

Это заново обосновывает каноническое распределение. Можно только возразить, что отдельные $\bar{N}_p$ и N во всяком случае не все велики по сравнению с единицей, что было необходимо для того чтобы: 1) N_p практически не менялось и 2) можно было бы применять формулу Стирлинга. Эти возражения не очень серьезны, потому что для каждого определенного собственного значения ε_p можно сколько угодно увеличить числа $\bar{N}_p$, увеличивая N , а к тем из бесконечно большого числа N_p , которые равны нулю, применять формулу Стирлинга все так же позволительно, так как при $N=0$ она случайно тоже верна.

§ 7. Кинетический вывод канонического распределения. Выведем формулу (4) § 5, доказав что ею дается единственно возможное распределение, которое не меняется от квантовых переходов в системе, $\sum = [\sum_0]^N$, если

$$N_p = \bar{N}_p = e^{\frac{\psi - \varepsilon_p}{\theta}}. \quad (1)$$

Простейший из энергетически возможных переходов, меняющих N_p , при котором только две системы меняют свое состояние, выглядит так:

$$\varepsilon_p + \varepsilon_\sigma \rightarrow \varepsilon_{p'} + \varepsilon_{\sigma'}. \quad (2)$$

Система, имевшая энергию ε_p , получит $\varepsilon_{p'}$, в то время как другая, имевшая ε_σ , перейдет в $\varepsilon_{\sigma'}$.

Частота процессов, в которых одна из систем $\sum_0$ взаимодействует с какой-либо другой, пропорциональна числу N_p систем $\sum_0$ с энергией ε_p и N_σ систем $\sum_0$ с энергией ε_σ ; в единицу времени будет происходить всего

$$CN_p N_\sigma \quad (3)$$

таких процессов. Частота обратных процессов, в которых меняются энергии $\varepsilon_{p'}$ и $\varepsilon_{\sigma'}$ на ε_p и ε_σ , равна:

$$C' N_{p'} N_{\sigma'}. \quad (3')$$

Применяя закон симметрии (2) § 2, для вероятности перехода имеем

$$C' = C. \quad (4)$$

Следовательно процессы $\varepsilon_p + \varepsilon_\sigma \rightarrow \varepsilon_{p'} + \varepsilon_{\sigma'}$ будут компенсироваться обратными $\varepsilon_{p'} + \varepsilon_{\sigma'} \rightarrow \varepsilon_p + \varepsilon_\sigma$ только тогда, когда

$$N_p N_\sigma = N_{p'} N_{\sigma'} \quad (5)$$

для всех комбинаций p, σ, p', σ' , удовлетворяющих условию (2). Но условие (5) вместе с (2) выполняется всегда, если (1) представляет каноническое распределение.

Наше рассуждение точно воспроизводит произведенное в § 3 I главы: подсистемы $\sum_0$ нашей общей $\sum$ соответствуют молекулам газа. Можно перенести и результаты § 4, I главы и показать, что сумма $H = \sum_p N_p \ln N_p$ вследствие квантовых переходов системы может либо уменьшаться, либо оставаться постоянной. Постоянства она достигает только в своем минимальном значении, которое, как показано в § 6, наступает в канонически распределенных системах. [Заметим, что согласно (10) § 6 $S = -kH + \text{const}$].

Если запишем

$$\frac{dN_p}{dt} = - \sum_{\sigma, p', \sigma'} C_{p\sigma}^{p'\sigma'} N_p N_{\sigma'} + \sum_{\sigma, p', \sigma'} C_{p'\sigma'}^{p\sigma} N_{p'} N_{\sigma}, \quad (6)$$

где $C_{p\sigma}^{p'\sigma'}$ есть значение C в (3) для перехода $\varepsilon_p + \varepsilon_{\sigma} \rightarrow \varepsilon_{p'} + \varepsilon_{\sigma'}$ и $C_{p'\sigma'}^{p\sigma} = C_{p\sigma}^{p'\sigma'}$, то получится:

$$\frac{dH}{dt} = \sum_p \frac{dN_p}{dt} \ln N_p = \sum_{p, p', \sigma'} C_{p\sigma}^{p'\sigma'} \{N_{p'} N_{\sigma'} - N_p N_{\sigma}\} \ln N_p, \quad (7)$$

и дальше, в полном соответствии формулам (6'), (6'') (6''') § 4, главы I, меняя индексы суммирования и пользуясь симметрией $C_{p\sigma}^{p'\sigma'} = C_{p'\sigma'}^{p\sigma}$:

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \sum_{p, p', \sigma'} C_{p\sigma}^{p'\sigma'} \{N_{p'} N_{\sigma'} - N_p N_{\sigma}\} \ln N_{\sigma} = - \sum_{p, p', \sigma'} C_{p\sigma}^{p'\sigma'} \{N_{p'} N_{\sigma'} - N_p N_{\sigma}\} \ln N_{p'} = \\ &= \sum_{p, p', \sigma'} C_{p\sigma}^{p'\sigma'} \{N_{p'} N_{\sigma'} - N_p N_{\sigma}\} \ln N_{\sigma'}, \end{aligned} \quad (8)$$

так что путем сложения

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= - \frac{1}{4} \sum_{p, p', \sigma'} C_{p\sigma}^{p'\sigma'} \{N_p N_{\sigma} - N_{p'} N_{\sigma'}\} \times \\ &\times \{\ln N_p N_{\sigma} - \ln N_{p'} N_{\sigma'}\} \leq 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Постоянство H достигается тогда, когда выполняется соотношение (5).

Такое рассмотрение непосредственно обобщается на случай сложных квантовых переходов, в которых участвует не две, а три и даже больше подсистем $\sum_0$. Частота квантовых переходов,

представляемых нашей символикой в виде

$$\varepsilon_p + \varepsilon_\sigma + \varepsilon_\tau \rightarrow \varepsilon_{p'} + \varepsilon_{\sigma'} + \varepsilon_{\tau'} \quad (10)$$

(при котором система $\sum_0$ переходит из простого состояния с энергией ε_p в $\varepsilon_{p'} \neq \varepsilon_p$, в то время как вторая — из состояния ε_σ в $\varepsilon_{\sigma'} \neq \varepsilon_\sigma$ и третья — из ε_τ в $\varepsilon_{\tau'} \neq \varepsilon_\tau$), пропорциональна

$$N_p N_\sigma N_\tau$$

и переход (10) компенсируется обратными только тогда, когда

$$N_p N_\sigma N_\tau = N_{p'} N_{\sigma'} N_{\tau'}. \quad (11)$$

Условие (11) выполняется при каноническом распределении и всех комбинациях индексов $p, \sigma, \tau, p', \sigma', \tau'$, удовлетворяющих закону сохранения энергии

$$\varepsilon_p + \varepsilon_\sigma + \varepsilon_\tau = \varepsilon_{p'} + \varepsilon_{\sigma'} + \varepsilon_{\tau'}. \quad (12)$$

Далее видим, что если (11) не выполняется, переход (10) приведет со временем к уменьшению H .

Во всяком случае мы убеждаемся, что канонического распределения достаточно, чтобы осуществить практическое постоянство чисел $N_p/N = \bar{N}_p/N$ и чтобы H не менялось со временем. Но так как в эргодической системе среднее по времени всякой величины — в частности чисел N_p — однозначно определяется общей энергией системы (ср. § 2!), канонического распределения не только достаточно, но и необходимо, чтобы числа $\frac{N_p}{N}$ равнялись их средним значениям $\bar{N}_p/N$.

Все эти рассуждения легко перенести на тот случай, когда $\sum$ обладает более сложной структурой

$$\Sigma = \sum^{(1)} \cdot \sum^{(2)} \cdot \sum^{(3)} \dots \sum^{(k)} = [\sum_0^{(k)}]^{N^{(k)}}, \quad (13)$$

т. е. состоит из произвольного числа систем, из которых каждая представляет слияние большого числа равных (или практически равных) подсистем. Тогда закон канонического распределения гласит в более общей форме:

$$\frac{N_p^{(k)}}{N} = e^{\frac{\psi^{(k)} - \varepsilon_p^{(k)}}{T}}; \quad \sum_p N_p^{(k)} = N^{(k)}, \quad (14)$$

где $N_p^{(k)}$ число подсистем $\sum_0^{(k)}$, которые обладают простым собственным значением энергии $\varepsilon_p^{(k)}$.

§ 8. Энтропия. Как мы видели, определенная в § 6 величина

$$S = k \ln W + \text{const} \quad (1)$$

эквивалентна энтропии в таком смысле:

1. Термодинамически нормальное стационарное состояние, макроскопически описанное введенными в § 6 числами $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots$,

характеризуется такими значениями $\xi_1 = \bar{\xi}_1, \xi_2 = \bar{\xi}_2, \dots$, при которых $S = S(\xi_1, \xi_2, \dots)$ максимально при заданной энергии. Необратимые процессы увеличивают S .

2. Энтропия S системы $\Sigma = \Sigma^{(1)} \cdot \Sigma^{(2)}$, состоящей из двух подсистем $\Sigma^{(1)}, \Sigma^{(2)}$, равна сумме энтропий S_1, S_2 подсистем: $S = S_1 + S_2$. Точнее, состояние $\Sigma^{(1)}$, макроскопически описанное числами $\xi_1', \xi_2', \xi_3', \dots$, и $\Sigma^{(2)}$ — числами $\xi_1'', \xi_2'', \xi_3'', \dots$, приводит к состоянию Σ , описанному $\xi_1', \xi_2', \xi_3', \dots$, и $\xi_1'', \xi_2'', \xi_3'', \dots$ вместе; тогда

$$S(\xi_1', \xi_2', \dots; \xi_1'', \xi_2'', \dots) = S_1(\xi_1', \xi_2', \dots) + S_2(\xi_1'', \xi_2'', \dots). \quad (2)$$

Обоих этих свойств достаточно, чтобы рассматривать величину S , как энтропию (отвлекаясь от аддитивной и мультипликативной постоянной). Для того, чтобы глубже обосновать термодинамические законы, исходя из теоретической модели, надо доказать, что наша квантовомеханическая система ведет себя в макроскопическом смысле в точности по этим законам, и показать, что S в нормальном состоянии при обратимых изменениях удовлетворяет второму началу $\delta Q/T = dS$ (2). Доказательство было подготовлено уже в § 3.

В случае термодинамически нормального состояния

$$S = k \ln \frac{dJ(E)}{dE} \quad (3)$$

[ср. (6) § 6] мы докажем сначала, что для больших N , вместо (3), можно записать и

$$S = k \ln J(E) \quad (4)$$

(надо припомнить, что Σ обладает строением $\Sigma = [\Sigma_0]^N$). Легко доказать, что (4) асимптотически равнозначна (3), если $J(E)$ достаточно быстро возрастает вместе с E и N . Возьмем $J(E)$ в виде

$$J(E) = A(N) \cdot [f(E)]^N, \quad (5)$$

где $A(N)$ есть какая-либо функция от N , в то время как монотонно возрастающая с E функция $f(E)$, которая тоже может зависеть от N , удовлетворяет независимо от N неравенствам:

$$E^a < f(E) < E^b,$$

где постоянные a, b от N не зависят. Но $J(E)$ должно быть всегда такого вида, как легко заключить по формуле (2) § 6¹, если фазовый объем $j_0(\varepsilon)$ подсистемы Σ_0 — по определению монотонная функция аргумента ε — лежит в пределах

$$\varepsilon^a < j_0(\varepsilon) < \varepsilon^b$$

с положительными a и b .

¹ См. пример в § 9.

Согласно (5) $\ln J(E) = \ln A(N) + N \ln f(E)$ и $\ln J'(E) = \ln A(N) + \ln N + (N-1) \ln f(E) + \ln f'(E)$; пренебрегая $\ln N$, $\ln f(E)$ и $\ln f'(E)$ по сравнению с $N \ln f(E)$, если N и $E \sim N$ достаточно велики, приходим к асимптотическому равенству:

$$\ln J(E) = \ln J'(E).$$

После того, как (4) обосновано, вспомним уравнение (8) § 3:

$$\frac{\partial Q}{\partial E} = d \ln J, \quad (6)$$

$$\frac{\partial \ln J}{\partial \ln J}$$

или

$$\frac{\partial Q}{\partial S} = dS. \quad (6')$$

Этим будет доказан второй закон, если еще найдем, что

$$\frac{\partial E}{\partial S} = T \quad (7)$$

справедливо для нашей статистической модели. Точнее, нужно показать, что $\frac{\partial E}{\partial S}$, где S определено из (3) или (4), есть универсальная функция температуры, т. е. величин ϑ или $\theta = -1/\ln \vartheta$, которую тогда нужно отождествить с абсолютной термодинамической температурой.

Но согласно (3)¹

$$\frac{\partial S}{\partial E} = k \frac{\partial}{\partial E} \ln \frac{\partial J}{\partial E} = k \frac{\frac{\partial^2 J}{\partial E^2}}{\frac{\partial J}{\partial E}}. \quad (8)$$

По методу Дарвина-Фаулера стоящую слева дробь вычислим, как отношение интегралов

$$\left. \begin{aligned} \frac{dJ}{dE} &= \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{d\zeta}{\zeta^{E+1}} F(\zeta), \\ \frac{d^2 J}{dE^2} &= \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{\partial}{\partial E} \frac{d\zeta}{\zeta^{E+1}} F(\zeta) = -\frac{1}{2\pi i} \oint \frac{d\zeta}{\zeta^{E+1}} \ln \zeta \cdot F(\zeta). \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

¹ Мы пишем везде $\partial J/\partial E$, вместо употребленного раньше $\frac{dJ}{dE}$, чтобы подчеркнуть зависимость $J(E)$ от изученных в § 3 параметров $a_1, a_2, \dots$

Отношение интегралов равно отношению подынтегральных функций в точке $\zeta = \theta$, и, таким образом,

$$\frac{\partial E}{\partial S} = \frac{1}{\partial S} = \frac{1}{k} \cdot \frac{-1}{\ln \zeta} \Big|_{\zeta=\theta} = \frac{\theta}{k}. \quad (10)$$

Этим доказано утверждение (2) и в то же время соотношение между модулем θ и абсолютной температурой T :

$$\theta = kT, \quad (11)$$

где k — коэффициент пропорциональности соотношения $S = k \ln J(E)$. В следующих параграфах мы докажем, что этот множитель равен постоянной Больцмана; этим закончится обещанное в § 5 доказательство (11).

Вместо определения (3), (4) энтропии S через фазовый объем $J(E)$, можно пользоваться и больцмановским определением $S = k \ln W$, употребляя явную форму, канонического распределения. По (10) § 6

$$S = -kN \sum_p n_p \ln n_p, \quad (12)$$

в то время как

$$E = N \sum_p \epsilon_p n_p. \quad (13)$$

Пусть к системе подводится количество тепла δQ при неизменных параметрах $a_1, a_2, \dots$, т. е. так, чтобы система не совершала никакой работы и подведенное тепло равнялось увеличению энергии системы $dE = \delta Q$. Так как уравнение (12) § 6

$$\delta \left\{ \sum_p n_p \ln n_p + \beta \sum_p \epsilon_p n_p + \lambda \sum_p n_p \right\} = 0 \quad (14)$$

применимо к состоянию системы как до подведения тепла δQ , так и после него, изменение состояния должно даваться:

$$d \sum_p n_p \ln n_p + \beta d \sum_p \epsilon_p n_p + \lambda d \sum_p n_p = 0 \quad (15)$$

или

$$\left. \begin{aligned} -dS + k\beta dE &= 0, \\ dE &= \frac{\theta}{k} dS. \end{aligned} \right\} \quad (15')$$

Это рассуждение легко обобщить на случай переменных параметров a , что полностью подтверждает данное нами термодинамическое истолкование S . Легко также видеть, что $-kT \ln F(\theta)$ представляет свободную энергию системы $E - TS$.

§ 9. Применение к идеальному газу. В качестве модели идеального газа рассмотрим систему $\Sigma = [\Sigma]^N$, состоящую из N

молекул, где каждая из N подсистем $\sum_0$ представляет одну единственную молекулу. Следует заметить, что такая модель не точна: в действительности множество уровней идеального газа теснее, чем множество системы $[\sum_0]^N$ (ср. гл. III). Но так как идеальный газ практически ведет себя как система $[\sum_0]^N$ в очень широких интервалах температуры и давления, мы все же изучим последнюю. В простейшем случае идеальный газ состоит из материальных точек с одними только переносными степенями свободы.

Можно вычислить фазовый объем любым из двух способов: либо последовательно по известному из гл. II § 1 (9) фазовому объему $J_0(E)$ одной молекулы [применяя $(N-1)$ раз формулу (2) § 6], либо просто обобщая прежний способ вычисления $J_0(E)$. Результат гласит:

$$\left. \begin{aligned} J(E) &= \frac{(2^{3/2} m^{3/2} \pi^{3/2} E^{3/2} V)^N}{h^{3N} \Gamma(1 + 3N/2)}; \\ \Gamma\left(1 + \frac{3N}{2}\right) &= \begin{cases} \left(\frac{3N}{2}\right)!, & \text{если } N = 2N'; \\ \frac{(3N)! \sqrt{\pi}}{2^{3N} \left(\frac{3N-1}{2}\right)!}, & \text{если } N = 2N' + 1. \end{cases} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Это следует непосредственно из того, что объем шара радиуса R в S -мерном пространстве равен:

$$K_s(R) = \frac{\pi^{S/2}}{\Gamma(1 + S/2)} R^S.$$

Совершая граничный переход $N \rightarrow \infty$, надо положить V и E пропорциональными N , чтобы система обладала одной и той же структурой, независимо от увеличения N . Тогда по формуле Стирлинга

$$S = k \ln J(E) = kN \left\{ \frac{2}{3} \ln \frac{2E}{3N} + \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m}{h^2} + \frac{3}{2} \right\} + kN \ln N \quad (2)$$

Если применим к нашей системе результаты, полученные относительно канонического распределения, то подтвердим уже установленное в главе I. Распределение Максвелла, есть ничто иное, как частный случай канонического. В то же время, подтверждается с достоверностью, что множитель k (11) § 8 и (1), (3), (4) § 8 совпадает с введенной в I главе § 3 постоянной Больцмана, так как в распределении Максвелла и поэтому вообще в каноническом распределении $\theta = kT$ с больцмановским k .

Если идеальный газ состоит из частиц, подчиняющихся релятивистской механике, или находится в потенциальном поле, закон канонического распределения подтверждается снова известными результатами главы I¹.

И все же общая теория оказывается не совсем подходящей к рассматриваемому случаю. Приведем нашу систему, коротко обозначенную через Σ , в тепловой контакт с другой системой Σ' . Предыдущие рассуждения показывают, что из Σ и Σ' возникнет новая система, или это слияние $\Sigma \cdot \Sigma'$ в смысле определения § 4. Рассмотрим тот частный случай, когда Σ' есть тоже идеальный газ, притом состоящий из тех же молекул, что и Σ ; пусть также Σ и Σ' обладают не только одинаковой температурой T , но и одинаковым давлением p . Если осуществить тепловой контакт Σ и Σ' , разделяя оба газа теплопроницаемой перегородкой, общая система на самом деле обладает строением $\Sigma \cdot \Sigma'$. Но если убрать теплопроницаемую перегородку, возникнет совсем новая в смысле предыдущих рассмотрений система, не отвечающая формуле $\Sigma \cdot \Sigma'$, хотя в действительности, как учит термодинамика, не должно произойти никакого существенного изменения. Поэтому предположения, лежащие в основе нашей теории, не отвечают действительности. Результат (2) ведет к ложному следствию — удаление стенки не увеличивает энтропию, ибо ее можно удалить обратимым образом, а (2) дает возрастание энтропии системы на

$$\Delta S = k \{ (N+N') \ln (N+N') - N \ln N - N' \ln N' \}. \quad (3)$$

Это связано с неверным утверждением, заключающимся в формуле (2), что энтропия массы газа заданной плотности частиц V/N и средней энергии не пропорциональна N , а содержит член $N \ln N$; говорят также, что (2) противоречит аддитивности энтропии отдельных частей объема газа.

То же произошло бы, если бы Σ' было конденсатом пара Σ при температуре и давлении, которые имеет пар. Если между Σ и Σ' теплопроницаемая стенка, не пропускающая молекул данного вещества, общая система отвечает формуле $\Sigma \cdot \Sigma'$; если же убрать стенку, возникнет совсем новая статистическая система. В обоих случаях энтропия одинакова. Пример особенно нагляден для двух соприкасающихся кристаллов Σ, Σ' одного и того

¹ В случае потенциальной энергии $U(r)$ надо сперва построить шестимерное пространство отдельной частицы и разделить его на клетки величины h^3 (согласно соотношениям неопределенности $\Delta x \Delta p_x = \Delta y \Delta p_y = \Delta z \Delta p_z = h$, ср. § 1 гл. II), пространственные размеры которых так малы, что внутри каждой клетки можно рассматривать $U(r)$, как постоянную. После этого можно применять каноническое распределение, что и подтверждает предыдущее.

же вещества. Если принять каждый атом неизменно связанным с соответствующим узлом решетки и допустить тепловое возбуждение только в виде упругих колебаний атомов, общая система будет иметь формулу $\sum \cdot \sum'$. Но это не будет осуществиться, если возможен обмен местами между отдельными атомами $\sum$ и $\sum'$ хотя бы в виде постепенной диффузии. Тогда возникают несправильности, аналогичные (3). Конечно эта трудность отпадает, если $\sum$ и $\sum'$ состоят не из одинаковых атомов. Тогда в случае теплового соприкосновения с промежуточной стенкой, отвечающего формуле $\sum \cdot \sum'$, система будет иметь действительно другую энтропию чем при удалении стенки. (Если бы $\sum$ и $\sum'$ и без стенки оставались раздельными фазами, общая система продолжала бы иметь формулу $\sum \cdot \sum'$). Итак случай теплового соприкосновения, не отвечающего формуле $\sum \cdot \sum'$, представляется каждый раз, когда возможен обмен одинаковых молекул (атомов). Если же его нет, результаты предыдущей теории, как, напр., формула (2), сохраняются.

Учитывая возможность обмена, следует модифицировать предыдущую теорию. Надо известным образом изменить определение энтропии: $S = k \ln J(E)$. Для простейшего случая системы, состоящей из N одинаковых атомов (а в остальном вполне произвольной), надо положить

$$S = k \{ \ln J(E) - \ln N! \} \quad (4)$$

и тогда для идеального газа вместо (2)

$$S = KN \left\{ \frac{3}{2} \ln \frac{2}{3} \frac{E}{N} + \ln \frac{V}{E} + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m}{h^2} + \frac{5}{2} \right\}. \quad (5)$$

Подобные же изменения надо произвести и в более запутанных случаях, так что в конце концов можно выбрать новое определение энтропии, аддитивное в случае теплового контакта, не отвечающего формуле $\sum \cdot \sum'$ и соответственно формуле (4) § 6:

$$\ln J(E) = \ln J_1(E_1) + \ln J_2(E_2), \quad (6)$$

$J_1(E_1)$, $J_2(E_2)$ суть фазовые объемы $\sum$ и $\sum'$, а $J(E)$ фазовый объем системы возникшей при тепловом соприкосновении¹.

Не будем здесь рассматривать проблемы более подробно, так как статистика одинаковых частиц рассматривается в III главе. Как уже указывалось, квантовая механика утверждает, что идеальный газ, состоящий из N одинаковых атомов $\sum_0$, совсем не обладает структурой $[\sum = \sum_0]^N$ — встреченные здесь трудности отпадают сами собой.

¹ Относительно этого см. очень полезную работу Л. Нордгейма (L. Nordheim ZS. f. Phys. 27, 65, 1924). Остальная литература о разбираемой проблеме очень велика, но частично содержит очень неясные представления.

Развиваемая в III главе квантовая теория идеального газа приводит к максвелловскому распределению, как приближенному закону, которым можно пользоваться в широких областях температуры и давления. Для этих областей теория сама приводит к энтропии вида (5). Надо еще раз подчеркнуть, что, хотя эта теория и не считает форму $[\sum_0]^N$ применимой к идеальному газу непосредственно, она тем не менее используется весьма широким образом в качестве подосновы квантовой теории идеального газа.

§ 10. Закон равнораспределения. Так как кинетическая энергия $mv^2/2$ трех переносных степеней свободы молекулы газа, согласно (13) §.1 гл. I, при каноническом максвелловском распределении в среднем равна $3/2 kT$, на каждую степень свободы приходится независимая от массы молекулы средняя кинетическая энергия:

$$\overline{E}_{\text{trans}} = \frac{m}{2} \overline{v^2} = \frac{1}{2} kT. \quad (1)$$

Мы утверждаем, что каждая вращательная степень свободы при достаточно высокой температуре, приводит к тому же среднему значению кинетической энергии $1/2 kT$, независимо от всех частных случаев.

Ротатор, примером которого является двуатомная молекула, обладает двумя вращательными степенями свободы. Мы утверждаем, что при высоких температурах он обладает средней энергией kT . Собственные значения энергии ротатора суть:

$$E_j = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 A} j(j+1), \quad (2)$$

при этом A означает момент инерции. Вес (кратность) уровня E_j есть $2j+1$. Точное среднее значение энергии $2\overline{E}_{\text{rot}}$ канонически распределенных ротаторов получается равным [ср. (17) § 5]

$$\begin{aligned} 2\overline{E}_{\text{rot}} &= \frac{\sum_{j=0}^{\infty} \frac{\hbar^2 j(j+1)}{8\pi^2 A} \cdot (2j+1) \cdot e^{-\frac{\hbar^2 j(j+1)}{8\pi^2 A kT}}}{\sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{\hbar^2 j(j+1)}{8\pi^2 A kT}}} \\ &= kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{\hbar^2 j(j+1)}{8\pi^2 A kT}} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln F\left(e^{-\frac{1}{kT}}\right), \end{aligned} \quad (3)$$

где $F(x)$ означает функцию распределения отдельного ротатора. Суммировать (3) в замкнутом виде невозможно, но при больших значениях T (именно при $kT \gg \hbar^2/8\pi^2 A$, где сокращенно $\hbar^2/8\pi^2 A$) суммы можно заменить интегралами, так как следующие друг за другом слагаемые все меньше отличаются при больших T .

Точнее, функция

$$G(y) = (2y+1)e^{-\frac{xy(y+1)}{AkT}}$$

возрастает от значения $G(0)=1$ при $y=0$ до максимума $G(y_0)$ и потом монотонно уменьшается. Замена $\sum_j G(j)$ на $\int_0^\infty G(y) dy$ приводит к ошибке, в худшем случае равной удвоенному максимальному значению $G(y_0)$ (ср. подобное рассуждение при выводе формулы Стирлинга, приложение II). Но максимум $G(y_0)$ лежит в точке, определяемой из ур-ия $2 = \frac{x^2}{AkT} (2y_0+1)^2$, и ошибка от

замены суммы на интеграл меньше, чем $2(2y_0+1) = 2\sqrt{2 \frac{AkT}{x^2}}$.

Ошибка эта, как сейчас выяснится, очень мала по сравнению с искомой $\sum_j G(j)$ при большом T . Аналогично этому можно рассмотреть и сумму в числителе $\bar{E}_{\text{rot}}$ [ср. первую строку формулы (3)]. Итак, в выражении $kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln F \left(e^{-\frac{1}{kT}} \right)$ сумму асимптотически законно заменить интегралом:

$$\begin{aligned} 2 \bar{E}_{\text{rot}} &= kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \int_0^\infty (2y+1) e^{-x^2 \frac{y(y+1)}{AkT}} dy = \\ &= kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \int_0^\infty e^{-x^2 \frac{(y+1/2)^2}{AkT}} d\left(y + \frac{1}{2}\right) + kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln e^{-x^2 \frac{(y+1/2)^2}{AkT}}. \end{aligned} \quad (4)$$

Вычисление дает:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \ln \int_0^\infty e^{-x^2 \frac{(y+1/2)^2}{AkT}} d\left(y + \frac{1}{2}\right) &= \frac{\partial}{\partial T} \ln \left\{ T \cdot \int_{\frac{x^2}{4AkT}}^\infty e^{-z} dz \right\} = \\ &= \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \ln T - \frac{x^2}{4AkT} \right\}. \end{aligned}$$

Последний член (4) действительно приводит к асимптотическому значению

$$2 \bar{E}_{\text{rot}} = kT \quad \left(kT \gg \frac{\hbar^2}{8\pi^2 A} \right), \quad (5)$$

как и утверждалось.

Для дальнейшего применения заметим, что функция рас-пределения приближенно равна

$$F \left(e^{-\frac{1}{kT}} \right) = \frac{8\pi^2 AkT}{\hbar^2}. \quad (6)$$

Более строгая оценка сделанной ошибки требует более точных вычислений. Она приводит к выражению¹

$$2 \bar{E}_{\text{rot}} = kT - \frac{1}{45} \cdot \frac{\kappa^2}{A^2 kT} + \frac{1}{T^2} \dots$$

Подобным же образом многоатомная молекула с тремя вращательными степенями свободы обладает средней энергией $3\bar{E}_{\text{rot}}$ при высоких температурах асимптотически равной $\frac{3}{2} kT$.

Далее мы утверждаем, средняя энергия гармонического осциллятора, взятого из совокупности одинаковых канонически распределенных осцилляторов, тоже равна kT при достаточно высокой температуре. Так как согласно квантовой механике эта энергия складывается из одинаковых частей кинетической и потенциальной, мы можем сказать, что гармонически колебательная степень свободы приводит к среднему значению $\frac{1}{2} kT$ также и потенциальной энергии.

Искомое среднее для гармонического осциллятора с колебательной частотой ν равно:

$$\bar{E}_{\text{oso}} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) e^{-\frac{h\nu (n+1/2)}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{h\nu (n+1/2)}{kT}}} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{h\nu (n+1/2)}{kT}}, \quad (7)$$

откуда путем суммирования (геометрический ряд!)

$$\bar{E}_{\text{oso}} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{e^{\frac{h\nu}{2kT}}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left\{ -\ln \left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right) + \frac{h\nu}{2kT} \right\},$$

или

$$\bar{E}_{\text{oso}} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{h\nu}{2}. \quad (8)$$

При больших T (именно $kT \gg h\nu$) можно разложить показательную функцию в степенной ряд:

$$\begin{aligned} \bar{E}_{\text{oso}} &= kT \left(1 + \frac{1}{2} \frac{h\nu}{kT} + \frac{1}{T^2} \dots \right)^{-1} + \frac{h\nu}{2} = \\ &= kT \left(1 - \frac{1}{2} \frac{h\nu}{kT} \right) + \frac{h\nu}{2} + \frac{1}{T^2}, \end{aligned}$$

¹ Mulholland, Proc. Camb. Phil. Soc. 24, 280, 1928.

или, как утверждалось,

$$\bar{E}_{\text{осс}} = kT \quad (kT \gg h\nu) \quad (9)$$

с ошибкой порядка величины $kT \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 = \frac{(h\nu)^2}{kT}$. Отметим, что осциллятор без нулевой энергии $\frac{h\nu}{2}$ приводит к ошибке $\sim \frac{h\nu}{2}$, т. е. меньшей точности.

Формулы (1), (5) и (9) вместе называются законом равнораспределения статистической механики.

Этот закон сыграл исключительную роль в историческом развитии квантовой теории—он справедлив в классической механике, свободной от квантово-теоретических элементов, для произвольных температур. Из наших результатов это вытекает непосредственно, так как все положения квантовой механики переходят в соответственно верные классические, если положить все элементарные разрывности, связанные с планковской постоянной, бесконечно малыми, т. е. совершить математический граничный переход $h \rightarrow 0$. При таком граничном переходе формулы (5) и (9), не содержащие h , не меняются, а пределы применимости этих формул, определенные неравенствами $kT \gg \frac{h^2}{8\pi^2 A}$ и соответственно $kT \gg h\nu$ бесконечно расширяются

в пределе $h = 0$. Поэтому закон равнораспределения в классической механике точен при всех температурах. Но так как этот закон не включает никаких конкретных предположений о строении атома, то ограничения, вносимые в него экспериментом, привели к расширению классической механики квантовыми представлениями.

§ 11. Удельные теплоемкости газов. В идеальном газе между удельными теплоемкостями c_p и c_v , отнесенными к одному молю, существует соотношение

$$c_p - c_v = R = kL, \quad (1)$$

которое следует непосредственно из уравнения состояния и из того, что энергия E одного моля газа зависит не от объема, а только от температуры. Уравнения состояния и только что приведенный факт следуют из статистической теории газа, развитой в I и II главах в § 9. Согласно нашим результатам

$$\frac{E}{L} = \frac{3}{2} kT + \varepsilon(T), \quad (2)$$

где $\frac{3}{2} kT$ —средняя переносная энергия, в то время как $\varepsilon(T)$ означает среднюю собственную энергию атома, которая в зависимости от природы газа может заключать вращательную или колебательную часть, и даже тогда, когда $\varepsilon(T)$ должно учиты-

вать и другие возможности возбуждения (у одноатомного газа — глубокое возбуждение атома, у многоатомного — „электронное возбуждение“), $\epsilon(T)$ зависит только от T , а не от объема газа. Поэтому (1) надо рассматривать как следствие нашей статистической теории, и особого исследования c_p не нужно, если известно c_v или частное:

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{c_v + R}{c_v}. \quad (3)$$

У одноатомного газа при достаточно низкой температуре каждый атом практически находится в основном состоянии, так что и энергия на моль равна:

$$E = \frac{3}{2} LkT = \frac{3}{2} RT, \quad (4)$$

откуда удельная теплоемкость c_v на моль

$$c_v = \frac{dE}{dT} = \frac{3}{2} R \quad (5)$$

и

$$\kappa = \frac{5}{3}. \quad (6)$$

В других случаях, при положительном $\epsilon(T)$

$$c_v > \frac{3}{2} R; \quad \frac{5}{3} > \kappa > 1. \quad (7)$$

Если в частности взять двуатомный газ, у которого при достаточно низких температурах $\epsilon(T)$ включает только вращательную энергию, то при не очень низких, в виде $\epsilon(T) = kT$, (5) и (6) теперь заменятся

$$c_v = \frac{5}{2} R \quad (5')$$

и

$$\kappa = \frac{7}{5}. \quad (6')$$

Наконец, для многоатомного газа при температуре, необходимой для закона равнораспределения всех трех вращательных степеней свободы молекулы, в то время как остальные степени свободы еще не возбуждены вовсе:

$$c_v = 3R; \quad (5'')$$

$$\kappa = \frac{4}{3}. \quad (6'')$$

Молекула H_2 обладает при абсолютной температуре $T = 300^\circ$, значениями (5') и (6'); для нее уже вступил в силу закон равнораспределения вращательных энергий. При более низких температурах c_v оказывается непостоянным. При очень низких температурах, около $T = 40^\circ$, вступают в силу (5) и (6). Здесь все

молекулы практически находятся в самом низком вращательном состоянии, так что вращательная энергия ничего не может прибавить к ϵ . Вращательные степени свободы полностью замерзли.

Далее квантовая механика утверждает, что термы молекулы H_2 распадаются на две группы, отличные расположением *спинов* обоих ядер (протонов). В каждом из этих квантовых состояний спины либо параллельны, либо антипараллельны. При параллельном расположении квантовое число состояния имеет сумму спинов ядер $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$, при антипараллельном $\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$. Молекула H_2 с общим спином ядер 1 называется ортоводородом, а с общим спином нуль — параводородом. Вероятность перехода из произвольного ортосостояния в произвольное парасостояние очень мала, так что водород может рассматриваться как эргодическая система только в том случае, если ждать достаточно долго. В течение более короткого промежутка времени водород представляет скорее смесь орто- и параводорода в практически неизменном соотношении.

Чтобы определить вращательную часть $(c_v)_{\text{rot}}$ удельной теплоемкости орто- и параводорода, мы поступим, как в (3) § 10. При этом надо помнить, что квантовая механика предписывает ортосостояниям нечетные, а парасостояниям четные значения вращательного квантового числа j ; вес $(2j+1)$ вращательного состояния j надо множить для ортосостояния на 3, а для парасостояния на 1. Итак, в случае параводорода:

$$\left. \begin{aligned} (c_v)'_{\text{rot}} &= \frac{\partial}{\partial T} \left\{ kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \sum_{j=1,3,5,\dots} (2j+1) e^{-\frac{h^2 j(j+1)}{8\pi^2 A k T}} \right\}, \\ \text{ортыводорода —} \\ (c_v)''_{\text{rot}} &= \frac{\partial}{\partial T} \left\{ kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \sum_{j=0,2,4,\dots} (2j+1) e^{-\frac{h^2 j(j+1)}{8\pi^2 A k T}} \right\}, \\ \text{эргодического водорода —} \\ (c_v)'''_{\text{rot}} &= \frac{\partial}{\partial T} \left\{ kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \left[\sum_{j=0,2,4,\dots} + 3 \sum_{j=1,3,5,\dots} \right] (2j+1) e^{-\frac{h^2 j(j+1)}{8\pi^2 A k T}} \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Третья строка (8) относится к тому случаю, когда орто- и параводород смешаны в том соотношении, которое при данной температуре установится за произвольно долгое время. Нагревание надо представлять настолько медленным, чтобы изменение температуры соответственно сместило отношение обеих компонент (смещение можно ускорить, напр., каталитически).

При достаточно высоких температурах термодинамическое нормальное отношение смеси орто- к пара- равно 3:1, отвечая данным выше весовым множителям. Если быстро охладить эту смесь до произвольной температуры T , не меняя состава смеси, то удельная теплоемкость при достаточно быстром нагревании равна:

Охлажденный водород:

$$(c_v)_{\text{rot}} = \frac{3(c_v)'_{\text{rot}} + (c_v)_{\text{rot}}}{3+1}.$$

Подобное же соотношение встречается и у аммиака, где каждая молекула содержит три протона — сумма их спинов равна либо $\frac{1}{2}$, либо $\frac{3}{2}$, что дает две модификации, очень медленно превращающихся одна в другую. При высоких температурах нормальное соотношение смеси: 1:1. У метана сумма спинов четырех протонов может равняться: 0; 1, 2. Соотношение смеси при высоких температурах: 2:9:5.¹

§ 12. Закон Планка. Система, состоящая из N одинаковых частиц, в действительности не обладает структурой $\Sigma = [\Sigma_i]^N$, как это принимается в классической теории идеального газа. С этим непосредственно связано то, что теорию идеального газа, в наложенной раньше форме, ни в коем случае нельзя применять к газу, состоящему из световых квантов. Мы принуждены поэтому исходить из совсем новой модели, чтобы применить наши общие результаты к статистике излучения.

Рассмотрим кубический ящик со стенками, идеально отражающими электромагнитное излучение. Внутреннюю полость ящика предположим сначала совершенно свободной от весомой материи и содержащей только известное количество E световой энергии каких-либо частот. Эта система во всяком случае не является эргодической, в чем проще всего убедиться из рассмотрений типа § 1 гл. I. Каждый световой квант движется со скоростью c , претерпевая регулярное отражение от стенок. При этом сохраняется как его энергия, так и абсолютное значение компонент импульса. Если световой квант обладает частотой ν (длина волны $\lambda = c/\nu$), его энергия равна:

$$E = h\nu. \quad (1)$$

Если $\mathbf{v}$ вектор скорости, по абсолютной величине $|\mathbf{v}|$ равный c , импульс светового кванта равен:

$$\mathbf{p} = \frac{h\nu}{c} \cdot \frac{\mathbf{v}}{c}; \quad |\mathbf{p}| = \frac{h\nu}{c}. \quad (2)$$

¹ Подробное рассмотрение NH_3 и CN_2 ; Villars и. Schultze, Phys. Rev. 38, 998 (1931); Villars, там же 38, 1552 (1931).

При таких условиях электромагнитное поле ни в коем случае не будет эргодическим, так как квантовые переходы (отражения) с течением времени не приводят к любому состоянию, возможному при заданной энергии. То же самое произошло бы и в случае материального газа, если бы взаимные столкновения молекул не восстанавливали эргодического характера системы; в противоположность материальным частицам световые кванты не способны к столкновениям¹.

Электромагнитное поле можно сделать эргодической системой, вводя в него „угольную пылинку“, т. е. небольшой след материи, поглощающий и испускающий все частоты. Этим достигается обмен энергиями между различными интервалами спектра. Если удовлетвориться эргодическим характером системы в принципе, но допустить произвольно долгое время для фактического установления статистически нормального состояния, достаточно ввести настолько ничтожное количество материи, что его энергией законно пренебречь в сравнении с энергией излучения. „Угольная пылинка“ сделает электромагнитное поле эргодической системой, не нарушая его характера в основном. Статистически нормальное состояние излучения в замкнутом пространстве мы называем „черным“ излучением.

Соотношение (4) (I гл., § 1):

$$p = \frac{1}{3} \cdot \frac{E}{V} = \frac{1}{3} u \quad (3)$$

(V — объем сосуда) без помощи более подробных статистических исследований приводит к важному следствию. Если к эргодическому электромагнитному полю путем обратимого изменения подвести количество тепла δQ

$$\delta Q = dE + p dV = V du + \frac{4}{3} u dV, \quad (4)$$

то согласно второму закону будет:

$$\delta Q = T dS$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial u} \right)_V du + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_u dV = \frac{V}{T} du + \frac{4}{3} \frac{u}{T} dV,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \cdot \frac{V}{T} \right)_u = \frac{4}{3} \left(\frac{\partial}{\partial u} \cdot \frac{u}{T} \right)_V.$$

Так как u зависит только от T , а не от V , или T от u а не от V , то

$$\frac{1}{T} = \frac{4}{3} \cdot \frac{1}{T} - \frac{4}{3} \cdot \frac{u}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial u} \right)_V,$$

¹ Отвлекаясь от эффектов типа гравитационного взаимодействия двух квантов.

или

$$\frac{du(T)}{dT} = 4 \frac{u(T)}{T}$$

и, наконец,

$$u(T) = \sigma T^4, \quad (5)$$

где σ — постоянная, — плотность энергии „черного“ излучения пропорциональная 4-ой степени температуры. Это предложение называется законом Стефана Больцмана.

Более полная теория „черного“ излучения требует привлечения теории Максвелла, ибо представление светового кванта не достаточно определено из предыдущего. Электромагнитное поле $\mathcal{E}$, $\mathcal{H}$ в пустоте должно удовлетворять уравнению Максвелла

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t} &= c \operatorname{rot} \mathcal{H}; & \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} &= -c \operatorname{rot} \mathcal{E}; \\ \operatorname{div} \mathcal{E} &= 0; & \operatorname{div} \mathcal{H} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

По теории Максвелла, отражающие стенки надо характеризовать тем, что на них исчезают тангенциальные составляющие $\mathcal{E}$ и нормальные составляющие $\mathcal{H}$. Но удобнее пользоваться граничными условиями периодичности, что не приводит ни к какому существенным изменениям. Если задано шесть поверхностей стенок условиями: $x=0$; $y=0$; $z=0$; $x=l$; $y=l$; $z=l$, то каждая из шести компонент $\mathcal{E}$, $\mathcal{H}$ в точке $x=0$; $y=y_0$; $z=z_0$ имеет то же значение, что и в точке $x=l$; $y=y_0$; $z=z_0$ и соответственно для двух других пар стенок. На языке световых квант это выражает характер движения, описанный не в (1) § 1 гл. II, а в (8) § 1 гл. II. Волновое поле, удовлетворяющее уравнениям Максвелла и данным условиям периодичности, представляет суперпозицию бегущих плоских волн. Для каждой такой волны каждая из шести компонент пропорциональна косинусу:

$$\cos \{2\pi (\mathbf{r} - |\mathbf{k}| ct) + \delta\}. \quad (7)$$

Для выполнения граничных условий необходимо и достаточно, чтобы

$$k_x = \frac{k_1}{l}; \quad k_y = \frac{k_2}{l}; \quad k_z = \frac{k_3}{l}, \quad (8)$$

где k_1 , k_2 , k_3 целочисленны. Длина такой волны $\lambda = 1/|\mathbf{k}|$, частота $\nu = |\mathbf{k}| \cdot c$. Каждая из волн отвечает световому кванту с энергией $h|\mathbf{k}| \cdot c$ и импульсом $p = h\mathbf{k}$.

Эти плоские волны мы называем собственными колебаниями поля в сосуде (при данных граничных условиях). Каждому заданному вектором $\mathbf{k}$ определены направления луча и частота; ему можно соотнести суперпозицию двух волн, которые выбираются, напр., так: каждая из них представляет линейно поляризованную волну и плоскости поляризации волн перпендикулярны.

Таким же образом строятся определенные собственные колебания для любого вектора $\mathbf{k}$. Тогда можно установить, что общая энергия

$$E = \frac{1}{2} \int (\mathbb{E}^2 + \mathbb{H}^2) dV \quad (9)$$

электромагнитного поля в сосуде равна сумме энергий всех отдельных собственных колебаний ¹.

Мы приходим к следующим результатам. Электромагнитное поле в сосуде можно представить себе как систему, состоящую („слитую“) из бесконечно многих гармонических осцилляторов, а энергия поля равна сумме энергий отдельных осцилляторов.

При этом энергия каждого отдельного собственного колебания сохраняется, так что и теория Максвелла подтверждает неэргодический характер электромагнитного поля, как это было выведено раньше из представления о световых квантах. Только после введения „пылилки угля“, различные собственные колебания смогут обмениваться энергиями.

Число осцилляторов, частота которых меньше ν_0 , равна удвоенному числу целочисленных узлов решетки в сфере радиуса $l \frac{\nu_0}{c}$; как мы доказали, каждому узлу $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3$ отвечают

два собственных колебания с частотой $\nu = |\mathbf{k}|c = \frac{c}{l} \sqrt{k_1^2 + k_2^2 + k_3^2}$.

Искомое число равно $\frac{8\pi}{3} \cdot \frac{\nu_0^3}{c^3} V$; $V = l^3$, (ср. подобные рассуждения § 2). Дифференцируя по ν_0 и деля на V , получим число собственных колебаний в единице объема, частота которых лежит между ν и $\nu + d\nu$:

$$Z_\nu d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu. \quad (10)$$

(Надо обратить внимание на формальное сходство со способом подсчета числа собственных значений энергии материальной частицы — § 1!). Можно доказать, что формула (10) не зависит от положенной в основу кубической формы ящика ².

Если разделить последовательностью точек ν_x интервал частот $0 < \nu < \infty$ на малые интервалы $\Delta x = \nu_{x+1} - \nu_x$, осцилляторы, лежащие в каждом определенном интервале, будут иметь практически одну и ту же частоту, т. е. будут подобны друг другу ³.

¹ Подробное доказательство см. у М. Борна и П. Йордана, — *Элементарная квантовая механика*, стр. 369 (Берлин, 1930).

² См. Курант-Гильберт, *Методы математической физики*, стр. 412 (ГТТИ, 1934).

³ Их можно подразделять и далее, учитывая не $\nu = |\mathbf{k}|c$, а отдельные составляющие k_x, k_y, k_z .

Если обозначить каждый из этих осцилляторов символом $\Sigma_0^{(x)}$, то система всех осцилляторов, принадлежащих интервалу Δx , обозначится символом:

$$\Sigma^{(x)} = [\Sigma_0^{(x)}]^{V \cdot Z \nu_x \Delta x}, \quad (11)$$

а общий объем обладает структурой:

$$\Sigma = \Sigma^{(0)} \Sigma^{(1)} \dots \Sigma^{(x)} \dots$$

Он удовлетворяет требованиям общей статистической теории, так как каждое из чисел $V \cdot Z \nu_x \cdot \Delta x$ произвольно велико в заданном интервале частот Δx , если выбрать достаточно большое V . Надо помнить, что $Z \nu_x$ согласно (10) не зависит от V .

Теперь можно применять к рассматриваемой системе¹ нашу теорию, в частности закон канонического распределения. Согласно (8) § 10 среднее значение энергии большого числа осцилляторов интервала $\nu, \nu + d\nu$ равно:

$$\bar{\epsilon}_\nu = \frac{h \nu}{e^{h\nu/kT} - 1}, \quad (12)$$

где мы отвлекаемся от нулевых энергий. Пространственная плотность $\rho_\nu d\nu$ световой энергии, принадлежащей интервалу $\nu, \nu + d\nu$, равна $\rho_\nu d\nu = \bar{\epsilon}_\nu Z_\nu d\nu$, так что

$$\rho_\nu = \frac{8 \pi h}{c^3} \nu^3 \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (13)$$

Это есть фундаментальный закон „черного“ излучения Планка.

Интегрирование по всем частотам дает общую пространственную плотность энергии:

$$u = \int_0^\infty \rho_\nu d\nu. \quad (14)$$

Вычисляя (мы положили $\frac{h\nu}{kT} = x$)

$$u = \frac{8\pi}{h^3 c^3} (kT)^4 \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} d\bar{x}, \quad (14')$$

снова придем к закону Стефана-Больцмана (5) и определим значения постоянной σ :

$$\sigma = \frac{8\pi k^4}{h^3 c^3} \int_0^\infty x^3 \sum_{m=1}^\infty e^{-mx} dx = \frac{8\pi k^4}{h^3 c^3} \sum_{m=1}^\infty \frac{1}{m^4} \int_0^\infty x^3 e^{-x} d\bar{x};$$

¹ В свое время этот шаг представлял большую смелость, ибо квантование материальных осцилляторов переносилось на собственные колебания излучения в ящике. Его совершил Дебай в 1910 г.

так как $\sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^4} = \frac{\pi^4}{90}$ и $\int_0^{\infty} x^3 e^{-x} dx = 6$, окончательно

$$\sigma = \frac{8\pi^5 h^4}{15c^3 h^3}. \quad (15)$$

Закон канонического распределения дает, кроме закона Планка (13), следующее. Пусть

$$\sigma_{\nu}^{(\tau)} d\nu = \frac{8\pi\nu^3}{c^3} n_{\nu}^{(\tau)} \quad (16)$$

число тех осцилляторов интервала $\nu, \nu + d\nu$, которые находятся как раз в квантовом состоянии τ , т. е. имеют энергию $\tau \cdot h\nu$ (отвлекаясь от нулевой энергии). Тогда

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{\nu}^{(\tau)} &= \frac{8\pi\nu^3}{c^3} \cdot e^{-\frac{\tau h\nu}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right); \\ \rho_{\nu} &= h\nu \cdot \sum_{\tau=0}^{\infty} \tau \cdot \sigma_{\nu}^{(\tau)}; \\ Z_{\nu} &= \frac{8\pi\nu^3}{c^3} = \sum_{\tau=0}^{\infty} \sigma_{\nu}^{(\tau)}. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Заметим, что формула для $\sigma_{\nu}^{(\tau)}$ справедлива и при $\tau=0$ ¹.

§ 13. Соотношения Эйнштейна для взаимодействия материи с излучением. Пусть некоторый объем содержит, кроме световой энергии, некоторое число одинаковых атомов, которые мы предположим сначала бесконечно тяжелыми и покоящимися по отношению к ящику. Пусть в состоянии Z_1 находится N_1 атомов с энергией E_1 и в состоянии Z_2 находится N_2 атомов с энергией E_2 , тогда статистически нормальным распределением будет:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1}{g_2} e^{-\frac{E_1 - E_2}{kT}}, \quad (1)$$

где g_1, g_2 — статистические веса, отвечающие собственным значениям E_1, E_2 .

Рассмотрим теперь квантовые переходы, при которых один осциллятор светового поля с частотой $\nu = (E_2 - E_1)/h$ отдает или получает энергию $h\nu$, в то время как такая же энергия поглощается или соответственно испускается атомом.

¹ В более старой литературе иногда встречается неправильная формула $\sigma_{\nu}^{(\tau)} = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{8\pi\nu^3}{c^3} e^{-\frac{\tau h\nu}{kT}}$, годная только при $\tau > 0$.

Из общих рассмотрений § 7 мы уже знаем, что вероятности квантовых переходов ведут к тому, что между атомами, с одной стороны, и осцилляторами излучения, с другой стороны, устанавливается каноническое распределение. Но здесь важна особенность того более частного случая, что осцилляторы являются гармоническими.

Согласно квантовой механике, вероятность передачи энергии $h\nu$ определенным осциллятором частоты ν атому в состоянии Z_1 простым образом связана с начальным состоянием осциллятора. Если осциллятор до перехода обладал энергией $\tau h\nu$ (без нулевой), то эта вероятность пропорциональна τ . Согласно общему закону симметрии для вероятности переходов (§ 2!) вероятность передачи атомом, находящимся в состоянии Z_2 , кванта $h\nu$ осциллятору светового поля пропорциональна τ , если осциллятор после перехода приобретает энергию $\tau \cdot h\nu$. Согласно общему закону симметрии коэффициент пропорциональности одинаков в обоих случаях, если g_1 равно g_2 , в частности, в том случае когда состояния Z_1, Z_2 простые. В противном случае коэффициент пропорциональности для перехода $Z_1 \rightarrow Z_2$ имеет вид: $g_2 A_0$, и для $Z_2 \rightarrow Z_1$ — вид: $g_1 A_0$. Если записать $h\nu \cdot A$ вместо A^0 , частота поглощений ($Z_1 \rightarrow Z_2$) равна:

$$g_2 N_1 \cdot h\nu A \sum_{\tau=1}^{\infty} \tau \sigma_{\nu}^{(\tau)} = g_2 N_1 \cdot A \rho_{\nu}, \quad (2)$$

испусканий ($Z_2 \rightarrow Z_1$):

$$\begin{aligned} g_1 N_2 \cdot h\nu A \cdot \sum_{\tau=1}^{\infty} \tau \sigma_{\nu}^{(\tau-1)} &= g_1 N_2 \cdot h\nu A \cdot \sum_{\tau=0}^{\infty} (\tau+1) \sigma_{\nu}^{(\tau)} = \\ &= g_1 N_2 A \left(\frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 + \rho_{\nu} \right). \end{aligned} \quad (3)$$

Обе формулы:

$$\left. \begin{aligned} &\text{поглощение } g_2 N_1 A \rho_{\nu}, \\ &\text{испускание } g_1 N_2 A \cdot \left(\frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 + \rho_{\nu} \right) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

были выведены Эйнштейном (1916) еще задолго до их обоснования употребленной здесь квантовой механикой. Эйнштейн называет часть испускания, принадлежащую $\frac{8\pi h}{c^3} \nu^3$, „спонтанным испусканием“; принадлежащую ρ_{ν} — „вынужденным испусканием“. Формулы (4) становятся нагляднее, если ввести величину

$$n_{\nu} = \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} \rho_{\nu} = \frac{\rho_{\nu}}{Z_{\nu} \cdot h\nu}, \quad (5)$$

которая равна среднему числу световых квантов на осциллятор. Тогда

$$A\rho_\nu = A' \bar{n}_\nu; \quad A \left(\frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 + \rho_\nu \right) = A'(1 + \bar{n}_\nu); \quad A' = A \cdot Z_\nu \cdot h\nu. \quad (6)$$

Из (4) и соответственно (6) с помощью (1) снова получается закон Планка:

$$\bar{n}_\nu = \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}, \quad (7)$$

как необходимое условие взаимной компенсации поглощений и обратных им испусканий. Это заново верифицирует общие результаты, полученные в § 7. Из

$$g_2 N_1 \cdot A' \bar{n}_\nu = g_1 N_2 A' (1 + \bar{n}_\nu) \quad (8)$$

с помощью (1) следует:

$$\frac{1}{\bar{n}_\nu} + 1 = e^{-\frac{E_1 - E_2}{kT}} = e^{\frac{h\nu}{kT}}$$

и, таким образом, (7).

Эти рассуждения непосредственно обобщаются на случай Рамановского рассеяния при котором атом переходит из состояния Z_1 в Z_2 , в то время как исчезает один квант $h\nu$ и заново возникает, один квант $h\nu'$. Частота таких процессов имеет форму:

$$g_2 N_1 B \bar{n}_\nu (1 + \bar{n}_{\nu'}); \quad (9)$$

и компенсация обратными процессами требует, чтобы эта величина равнялась:

$$g_1 N_2 \cdot B \bar{n}_{\nu'} (1 + \bar{n}_\nu). \quad (9')$$

Действительно, если справедлив Планковский закон (7),

$$\frac{\frac{1}{\bar{n}_\nu} + 1}{\frac{1}{\bar{n}_{\nu'}} + 1} = e^{-\frac{E_1 - E_2}{kT}}, \quad (10)$$

где

$$E_2 - E_1 = h\nu - h\nu'.$$

Для самого общего квантового перехода, при котором поглощаются кванты $h\nu_1, h\nu_2, \dots$ и испускаются кванты $h\nu'_1, h\nu'_2, \dots$, в то время как атом переходит из Z_1 в Z_2 , вероятность имеет вид:

$$g_2 N_1 O \bar{n}_{\nu_1} \bar{n}_{\nu_2} \dots (1 + \bar{n}_{\nu'_1}) (1 + \bar{n}_{\nu'_2}) \dots \quad (11)$$

и для обратного случая:

$$g_1 N_2 C \bar{n}_{\nu_1'} \bar{n}_{\nu_2'} \dots (1 + \bar{n}_{\nu_1}) (1 + \bar{n}_{\nu_2}) \dots \quad (11')$$

Закон Планка (7) удовлетворяет равенству $(11') = (11)$:

$$\frac{\left(\frac{1}{\bar{n}_{\nu_1}} + 1\right) \left(\frac{1}{\bar{n}_{\nu_2}} + 1\right) \dots}{\left(\frac{1}{\bar{n}_{\nu_1'}} + 1\right) \left(\frac{1}{\bar{n}_{\nu_2'}} + 1\right) \dots} = e^{-\frac{E_2 - E_1}{kT}}, \quad (12)$$

где

$$E_2 - E_1 = h\nu_1 + h\nu_2 + \dots - h\nu_1' - h\nu_2' - \dots,$$

но мы должны подчеркнуть, что все эти рассуждения не являются полными, так как осцилляторы рассматриваются суммарно — изучаются только n , и ρ_ν , не касаясь отдельных $\sigma_\nu^{(\epsilon)}$. При этом возможно, что в поле, хотя и будет выполняться закон Планка, состояние не будет статистически нормальным, если $\sigma_\nu^{(\epsilon)}$ не будут иметь значений (16) § 12. В этом случае квантовые переходы хотя и оставят $\bar{n}_\nu$ неизменными, будут менять $\sigma_\nu^{(\epsilon)}$, пока они не примут нормальных значений. Этим обобщаются общие рассуждения § 7.

Если поглощающие и испускающие атомы не бесконечно тяжелы, каждый поглощенный или испущенный световой квант будет менять не только энергию атома на $h\nu$, но и его импульс на величину $h\nu/c$, так что изменятся и квантовые числа трансляционного движения атома. Этот случай в основном содержится и в рассуждениях § 7. Мы рассмотрим поэтому подробнее только один пример, а именно элементарный процесс „соударения“ электрона со световым квантом, так называемый, Комптон-эффект. Описание этого процесса независимыми параметрами и сравнение дифференциальных множителей $d\rho$ не внесет ничего нового в выводы § 2 главы I, где изучалось упругое соударение двух произвольных релятивистских частиц. Но тот факт, что световые кванты не подчиняются развивавшейся до сих пор теории идеального газа, требует изменения сомножителя частоты соударений, который зависит от плотности (среднего числа на осциллятор) световых квантов, принимающих участие в процессе. А именно, вместо множителей $\bar{n}_\nu$, n_ν , употреблявшихся в теории идеального газа, световые кванты имеют: $\bar{n}_\nu(1 + n_\nu)$ и $\bar{n}_\nu(1 + \bar{n}_\nu)$, аналогично (9) и (9').

§ 14. Термодинамика кристаллической решетки. Рассмотрим кристаллическую решетку, состоящую из N^0 материальных точек (атомов или ионов), связанных упругими силами. Считая силы в первом приближении квазиупругими, получим потенци-

альную энергию решетки в виде квадратичной формы в смещениях атомов из положения равновесия. В этом приближении все движения кристаллической решетки можно представить суперпозицией плоских волн. Эта система подобна электромагнитному полю, представляя слияние большого числа гармонических осцилляторов; ее общая энергия равна сумме энергий отдельных осцилляторов. Решетка из N^0 материальных точек имеет как раз $3N^0$ осцилляторов; конечное число этих осцилляторов существенно отличает кристаллическую решетку от электромагнитного поля. В каждом интервале шкалы частот, в котором вообще могут лежать собственные частоты кристалла, число осцилляторов пропорционально величине рассматриваемой части кристалла и может быть сделано сколь угодно большим в пределе $N^0 \rightarrow \infty$.

Если осцилляторы, принадлежащие определенному интервалу частот, поделить на более тесные группы (соответственно направлению волн), число единиц каждой группы может стать сколь угодно велико. Таким образом, кристаллическая решетка удовлетворяет требованиям, которые кладутся в основу общей статистической теории (ср. замечания относительно электромагнитного поля § 12, стр. 58). Термодинамику решетки можно построить исчерпывающим образом, если полностью знать распределение осцилляторов по шкале частот (и соответственно направлению волн), так как гармонический осциллятор нами полностью изучен. Не входя глубже в очень трудную проблему распределения собственных частот, можно сразу установить следующее:

1. Пусть температура высока: $kT \gg h\nu_{\max}$, где $\nu_{\max}$ — наибольшая собственная частота решетки. Тогда к осцилляторам применим закон равномерного распределения и, зная общее их число N^0 , получим удельную теплоемкость кристалла, состоящего из N^0 материальных точек, равной

$$c_v = 3kN^0. \quad (1)$$

2. Если температура настолько низка, что $kT \ll h\nu$ для всех тех частот, к которым принадлежат волны, длинные по сравнению с постоянной решетки. Тогда решетка ведет себя, как колеблющийся континуум — атомистическая структура остается без влияния; очень вероятно (и легко точно доказать), что собственные частоты длинных волн распределяются так же, как и в рассмотренном выше случае настоящего колеблющегося континуума электромагнитного поля в ящике. Число собственных колебаний, лежащее в интервале $\nu, \nu + d\nu$ на единицу объема равно:

$$Z_\nu d\nu = \frac{4\pi}{c} \nu^2 d\nu, \quad (2)$$

где c конечно не имеет того значения, что в формуле (10) § 21. Для простого случая изотропной среды, или кристаллита,

$$\frac{1}{c} = \frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3}, \quad (3)$$

где c_t — независимая от направления волны скорость распространения длинных поперечных волн, а c_l — длинных продольных. Из формулы

$$Z_l = 4\pi \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \nu^3 \quad (4)$$

получается соответствующая формула (10) § 12, если положить $c_t = c$ и зачеркнуть член, отвечающий продольным волнам.

Из общей формулы (2) следует, что при низких температурах общая энергия (точнее избыток над нулевой энергией) пропорционален 4-ой степени температуры; тогда, как впервые нашел Дебай, теплоемкость пропорциональна 3-й степени температуры:

$$c_v = \text{const} \cdot T^3. \quad (5)$$

Для области, промежуточной между теми, где применимы формулы (1) и (5), нельзя построить общей формулы, годной для произвольного твердого тела. Но во многих случаях очень полезна выведенная Дебаем простая интерполяционная формула. Избыток энергии над нулевой пишется в виде:

$$E = 3N^0 \cdot kT \cdot D(\theta/T), \quad (6)$$

где „трансцендентная Дебая“ $D(y)$ определяется как

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx; \quad (7)$$

через θ обозначена характеристическая температура данного твердого тела (ее, конечно, не следует путать с прежним обозначением модуля распределения θ).

Смысл этой формулы таков. При T , много меньшей θ , т. е. при очень большом y , практически можно интегрировать (7) до $y = \infty$ и энергия пропорциональна T^4 , как и должно быть для низких температур. Если $T \gg \theta$, так что $y \ll 1$, $D(y) = D(0) = 1$, что асимптотически приводит формулы (6), (7) к (1). Сравним, наконец, выражения (6), (7) с соответственными значениями (14), (14') § 12. Формула Дебая отвечает предположению, что формула (2) для собственной частоты Z_l годится не только для маленьких частот, как в действительности, а для любых моль-

ших, чем $\nu_{\max}$, так что

$$Z_\nu = \begin{cases} \frac{4\pi}{c} \nu^2 & \text{для } \nu < \nu_{\max} \\ 0 & \text{для } \nu > \nu_{\max} \end{cases} \quad (8)$$

При таком предположении $\nu_{\max}$ определяется через c , если задано общее число осцилляторов, деленное на объем V :

$$\frac{3N_0}{V} = \frac{4\pi}{c} \int_0^{\nu_{\max}} \nu^2 d\nu = \frac{4\pi}{3c} \nu_{\max}^3. \quad (9)$$

Этим отличается приближенная формула Дебая (6), (7) от формулы (14) § 12 для „черного“ излучения — верхний предел интеграла берется равным не бесконечности, а

$$x = \frac{\theta}{T} = \frac{h\nu_{\max}}{kT}, \quad (10)$$

чтобы учесть конечное число собственных колебаний. В самом деле, (6), (7), согласно (9), (10) можно записать так:

$$\begin{aligned} \frac{E}{V} &= 3 \frac{N_0}{V} kT \cdot \frac{3}{(\theta/T)^3} \cdot \int_0^{\theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \\ &= \frac{4\pi}{h^3 c} (kT)^4 \int_0^{\frac{h\nu_{\max}}{kT}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx, \end{aligned} \quad (11)$$

чем доказывается соответствие между (6), (7) и (14') § 12.

Если бы кристаллическая решетка удовлетворяла точно закону Гука, она была бы не эргодической системой, подобно электромагнитному полю. Отдельные колебания сохраняли бы свою энергию.

На самом деле ангармоничность сил приводит к обмену энергиями и придает системе эргодический характер.

Перечислим простейшие случаи передачи энергии отдельными собственными колебаниями:

1. Осциллятор частоты ν_1 теряет колебательный квант $h\nu_1$, в то время как два других получают кванты $h\nu_1'$ и соответственно $h\nu_2'$; должно быть $h\nu = h\nu_1' + h\nu_2'$.¹

Частота таких процессов, согласно § 13 равна:

$$A\bar{n}_1(1+\bar{n}_1')(1+\bar{n}_2'), \quad (12)$$

¹ Более простой случай, когда осциллятор отдает квант $h\nu$ единственному осциллятору той же частоты, мы рассматривать не будем, вследствие его тривальности.

где $\bar{n}_1, \bar{n}_1', \bar{n}_2'$ — средние числа колебательных квантов на один осциллятор 1-го, 2-го и 3-го рода (аналогично $\bar{n}$, § 13). Частота обратных процессов

$$A \cdot \bar{n}_1' \bar{n}_2' (1 + \bar{n}_1) \quad (13)$$

должна совпадать с (12), и тогда

$$\bar{n}_1 = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \nu_1}{kT}} - 1}, \quad \bar{n}_1' = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \nu_1'}{kT}} - 1}, \quad \bar{n}_2' = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \nu_2'}{kT}} - 1}. \quad (14)$$

2. Два осциллятора отдают кванты $\hbar \nu_1$ и $\hbar \nu_2$, а два других осциллятора получают кванты $\hbar \nu_1'$ и $\hbar \nu_2'$. Тогда $\hbar \nu_1 + \hbar \nu_2 = \hbar \nu_1' + \hbar \nu_2'$.

Частота таких процессов:

$$B \bar{n}_1 \bar{n}_2 (1 + \bar{n}_1') (1 + \bar{n}_2'). \quad (15)$$

Частота обратных процессов:

$$B \bar{n}_1' \bar{n}_2' (1 + \bar{n}_1) (1 + \bar{n}_2). \quad (16)$$

Частота самого общего случая, когда отдается некоторое число квантов $\hbar \nu_1, \hbar \nu_2, \dots$ одними осцилляторами и поглощается $\hbar \nu_1', \hbar \nu_2', \dots$ другими, равна:

$$C \bar{n}_1 \bar{n}_2 \dots (1 + \bar{n}_1') (1 + \bar{n}_2') \dots \quad (17)$$

Частота обратного случая равна:

$$C \bar{n}_1' \bar{n}_2' \dots (1 + \bar{n}_1) (1 + \bar{n}_2) \dots \quad (18)$$

Конечно, надо учитывать только среднее значение $n, \dots$ необходимое, но достаточное, чтобы решетка находилась в статистически нормальном состоянии.

Наконец, надо подчеркнуть, что колебательный квант энергии $\hbar \nu$ кристаллической решетки обладает корпускулярной природой в том же смысле, как и световой квант. Каждый колебательный квант принадлежащий бегущей плоской волне, обладает не только определенной энергией, но и определенным импульсом, так что каждый из элементарных процессов передачи квантов должен удовлетворять не только закону сохранения энергии, но также и импульса.

§ 15. Флуктуации. Если представить термодинамическую систему самой себе, величины $\xi_1, \xi_2, \dots$, описывающие ее макроскопическое состояние, будут почти всегда равны своим средним $\bar{\xi}_1, \bar{\xi}_2$. Но равенство $\xi_k = \bar{\xi}_k$ не точно, ξ_k будут колебаться около своих средних значений, так как эргодическая система должна с течением времени принимать все возможные значения ξ_k . В качестве примера рассмотрим слияние двух систем с энергиями $E^{(1)}, E^{(2)}$ и функциями распределения $F^{(1)}(\xi), F^{(2)}(\xi)$; средний квадрат отклонения должен быть определен точно, а не только по порядку величины, как в § 4.

Прежде всего по методу Дарвина-Фаулера

$$\left. \begin{aligned} \overline{E^{(1)}} &= \frac{1}{F^{(1)}(\vartheta)} \vartheta \frac{d}{d\vartheta} F^{(1)}(\vartheta) = \frac{1}{F^{(1)}(\vartheta)} \frac{dF^{(1)}(\vartheta)}{d \ln \vartheta} = \frac{d \ln F^{(1)}(\vartheta)}{d \ln \vartheta}; \\ \overline{E^{(1)2}} &= \frac{1}{F^{(1)}(\vartheta)} \vartheta \frac{d}{d\vartheta} \left(\vartheta \frac{d}{d\vartheta} F^{(1)}(\vartheta) \right) = \frac{1}{F^{(1)}(\vartheta)} \frac{d^2 F^{(1)}(\vartheta)}{(d \ln \vartheta)^2}, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

так что

$$\begin{aligned} (\overline{\Delta E^{(1)}})^2 &= \overline{E^{(1)2}} - \overline{E^{(1)}}^2 = \frac{1}{F^{(1)}(\vartheta)^2} \left\{ F^{(1)} \frac{d^2 F^{(1)}}{(d \ln \vartheta)^2} - \left(\frac{dF^{(1)}}{d \ln \vartheta} \right)^2 \right\} = \\ &= \frac{d^2 \ln F^{(1)}(\vartheta)}{(d \ln \vartheta)^2} = \frac{d \overline{E^{(1)}}}{d \ln \vartheta}. \end{aligned}$$

Если еще ввести T вместо ϑ , получится важная формула:

$$(\overline{\Delta E^{(1)}})^2 = k T^2 \frac{d \overline{E^{(1)}}}{d T}.$$

Подобным же образом из метода Дарвина-Фаулера можно найти и другие флуктуации, наиболее простым и изящным путем.

ГЛАВА III

ТЕОРИЯ ВЫРОЖДЕНИЯ ГАЗОВ

§ 1. Задача многих тел с эквивалентными частицами. Если две абсолютно одинаковые системы $\sum^{(1)}$, $\sum^{(2)}$, напр., два электрона, или две α -частицы соединяются в одну систему, то эта система не будет в действительности отвечать структуре $\sum = \sum^{(1)} \cdot \sum^{(2)}$ или $\sum = [\sum^{(1)}]^2$.

Система $\sum^{(1)} \cdot \sum^{(2)}$, полученная от слияния двух, для начала различных систем $\sum^{(1)}$, $\sum^{(2)}$, имеет согласно § 4 гл. II собственные значения энергии:

$$E_{rs} = E_r^{(1)} + E_s^{(2)}, \quad (1)$$

где $E_r^{(1)}$, $E_s^{(2)}$ — два произвольные значения $\sum^{(1)}$ и $\sum^{(2)}$. Для удобства положим все состояния $\sum^{(1)}$ и $\sum^{(2)}$ простыми. Тогда каждое состояние $\sum = \sum^{(1)} \cdot \sum^{(2)}$, определенное индексами r , s , снова имеет вес 1; наглядно его можно описать так: система $\sum^{(1)}$ находится в r -ой фазовой клетке, а $\sum^{(2)}$ в s -ой. Представим себе системы $\sum^{(1)}$, $\sum^{(2)}$, имеющими одинаковые собственные значения $E_r^{(1)} = E_r^{(2)} = E_r$, в то время как в остальном их еще можно отличить (наглядней, напр., один из электронов будет „белым“, а другой „черным“); тогда

$$E_{rs} = E_r + E_s, \quad (2)$$

или, подробнее,

$$\left. \begin{aligned} E_{r,r} &= 2E_r; \\ E_{r,s} &= E_r + E_s = E_{s,r}; \\ r &\neq s. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Собственное значение $E_{r,r} = 2E_r$ имеет вес 1; а собственное значение $E_{r,s} = E_{s,r}$, где $r \neq s$, имеет вес 2.

Для двух определенных клеток r, s будет всего четыре состояния, в которых каждая из обеих систем $\sum^{(1)}$, $\sum^{(2)}$ находится в одной из двух клеток; если представить $\sum^{(1)}$ кружком $\bigcirc$ („белый“ электрон) а $\sum^{(2)}$ точкой $\bullet$ („черный“ электрон), оба

состояния будут выглядеть так:

клетка r				
клетка s				
энергии	$2E_r$	$E_r + E_s$	$E_r + E_s$	$2E_s$

Но это рассмотрение неприменимо к двум электронам, или двум альфа-частицам, так как их принципиально невозможно отличить друг от друга индивидуально. Если один из двух электронов находится в клетке r , а другой в клетке s , то бессмысленно спрашивать, который из двух электронов находится в r -ой, а который в s -ой, или если два электрона сначала находились в двух весьма отдаленных местах A и B , а потом были приведены в близкое соседство, после чего вновь один электрон попал на место A , а другой на место B , то бессмысленно спрашивать, попал ли на место A „тот-же“ электрон или „другой“. Решить этот вопрос принципиально невозможно.

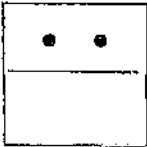
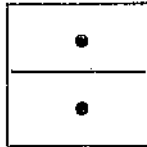
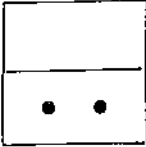
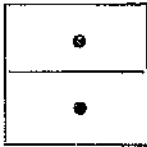
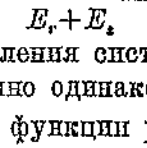
Эта невозможность покоится на двух обстоятельствах.

1. Согласно нашим теоретическим представлениям оба электрона тождественны, их нельзя маркировать (окрасить) каким-либо образом; поэтому невозможно узнать электрон, однажды потерянный из виду. Это обстоятельство одинаково в классической и квантовой теории.

2. С другой стороны, невозможно проследить движение вдоль его „траектории“, чтобы установить тождество. Это чисто квантовый эффект. Ведь согласно соотношениям неопределенности (гл. II, § 1) „траектория“ электрона задается только с некоторой конечной точностью. Если электрон, за которым мы следили, сойдется с другим в области, лежащей в границах указанной точности, то оба электрона в отдельности расплывутся в нашем наблюдении. Поэтому квантовая теория не разрешает долго следить за одним и тем же электроном, помимо того, что узнать однажды потерянный электрон классически невозможно. Тем самым „индивидуальность“ электрона совершенно теряется.

Соответственно этому два электрона будут иметь только одно состояние веса единицы, в котором один из них находится в клетке r , а другой в клетке s , причем безразлично „который“. Для электронов квантовая теория прибавляет другой закон (запрет Паули): в одной и той же клетке не могут встретиться два электрона. Альфа-частицы не подчиняются этому запрету, они только неразличимы индивидуально. Нарисованную выше схему можно видоизменить следующим образом на случай двух альфа-частиц и двух электронов.

Альфа частицы:

клетка r			
клетка s			
энергии	$2E_r$	$E_r + E_s$	$2E_s$
Электроны:			
клетка			
клетка			
энергия		$E_r + E_s$	

Если $f(\zeta)$ функция распределения системы $\sum^{(1)} = \sum_1$, то согласно сказанному из двух точно одинаковых систем $\sum^{(1)} = \sum_1$, $\sum^{(2)} = \sum_0$ можно образовать две функции распределения

$$F(\zeta) = \frac{[f(\zeta)]^2 + f(\zeta^2)}{2} \quad (4)$$

или

$$F(\zeta) = \zeta^{-\varepsilon_1} \frac{[f(\zeta)]^2 - f(\zeta^2)}{2}; \quad (4')$$

(4) — для систем, ведущих себя как альфа-частицы, а (4') — для ведущих себя как электроны; ε_1 есть наименьшее собственное значение энергии $\sum_0$.

То же относится и к соединению произвольного числа N принципиально одинаковых систем $\sum_0$, исчезающей или почти исчезающей энергии взаимодействия. Каждое простое состояние сложной системы задается числом систем $\sum_0$ в клетке r . При этом имеются две возможности: либо в каждой клетке может находиться любое число систем $\sum_0$ (от нуля до N), либо число это может равняться нулю и единице, так что в одной и той же клетке будет максимум одна система. В первом случае говорят: системы $\sum_0$ подчиняются статистике Бозе; составленную из них систему мы будем обозначать символом:

$$\Sigma = \{\sum_{0,r}^{(N)}\}.$$

Во втором случае говорят: системы $\sum_0$ подчиняются запрету Паули. Тогда сложная система обозначается символом¹:

$$\Sigma = \{\sum_{0,r}^{(N)}\}.$$

¹ Квантовая механика учит, что в случае Бозе волновые функции симметричны, в случае Паули — антисимметричны.

Согласно опыту электроны и протоны подчиняются запрету Паули, а альфа-частицы, ядра азота и световые кванты — статистике Бозе.

Для сложных частиц (атомы, молекулы) квантовая механика обосновывает следующее: частицы, построенные из произвольного числа „частиц Бозе“ и $\frac{\text{четного}}{\text{нечетного}}$ числа „частиц Паули“

подчиняются $\frac{\text{статистике Бозе}}{\text{запрету Паули}}$. Согласно этому гелий, водород и азот должны были бы следовать статистике Бозе, а атомарный азот и аммиак — запрету Паули¹.

Если предположить, что ядро азота построено из электронов, протонов и альфа-частиц, то благодаря нечетным зарядом, оно должно было бы подчиняться запрету Паули. Так как это не оправдывается опытом, то надо полагать, что современные законы квантовой механики частично не удовлетворяются в ядрах (если предположить, что ядро азота построено из электронов, протонов и альфа-частиц). То же самое происходит и с нейтроном, построенным из протона и электрона, но, повидимому подчиненному запрету Паули.

§ 2. Эквивалентные частицы как термодинамическая система. Во главе II мы предположили систему 1 — эргодической и 2 — обладающей структурой $\Sigma = [\Sigma_0]^N$. Так как для систем из одинаковых частиц второе предположение не оправдывается, надо испытать какое из рассмотренных законно перевести и на них. Пусть

$$\Sigma = \Sigma^{(1)} \cdot \Sigma^{(2)} \cdot \Sigma^{(3)} \dots \Sigma^{(k)} \dots \quad (1)$$

слитое из произвольного числа систем $\Sigma^{(1)}$, из которых каждое обладает или структурой

$$\Sigma^{(k)} = [\Sigma_0^{(k)}]^{N_k}, \quad (2)$$

т. е. состоит из N_k практически одинаковых (не точно одинаковых) систем $\Sigma_0^{(k)}$,

$$\text{или структурой } \Sigma^{(k)} = \left\{ \Sigma_0^{(k)} \right\}_{-}^{(N_k)}, \quad (2')$$

$$\text{или структурой } \Sigma^{(k)} = \left\{ \Sigma_0^{(k)} \right\}_{+}^{(N_k)}. \quad (2'')$$

Кроме того, пусть Σ снова эргодическая система.

¹ Быть может „обмен“ между различными молекулами вообще отнимает возможность рассматривать их как элементарные составляющие части газа в тех областях его состояния, где он уклоняется от классического поведения как раз вследствие указанного „обмена“.

На эту систему можно непосредственно перенести рассмотрение § 1 гл. II, предполагавшее только эргодический характер Σ :

$$\frac{\partial Q}{J \frac{\partial E}{\partial J}} = \frac{dE + \sum_k \bar{A}_k da_k}{\frac{\partial E}{\partial \ln J}} = d \ln J. \quad (3)$$

Легко показать, что функция распределения систем $\{\Sigma_0\}_+^{(N)}$ или $\{\Sigma_0\}_-^{(N)}$ монотонно возрастают между $\zeta=0$ и $\zeta=1$ и при том очень круто, если N велико. Но этого достаточно, чтобы применить рассуждение § 4 гл. II. Для случая очень больших N_k в (1), (2), (2'), (2'') асимптотически справедливо положение: энергия системы Σ' в общей системе $\Sigma = \Sigma' \cdot \Sigma''$, где Σ' представляет одну часть $\Sigma^{(k)}$, а Σ'' — другую часть в (1), почти равно „своему среднему значению“. Это надо понимать в том смысле, что относительная флуктуация энергии подсистемы Σ' асимптотически бесконечно мала.

Если $F^{(1)}(\zeta)$ — функция распределения Σ' и $F^{(2)}(\zeta) = \Sigma''$, так что $F(\zeta) = F^{(1)}(\zeta) F^{(2)}(\zeta)$, определим температуру, принадлежащую значению энергии E системы Σ из соотношений (ср. гл. II).

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{d\zeta} \cdot \frac{F(\zeta)}{\zeta^{E+1}} \Big|_{\zeta=\vartheta} &= 0 \\ \vartheta &= e^{-\frac{1}{kT}} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Она равна соответственно определенным температурам подсистем Σ' и Σ'' . Тогда (4) можно заменить через

$$\frac{d}{d\vartheta} \ln \frac{F(\vartheta)}{\vartheta^{E+1}} = 0$$

или также (так как $E \gg 1$)

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\vartheta} \ln \frac{F(\vartheta)}{\vartheta^E} &= \frac{E}{\vartheta} + \frac{d \ln F(\vartheta)}{d\vartheta} = \\ &= -\frac{\overline{E^{(1)}}}{\vartheta} + \frac{d \ln F^{(1)}(\vartheta)}{d\vartheta} - \frac{\overline{E^{(2)}}}{\vartheta} + \frac{d \ln F^{(2)}(\vartheta)}{d\vartheta} = 0; \end{aligned} \quad (5)$$

и, так как средние значения равны

$$\overline{E^{(1)}} = \vartheta \frac{d \ln F^{(1)}(\vartheta)}{d\vartheta}, \quad \overline{E^{(2)}} = \vartheta \frac{d \ln F^{(2)}(\vartheta)}{d\vartheta} \quad (6)$$

согласно § 4 гл. II, получается равенство:

$$\overline{E} = \frac{d \ln F(\theta)}{d\theta},$$

которое связывает температуру системы со средним значением энергии.

После всего ясно, что на рассматриваемую систему можно перенести и метод Больцмана. Пусть система Σ снова задана рядом независимых величин $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots$, которые практически всегда равны своим средним по времени (как энергия каждой из подсистем Σ_i). Каждая из величин такого рода будет выписываться в ряду $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots$. Тогда все величины $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots$ полностью макроскопически описывают состояние Σ . Заданным значениям $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots$ принадлежит термодинамическая вероятность $W = W(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots)$, представляющая число микроскопических состояний, из которых можно образовать данное макроскопическое. Если состояние кратное, то их надо брать с должным весом. Тогда

$$S = k \ln W$$

представляет энтропию состояния; термодинамически нормальное состояние $\xi_1 = \bar{\xi}_1; \xi_2 = \bar{\xi}_2; \dots$ характеризуется максимумом энтропии при заданной энергии системы. Но, как выяснится, применение этого метода к системам $\{\Sigma\}_-^{(N)}$ или $\{\Sigma_0\}_+^{(N)}$ не приводит к каноническому распределению, как в случае $\{\Sigma_0\}^{(N)}$. Определенная в (8) величина S обладает всеми свойствами энтропии и получается снова из свойств фазового объема и функции распределения.

§ 3. Вторичное квантование. Рассмотрим снова электромагнитное поле в замкнутом объеме. Теперь мы сделаем его эргодическим не с помощью угольной пылинки, а с помощью свободных электронов в ящике, с которыми возможен Комптон-эффект. Комптон-эффект отличается от испускания и поглощения светового кванта тем, что общее число световых квантов сохраняется — кванты меняют только частоту, но не возникают вновь и не исчезают. Строго говоря, кроме обычного Комптон-эффекта, электроны в электромагнитном поле ведут и к более сложным элементарным актам, не сохраняющим число световых квантов. Но мы отвлекуемся от этих актов и рассмотрим следующий основной вопрос: как ведет себя газ, состоящий из данного числа N световых квантов? Помимо ограничения числа квантов эргодический характер системы будем предполагать во всех случаях, (при любом N). Это стоит в прямой связи со всем, что было сказано в настоящей главе. Мы утверждаем, что система Σ обладает структурой

$$\Sigma = \{\Sigma_0\}_-^{(N)}, \quad (1)$$

где $\sum_0$ означает ту систему, которая представляется единственным световым квантом. Для доказательства выясним следующие два пункта.

1. Каждое стационарное состояние (каждая клетка) отдельного светового кванта однозначно отвечает одному собственному колебанию электромагнитного поля.

Согласно § 1 гл. II граничное условие периодичности предписывает три (целых числа) k_1, k_2, k_3 для квантов, которые можно различить еще и направлением поляризации. Кванты будут обладать компонентами импульса

$$\left. \begin{aligned} p_x &= \frac{k_1 \hbar}{l}, \\ p_y &= \frac{k_2 \hbar}{l}, \\ p_z &= \frac{k_3 \hbar}{l} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

и энергией

$$\hbar \nu = c |p| = \frac{c \hbar}{l} \sqrt{k_1^2 + k_2^2 + k_3^2}. \quad (3)$$

Согласно § 12 гл. II три числа k_1, k_2, k_3 задают два собственных колебания электромагнитного поля в кубическом сосуде. Эти колебания имеют одну и ту же частоту и направление распространения волны, но отличаются направлением поляризации.

2. Различные стационарные состояния электромагнитного поля, возможные при заданном числе N световых квантов, имеют как раз те статистические веса, которые необходимы, чтобы придать системе $\sum$ вид $\{\sum_0\}^{(N)}$, ибо для системы осцилляторов каждое простое состояние задается квантовым числом каждого отдельного осциллятора, т. е. числом световых квантов, которыми обладает данный осциллятор (отвлекаясь от нулевой энергии). Согласно пункту 1 каждый осциллятор отвечает определенной клетке системы $\sum$ (отдельный световой квант), а $\{\sum_0\}^{(N)}$ задается числом световых квантов в каждой клетке и соответствующее ее состояние имеет вес 1. Этим доказана утверждавшаяся эквивалентность (1).

Эквивалентность эта сохраняется не только тогда, когда система $\sum_0$ есть световой квант, но и для произвольных систем $\sum$, напр., альфа-частиц. Если значения энергии $\sum_0$ равны $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \dots$ и g_k — статистический вес ϵ_k , то задача N тел системы $\{\sum\}^{(N)}$, состоящей из N одинаковых систем $\sum_0$ (статистика Бозе!), эквивалентна задаче о системе $\sum$, которую мы построим следующим образом. Рассмотрим систему осцилляторов с

частотами $\varepsilon_0/h, \varepsilon_1/h, \varepsilon_2/h, \dots$ и предположим в этой системе как раз g_ν осцилляторов с частотой ε_ν/h . Все те состояния системы осцилляторов, для которых сумма квантовых чисел всех осцилляторов равна N , образуют вместе систему Σ . Правильность этого утверждения ясна из вышесказанного.

Систему $\{\Sigma_0\}_{-}^{(N)}$ можно рассматривать двумя способами. Во-первых, придерживаясь понимания предыдущих параграфов, $\Sigma = \{\Sigma_0\}_{-}^{(N)}$ можно рассматривать, хотя и как эргодическую систему, но не удовлетворяющую формуле $[\Sigma_0']^{N'}$, всегда употреблявшейся в главе II. Во-вторых, можно исходить из соотнесенной системы осцилляторов, которую обозначим через $\bar{\Sigma}_0$. Множество состояний Σ составляет подмножество этой $\bar{\Sigma}_0$. Система осцилляторов $[\Sigma_0']^{N'}$, имея при больших N' структуру $[\Sigma_0']^{N'}$, тем не менее не эргодическая (кроме того, предполагается, что значение энергии $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$ очень плотно лежат на энергетической шкале; это осуществляется всегда, когда Σ_0 означает частицу в достаточно большом ящике).

Второй способ рассмотрения оказывается полезным, если мы захотим определить энтропию макроскопического состояния системы $\Sigma = \{\Sigma_0\}_{-}^{(N)}$ по методу Больцмана. Сюда можно перенести большую часть сказанного об эргодических системах в § 6 гл. II, именно в той части, где не употребляется предположение об эргодическом характере системы.

Энтропия состояния, макроскопически описанного числами $n_\nu^{(\tau)}$ (среднее число осцилляторов данной частоты ν , находящихся в τ -ом состоянии) равна:

$$S = -kV \int Z_\nu \left\{ \sum_{\tau} n_\nu^{(\tau)} \ln n_\nu^{(\tau)} \right\} d\nu; \quad \sum_{\tau=0}^{\infty} n_\nu^{(\tau)} = 1 \quad (4)$$

[см. (10) § 6 гл. II]. Интегрирование нужно производить по всей шкале частот, идущей в рассмотрение. Мы должны надлежащим выбором $n_\nu^{(\tau)}$ сделать энтропию снова максимальной.

При этом кроме $\sum_{\tau} n_\nu^{(\tau)} = 1$ и условия $E = \text{const}$ надо ввести дальнейшее условие постоянства общего числа N частиц:

$$N = V \int Z_\nu \left\{ \sum_{\tau} \tau n_\nu^{(\tau)} \right\} d\nu. \quad (5)$$

Вычисление можно несколько упростить, если учесть, что новое условие никак не сказывается на том, как принадлежащее одной и той же частоте $n_\nu^{(\tau)}$ зависит от τ . Так же, как и для „черного“ излучения, термодинамически нормальным распределением будет:

$$n_\nu^{(\tau)} = \bar{x}^\tau (1 - \bar{x}), \quad (6)$$

где x зависит только от температуры и частоты, а не от τ , (ср. § 12 гл. II). Подставляя это в (4), S можно выразить числами:

$$\bar{n}_\nu = \sum_i m_i^{(\nu)} = \frac{x}{1-x}, \quad (7)$$

а именно будет:

$$S = kV \int Z_\nu \left\{ (1 + \bar{n}_\nu) \ln(1 + \bar{n}_\nu) - \bar{n}_\nu \ln \bar{n}_\nu \right\} d\nu. \quad (8)$$

Числа n_ν надо определить так, чтобы отыскать максимум S при заданной общей энергии

$$E = V \int Z_\nu h\nu \bar{n}_\nu d\nu \quad (9)$$

и общем числе частиц

$$N = V \int Z_\nu \bar{n}_\nu d\nu. \quad (10)$$

Надо найти $S \rightarrow \max$ при дополнительных условиях $E = \text{const}$ и $N = \text{const}$. Вводя множители Лагранжа $-\beta k$, $-\beta\phi/k$ из выражения (8), получим:

$$\delta(S + \beta k E + \beta\phi k N) = 0,$$

или

$$\delta \left\{ (1 + \bar{n}_\nu) \ln(1 + \bar{n}_\nu) - \bar{n}_\nu \ln \bar{n}_\nu - \beta h\nu \bar{n}_\nu - \beta\phi \bar{n}_\nu \right\} = 0,$$

так что

$$\left. \begin{aligned} \ln \frac{1 + \bar{n}_\nu}{\bar{n}_\nu} &= \beta(h\nu + \phi), \\ n_\nu &= \frac{1}{e^{\beta(h\nu + \phi)} - 1}. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

При этом

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad (12)$$

что легко узнать, рассуждая так же, как в конце § 8 гл. II.

Функцию температуры $\phi = \phi(T)$ нельзя выразить явно, но она определяется условием (7) через заданное число N . С помощью (11) можно определить также x и, таким образом, $n_\nu^{(c)}$. Конечно, можно найти максимум S , не переходя к n_ν , а прямо через $n_\nu^{(c)}$. Формулу (11) впервые вывел Эйнштейн и применил к газу, состоящему из материальных частиц (Эйнштейновская теория газов).

§ 4. Вторичное квантование (продолжение). Систему, состоящую из N частиц, подчиняющихся запрету Паули, можно рассматривать подобно тому, как в прошлом параграфе систему, подчиняющуюся статистике Бозе.

Соотнесем каждому простому состоянию системы $\sum_0$ (напр., отдельного электрона или отдельного протона) не гармонический осциллятор, а некую квантово-механическую модель, которую мы коротко назовем квази-осциллятором. Такая модель может быть в двух различных состояниях; либо в состоянии с квантовым числом 0 и энергией, равной 0, либо с квантовым числом и энергией E_r данного состояния $\sum_0$. Соединим все эти квази-осцилляторы в одну единственную систему, обладающую структурой $\sum_0 = [\sum_0']^{N'}$ (при достаточно большом N' и плотном расположении значений энергии $\sum_0$). Эта система не будет эргодической, но совокупность ее состояний, для которых сумма квантовых чисел всех квази-осцилляторов равна N , эквивалентна совокупности состояний системы, состоящей из N частиц, подчиненных принципу Паули:

$$\Sigma = \{ \sum_0 \}_+^{(N)}. \quad (1)$$

Если бы система квази-осцилляторов была эргодической, к ней можно было бы непосредственно применять формулы канонического распределения. Назовем $\nu = E_r/h$ „частотой“ квази-осциллятора, который может обладать энергией 0 и E_r . Пусть среди квази-осцилляторов известной частоты ν $n_\nu^{(0)}$ есть относительное число имеющих квантовое число 0 (энергия 0) и $n_\nu^{(1)}$ относительное число имеющих квантовое число 1 (энергия $h\nu$); так что $n_\nu^{(0)} + n_\nu^{(1)} = 1$

$$\bar{n}_\nu = \sum_i n_\nu^{(i)} = n_\nu^{(1)} \quad (2)$$

и есть среднее квантовое число этих квази-осцилляторов [ср. аналогичную формулу для статистики Бозе (7) § 3]. Каноническое распределение

$$n_\nu^{(0)} = \frac{1}{1 + e^{-\frac{h\nu}{kT}}}, \quad n_\nu^{(1)} = \frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{1 + e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \quad (3)$$

дает:

$$\bar{n}_\nu = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} + 1}. \quad (4)$$

Это есть аналог формулы Планка (13) § 12 и соответственно (7) § 13 для статистики Паули.

Чтобы учесть неэргодический характер системы, вернемся к определению энтропии; если подставить $n_\nu^{(1)} = \bar{n}_\nu$ и $n_\nu^{(0)} = 1 - \bar{n}_\nu$ в (10) § 6 гл. II, получается:

$$S = -kV \int Z_\nu \{ (1 - \bar{n}_\nu) \ln (1 - \bar{n}_\nu) + \bar{n}_\nu \ln \bar{n}_\nu \} d\nu; \quad (5)$$

при этом $VZ, d\nu$ — число квази-осцилляторов (или соответственных стационарных состояний $\sum_0$), лежащих в интервале $\nu, \nu + d\nu$. Мы требуем, чтобы $S \rightarrow \max$ при заданном

$$E = V \int Z, \hbar \nu \bar{n}_\nu d\nu \quad (6)$$

и также заданном

$$N = V \int Z, \bar{n}_\nu d\nu. \quad (7)$$

Аналогично § 3

$$\delta \{ - (1 - \bar{n}_\nu) \ln (1 - \bar{n}_\nu) - \bar{n}_\nu \ln \bar{n}_\nu - \beta \hbar \nu \bar{n}_\nu - \beta \psi_\nu \} = 0 \quad (8)$$

или

$$\ln \frac{1 - \bar{n}_\nu}{\bar{n}_\nu} = \beta (\hbar \nu + \psi);$$

$$\bar{n}_\nu = \frac{1}{e^{\beta (\hbar \nu + \psi)} + 1}. \quad (9)$$

Это есть аналог формулы (11) § 3. При этом снова

$$\beta = \frac{1}{kT}. \quad (10)$$

Если образовать производную энтропии по времени при необратимом процессе, то с помощью (5) и аналогично (8) § 3: статистика Бозе:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= kV \int_0^\infty Z_\nu \left\{ \left(1 + \frac{d\bar{n}_\nu}{dt} \right) \ln (1 + \bar{n}_\nu) - \frac{d\bar{n}_\nu}{dt} \ln \bar{n}_\nu \right\} d\nu; \\ \text{запрет Паули:} \\ \frac{dS}{dt} &= -kV \int_0^\infty Z_\nu \left\{ \left(1 - \frac{d\bar{n}_\nu}{dt} \right) \ln (1 - \bar{n}_\nu) + \frac{d\bar{n}_\nu}{dt} \ln \bar{n}_\nu \right\} d\nu. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

dS/dt вырожденного газа не содержит слагаемого dN/dt [ср. (2), § 4 гл. I]. Утверждение $dS/dt \geq 0$ не требует постоянства N (доказательство можно провести, исходя из формулы (11) формально обобщая рассуждения § 4 гл. I; с другой стороны, оно уже содержится в рассуждениях § 7 гл. II). Поэтому статистика Бозе и Паули приводит к однозначным результатам и тогда, когда изучается равновесие смеси различных газов, в которых вследствие химических реакций может меняться число молекул.

Искомое равновесие можно определить непосредственно так: пусть $N^{(k)}$ есть общее число молекул k -го рода, а $\bar{n}_\nu^{(k)}$ — среднее число этих частиц на осциллятор, либо квази-осциллятор — либо клетку — частоты ν . Тогда по определению энтропии Больцмана (8) § 6 гл. II сумма энтропий $S^{(k)}$ компонент смеси равна общей

энтропии смеси. Каждая из $S^{(k)}$ берется либо в виде (5) — в случае статистики Бозе, — либо (8) § 3 — в случае запрета Паули.

Числа $N^{(k)}$ в самом общем случае подчинены некоторому числу линейных соотношений.

$$\sum_k c_k^j N^{(k)} = c_j = \text{const}; \quad j = 1, 2, \dots, m \quad (12)$$

с целочисленными коэффициентами c_k^j . Тогда условие равновесия гласит:

$$\delta \sum_k \{ \pm (1 \pm \bar{n}_v^{(k)}) \ln (1 \pm \bar{n}_v^{(k)}) - \bar{n}_v^{(k)} \ln \bar{n}_v^{(k)} - \\ - \beta \hbar \nu \bar{n}_v^{(k)} - \beta \sum_j \phi_j c_k^j \bar{n}_v^{(k)} \} = 0, \quad (13)$$

где верхний знак в k -ом слагаемом для случая Бозе, нижний — для случая Паули.

Тогда с тем же знаком

$$\bar{n}_v^{(k)} = \frac{1}{e^{\beta(\hbar \nu + \sum_j \phi_j c_k^j)} \mp 1}, \quad (14)$$

где снова

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

Этот результат в основном определяет все равновесия газов и соответствующие „химические постоянные“.

§ 5. Частота процессов в вырожденном газе. Представление вырожденного газа неэргодической системой осцилляторов или квази-осцилляторов полезно также, когда приходится рассматривать процессы взаимодействия в газах. Соударения, участники которого как до, так и после столкновения подчиняются статистике Бозе, рассматривались в § 13, 14 гл. II в системе гармонических осцилляторов. Для случая статистики Паули рассмотрим сначала простейший пример соударения двух частиц в газе, содержащем только один род частиц. Пусть $\hbar \nu_1, \hbar \nu_2$ — энергия обеих частиц до и $\hbar \nu_1', \hbar \nu_2'$ — после столкновения.

В системе квази-осцилляторов этот процесс надо описать так. Два квази-осциллятора (частот $\hbar \nu_1, \hbar \nu_2$), бывших в квантовом состоянии 1, переходят в 0 и два других (частот $\hbar \nu_1', \hbar \nu_2'$), бывших прежде в нулевом состоянии, переходят в первое. Согласно общим рассмотрениям § 7 гл. II частота такого процесса пропорциональна произведению числа квази-осцилляторов всех четырех видов с должными квантовыми числами, т. е. пропорциональна

$$n_{\nu_1}^{(1)} n_{\nu_2}^{(1)} n_{\nu_1'}^0 n_{\nu_2'}^0, \quad (1)$$

или

$$\bar{n}_{\nu_1} \bar{n}_{\nu_2} (1 - \bar{n}_{\nu_1'}) (1 - \bar{n}_{\nu_2'}). \quad (2)$$

Если обобщим на более сложные процессы и присоединим уже известный результат относительно частиц Бозе, придем к следующему выводу. В газе, содержащем до столкновения частицы 1, 2, 3, ..., с энергиями $\hbar\nu_1, \hbar\nu_2, \hbar\nu_3, \dots$, после процесса возникнут другие частицы 1', 2', 3', ..., с энергиями $\hbar\nu_1', \hbar\nu_2', \hbar\nu_3', \dots$; при этом l -ая из этих частиц принадлежит k -му виду частиц смеси. Частота процесса равна:

$$c \bar{n}_{\nu_1}^{(k_1)} \bar{n}_{\nu_2}^{(k_2)} \dots (1 \pm \bar{n}_{\nu_1}^{(k_1')}) (1 \pm \bar{n}_{\nu_2}^{(k_2')}) \dots \quad (3)$$

Верхний знак (—) для частиц Бозе, нижний (+) для частиц Паули.

Частота обратных процессов равна:

$$c \bar{n}_{\nu_1'}^{(k_1')} \bar{n}_{\nu_2'}^{(k_2')} \dots (1 \pm \bar{n}_{\nu_1}^{(k_1)}) (1 \pm \bar{n}_{\nu_2}^{(k_2)}) \quad (4)$$

и равновесие возможно, когда

$$\left(\frac{1}{\bar{n}_{\nu_1}^{(k_1)}} \pm 1 \right) \left(\frac{1}{\bar{n}_{\nu_2}^{(k_2)}} \pm 1 \right) = \dots = \left(\frac{1}{\bar{n}_{\nu_1'}^{(k_1')}} \pm 1 \right) \left(\frac{1}{\bar{n}_{\nu_2'}^{(k_2')}} \pm 1 \right). \quad (5)$$

Мы покажем, что это выполняется тогда, когда наступает статистическое равновесие, описанное (14) § 4, если не нарушатся условия (12) § 4.

Согласно выражению (14) § 4 каждый из множителей (5) имеет вид:

$$e^{\hbar\nu_l + \sum_j \psi_j c_j^l} \quad l = k,$$

и вследствие $\hbar\nu_1 + \hbar\nu_2 + \dots = \hbar\nu_1' + \hbar\nu_2' + \dots$ надо рассмотреть только часть

$$e^{\sum_j \psi_j c_j^l} \quad (6)$$

Но множитель (6) встречается с левой стороны (5) m_k раз, если в процессе приняли участие m_k частиц k -го рода до столкновения; и m_k' раз в правой части (5), если после столкновения образовалось как раз m_k' частиц k -го рода. Нам остается только показать, что

$$e^{\sum_j \psi_j c_j^{l m_k}} = e^{\sum_j \psi_j c_j^{l m_k'}} \quad (7)$$

и, так как на процессы всегда накладывается условие

$$\sum_k c_k^l N^{(k)} = c^l = \text{const}, \quad (8)$$

должно выполняться только

$$\sum_k c_k^l (m_k - m_k') = 0, \quad (9)$$

чтобы было справедливо (7).

§ 6. Классическая теория как граничный случай. Химические постоянные. В тех областях температуры и давления, где $\bar{n}_v \ll 1$, т. е. среднее число частиц на клетку мало по сравнению с единицей, теория вырожденного газа приводит к распределению Максвелла, подтверждая результаты классической теории газов. Этого надо было ожидать заранее по основным законам квантовой теории. Согласно формулам (11) § 3 и (4) § 4 порядок величины $\bar{n}_v \ll 1$ требует, чтобы $e^{(\psi + h\nu)/kT} \gg 1$. Тогда можно пренебречь ± 1 в знаменателе и получится распределение Максвелла или соответствующее релятивистское распределение. Это максвелловское распределение также относится к точному закону распределения вырожденных газов, как закон Вина к закону Планка¹. В этом граничном случае энтропия газа, состоящего из одинаковых частиц, равна:

$$S = kV \int Z_v \{n_v - n_v \ln n_v\} dv = kN - kV \int \ln \bar{n}_v \cdot Z_v \cdot n_v \cdot dv \quad (1)$$

[из (8) § 3 и (5) § 4].

В нерелятивистском случае можно использовать явно условие $N = \text{const}$ и определить $\bar{n}_v$. В газе, молекулы которого простые материальные точки,

$$Z_v \bar{n}_v dv = n(v^2) 4\pi v^2 dv, \quad (2)$$

где dv — интервал скоростей, отвечающий dv , и

$$n(v^2) = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{kT}} \quad (3)$$

[ср. (8) § 8 и (12) § 3 гл. I]. С другой стороны,

$$Z_v dv = \frac{4\pi}{h^3} m \sqrt{2me} dz; \quad z = \frac{1}{2} mv^2 \quad (4)$$

[ср. (4) § 1 гл. II]. Деля (2) на (4), получим:

$$\bar{n}_v = \frac{N}{V} \cdot \frac{h^3}{\sqrt{2\pi m kT}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (5)$$

¹ При $h\nu/kT \gg 1$ закон Планка переходит в закон Вина:

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}};$$

при $h\nu/kT \ll 1$ — в закон Релея:

$$\rho_\nu = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} kT.$$

Логарифмируя это и подставляя в (1), найдем энтропию¹:

$$S = kN \ln \left[e^{\frac{5}{2}} \frac{V}{N h^3} \sqrt{2\pi m k T^3} \right] = kN \left\{ \ln \left[\frac{V}{kN} T^{\frac{5}{2}} \right] + \frac{5}{2} + \right. \\ \left. + \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} \right\}. \quad (6)$$

Формула эта эквивалентна (5) § 9 гл. II, но преимущество настоящей теории состоит в том, что (6) получается однозначно и без всяких дополнительных предположений. Между тем в § 9, исходя из аддитивности энтропии, достаточно было бы вычесть из (4) § 9 $N \ln N - \lambda N$ при любом λ . То же, что $\lambda = 1$, хотя и весьма вероятно, но не может быть доказано средствами гл. II.

После того, как мы определили энтропию идеального газа, можем пользоваться ею для изучения химических равновесий. Для этого необходимо класть общую энтропию смеси в равновесии максимальной. Как подчеркивалось, формула (14) § 4 разрешает все эти вопросы. Требуемые формулы для того случая, когда каждая из компонент ведет себя классическим образом, проще всего получаются, если найти соотношение смеси, отвечающее максимальной энтропии. Энтропии компонент реакции берутся из (6), если молекулы обладают только переносными степенями свободы. Если есть колебательные и вращательные степени свободы, надо дополнить формулу (6) двумя ей аналогичными. Во всех случаях это ведет к известному закону действующих масс с однозначно определенной константой равновесия.

1. Одноатомный газ, все атомы которого при данной температуре практически находятся в основном состоянии, имеющем вес g , имеет энтропию:

$$S = kN \left\{ \ln \left[\frac{V}{kN} T^{\frac{5}{2}} \right] + \frac{5}{2} + \ln \frac{g (2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} \right\}. \quad (7)$$

Обоснование: этот газ можно рассматривать как смесь g различных газов, состоящих из N/g частиц, в отдельности подчиненных формуле (6). Тогда в формуле (6) надо сначала заменить N на N/g , а потом помножить S на g .

2. Рассмотрим газ, состоящий из двухатомных молекул. Пусть температура настолько низка, что в рассмотрение идут только вращательные уровни молекул. К ним можно применить (2) § 10 гл. II. Рассмотрим тот случай, когда основное состояние ($j=0$) имеет вес g , неравный единице. Тогда состояние j имеет вес $g_j = g(2j+1)$. Молекулу положим состоящей из двух различных атомов, так что явления такого рода, как в молекуле H_2 , не представится. Подобно тому, как это делалось при выводе (7), представим газ в виде смеси бесконечно большого

¹ См. приложение I.

числа различных газов, причем каждому значению j отвечает g_j таких газов. Каждый газ состоит из n_j частиц:

$$n_j = N \frac{e^{-\frac{E_j}{kT}}}{\sum_i g_i e^{-\frac{E_i}{kT}}} \quad (8)$$

К каждому из бесконечно многих газов смеси применима формула (6), так что в целом получается

$$S = \sum_j k n_j g_j \left\{ \ln \left[\frac{V}{k n_j} T^{3/2} \right] + \frac{5}{2} + \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{3/2}}{h^3} \right\} = \\ = kN \left\{ \ln \left[\frac{V}{kN} T^{3/2} \right] + \frac{5}{2} + \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{3/2}}{h^3} \right\} - kN \sum_j \frac{n_j g_j}{N} \ln \frac{n_j}{N} \quad (9)$$

Эта формула годится для любых видов возбуждения (не только вращательного). В интересующем нас случае:

$$- \sum_j \frac{n_j g_j}{N} \ln \frac{n_j}{N} = \frac{2\bar{E}_{\text{rot}}}{kT} + \ln \left[g F \left(e^{-\frac{1}{kT}} \right) \right], \quad (10)$$

где $2\bar{E}_{\text{rot}}$ означает среднюю вращательную энергию на одну молекулу и $F \left(e^{-\frac{1}{kT}} \right)$ — функцию распределения ротатора для g , равного 1 (ср. § 9 гл. II). Если перейти, наконец, к таким температурам, при которых вступает в силу закон равнораспределения, то $2\bar{E}_{\text{rot}} = kT$ и $F = 8\pi^2 A k T / h^2$. Подставляя это в (9) и (10), получим

$$S = kN \left\{ \ln \left[\frac{V}{kN} T^{3/2} \right] + \frac{7}{2} + \ln \left[\frac{(2\pi m)^{3/2} k^{3/2}}{h^3} g \frac{8\pi^2 A k}{h^2} \right] \right\}. \quad (11)$$

Последний логарифм называется химической постоянной.

§ 7. Очень низкие температуры. Тепловой закон Нернста. Поведение эйнштейновского газа при низких температурах полностью не выяснено¹. Напротив, граничный случай $T=0$ газа, подчиненного запрету Паули, выясняется весьма легко. При $T=0$ энергия принимает наименьшее возможное значение, а это означает, что все N частиц собираются в N наиболее низких энергетических состояниях. Обозначив через $J_0(\epsilon)$ фазовый объем отдельной системы (частицы) $\sum \epsilon$; тогда определяя ϵ_0 из

$$J_0(\epsilon_0) = N, \quad (1)$$

получим для среднего числа частиц $\bar{n}_\epsilon$ на клетку:

¹ См. А. Einstein, Berl. Ber. 1924, S. 261, 1925, 53 E. Schrödinger. Phys. ZS. 27, 95, 1926.

$$\bar{n}_\varepsilon = \begin{cases} 1 & \text{при } \varepsilon < \varepsilon_0 \\ 0 & \text{при } \varepsilon > \varepsilon_0 \end{cases} \quad (2)$$

Для примера возьмем газ, состоящий из свободных электронов. Каждое трансляционное состояние его имеет вес 2, благодаря спину и $J_0(\varepsilon)$ получается от умножения (9) § 1 гл. II на это g :

$$J_0(\varepsilon) = \frac{2\pi}{3} \cdot \frac{gV}{h^3} (2m\varepsilon)^{3/2}, \quad (3)$$

откуда ε_0 определяется, как

$$\varepsilon_0 = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{2\pi} \frac{N}{Vg} \right)^{2/3}. \quad (4)$$

Средняя нулевая энергия электрона равна

$$\bar{\varepsilon}_0 = \frac{1}{N} \int_0^{\varepsilon_0} \varepsilon \frac{dJ_0(\varepsilon)}{d\varepsilon} d\varepsilon = \frac{3}{2} \varepsilon_0 \int_0^{\varepsilon_0} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon,$$

или

$$\bar{\varepsilon}_0 = \frac{3}{5} \varepsilon_0 = \frac{3}{40} \left(\frac{12}{\pi} \frac{N}{gV} \right)^{2/3} \frac{h^2}{m}. \quad (5)$$

Поместим электронный газ при $T=0$ в однородное магнитное поле H , тогда часть электронов ориентирует свой спин параллельно H , другая часть—антипараллельно, так что каждый электрон получит дополнительную магнитную энергию $\pm \mu H$, где $\mu = \hbar/4\pi mc$ —магнетон Бора. Число частиц одного и другого рода есть соответственно $\frac{1}{2} N \pm n$.

Общую кинетическую энергию обоих газов надо определить из (5), полагая g равным единице. Добавляя магнитную энергию, получаем для общей

$$W = \frac{3}{40} \left(\frac{12}{\pi V} \right)^{2/3} \frac{h^2}{m} \left\{ \left(\frac{1}{2} N + n \right)^{5/3} + \left(\frac{1}{2} N - n \right)^{5/3} \right\} - \mu H n. \quad (6)$$

Разницу между числом параллельно и антипараллельно установившихся электронов следует определить из минимума W : $\frac{dW}{dn} = 0$. Тогда для $nN \ll 1$ получится:

$$n = 12\mu H \left(\frac{1}{2} N \right)^{2/3} \left(\frac{\pi V}{12} \right)^{1/3} \frac{m}{h^2},$$

откуда следует магнитный момент $2n\mu = \chi H V$, где χ —магнитная восприимчивость (момент на единицу объема при $H=1$)

$$\chi = 24 \left(\frac{\pi}{12} \right)^{1/3} \cdot \mu^2 \cdot \left(\frac{N}{2V} \right)^{1/3} \frac{m}{h^2}. \quad (7)$$

Треть этого парамагнитного момента компенсируется диамагнитным моментом электронного газа, который возникает от изменения переносного движения электронов при $H \neq 0$ ¹.

Эти результаты можно применять к электронам проводимости в металлах (без ферромагнетизма). В грубом приближении их можно представить, как идеальный газ состоящий из свободных электронов. При комнатной температуре они приближенно еще обладают распределением (2).

Так как

$$\lim_{x \rightarrow 0} x \ln x = 0,$$

то при $T=0$ из (2) и (5) § 4 следует, что и энтропия газа

$$S=0. \quad (8)$$

Следовательно, газ подчиняется тепловому закону Нернста, который приписывает термодинамической системе энтропию 0, при абсолютном нуле температуры (в определении Планка). Тот факт, что классическое уравнение состояния идеального газа не отвечает закону Нернста, исторически заставило ожидать не классического поведения газов при низких температурах.

Согласно принципу Больцмана в каждой термодинамической системе, имеющей состояние наименьшей энергии простым, следует ожидать $S=0$ при $T=0$. Условие применимости начала Нернста точнее можно формулировать так: в однородной системе (газ, твердое тело) надо сначала образовать предел частного $\ln J(E)/V$ при $V \rightarrow \infty$ и $E \rightarrow \infty$, где $E, V = U = \text{const}$. Этот предел называется удельной энтропией. Выразим его как функцию удельной энергии U . Надо образовать предел частного $\lg J/V$ при $V \rightarrow 0$; он должен исчезать:

$$\lim_{U=0} \left\{ \lim_{V=\infty} \frac{\ln J(UV)}{V} \right\} = 0. \quad (9)$$

Что это действительно так, можно считать общим следствием квантовой механики, подтверждающей, таким образом, общность закона Нернста. При этом выполнение (9), (8) существенным образом связано с особенностями квантово-механической проблемы N одинаковых тел.

¹ См. W. Pauli jr, ZS. f. Phys 41, 81 (1927); L. Landau, там же 64, 629 (1930); L. Розенбер, там же 75, 809 (1932).

К РАСПРЕДЕЛЕНИЮ МАКСВЕЛЛА

Интеграл

$$J_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi \quad (1)$$

имеет значение:

$$J_0 = \sqrt{\pi} \quad (1')$$

(здесь $J_0^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(\xi^2 + \eta^2)} d\xi d\eta = 2\pi \int_0^{\infty} r e^{-r^2} dr = \pi$).

Следовательно,

$$\int_0^{\infty} e^{-\beta \xi^2} d\xi = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \xi^2} d\xi = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}. \quad (2)$$

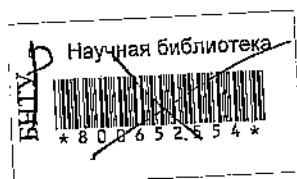
Дифференцируя тождество по β , получим:

$$\int_0^{\infty} e^{-\beta \xi^2} \xi^2 d\xi = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\beta^3}}. \quad (3)$$

Дифференцируя по β еще раз, получим:

$$\int_0^{\infty} e^{-\beta \xi^2} \xi^4 d\xi = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\beta^5}}, \quad (4)$$

чем доказаны уравнения (7), (13) гл. I § 3.



ФОРМУЛА СТИРЛИНГА

Так как функция $\ln x$ возрастает монотонно, получаются неравенства:

$$\sum_{k=1}^N \ln k < \int_0^N \ln x \, dx < \sum_{k=1}^N \ln (k+1),$$

так что и

$$\int_0^{N-1} \ln x \, dx < \sum_{k=1}^N \ln k < \int_0^N \ln x \, dx,$$

что равносильно:

$$(N-1) [\ln (N-1) - 1] < \ln N! < N [\ln N - 1]. \quad (1)$$

Относительная разница между верхней и нижней оценкой уменьшается в месте с N , так что для больших N асимптотически

$$\ln N! = N \ln N - N. \quad (2)$$

Предисловие . . .

Глава I. Классическая

- § 1. Формула Берну
- § 2. Упругие соударения
- § 3. Распределение Максвелла
- § 4. Теорема Н. Вольцмана

Глава II. Квантовая статистика эри.

- § 1. Дискретные квантовые состояния
- § 2. Равновероятность простых состояний
- § 3. Первая аналогия с термодинамикой
вариантность фазового объема
- § 4. Слияние подсистем в одну систему
- § 5. Каноническое распределение
- § 6. Статистика Больцмана и каноническое распределение 38
- § 7. Кинетический вывод канонического распределения 42
- § 8. Энтропия 44
- § 9. Применение к идеальному газу 47
- § 10. Закон равнораспределения 51
- § 11. Удаление теплоемкости газов 54
- § 12. Закон Планка 57
- § 13. Соотношения Эйнштейна для взаимодействия с излучением 62
- § 14. Термодинамика кристаллической решетки 65
- § 15. Флуктуация 69

Глава III. Теория вырождения газов 71

- § 1. Задача многих тел с эквивалентными частицами 71
- § 2. Эквивалентные частицы, как термодинамическая система 74
- § 3. Вторичное квантование 76
- § 4. Вторичное квантование (продолжение) 79
- § 5. Частота процессов в вырожденном газе 82
- § 6. Классическая теория как граничный случай. Химические постоянные 84
- § 7. Очень низкие температуры. Тепловой закон Нернста 86

Приложение I. К распределению Максвелла 89

Приложение II. Формула Стирлинга 89

71429186

RLST



0000000645562

1935

Я
X

риалов; машино-
кция, расчет, ис-
сталлов, инструмен-
то).

дургия чугуна, стали; ферро-
ное дело, прокатка и волочение).

те в. горф, руда; проходка шахт; эксплуатация место-
рождений; механизация горных работ; обогащение).

Строительное дело

(Стройматериалы, конструкции, основания и фундаменты, строительная механика, санитарная техника, водоснабжение).

Кокс и химия

(Неорганическая, органическая, коллоидная, аналитическая химия; основная химическая промышленность; коксохимическая промышленность).

Транспорт

(Железнодорожный и безрельсовый транспорт—эксплуатация, ремонт, постройка дорог).

Связь

(Телеграф, телефон—эксплуатация, ремонт; линейные сооружения; радиотехника).

**ЗАКАЗЫ НАПРАВЛЯТЬ В МЕСТНЫЕ ОТДЕЛЕНИЯ
КНИГОСБЫТА ОНТИ**

29680