сической статистике, то вместо данного уровня энергии ε_k нужно рассматривать состояния с энергией, лежащей между ε и $\varepsilon+\delta\varepsilon$. При этом вместо числа частиц в данном квантовом состоянии n_k нужно выражение для среднего числа частиц с энергией между ε и $\varepsilon+\delta\varepsilon$, которое мы обозначим через dn. Очевидно,

$$dn = \bar{n}\frac{d\gamma}{h^3} = e^{\frac{\mu-\varepsilon}{kT}}\frac{d\gamma}{h^3}, \tag{71,7}$$

где $d\gamma$ — объем фазового пространства, отвечающий энергии между ε и $\varepsilon+\delta\varepsilon$ и $d\gamma/h^3$ — число состояний с этой энергией. Формула (71,7) совпадает с распределением Максвелла в той форме, которая была ему придана в формуле (60,10).

В следующих параграфах мы воспользуемся статистическим распределением (71,2) для получения квантовых законов распределения молекул в идеальном газе.

В заключение заметим, что описанный здесь метод вывода распределения Максвелла — Больцмана часто называется методом ячеек в фазовом пространстве.

§ 72. Квантовые распределения для идеального газа

Как мы только что подчеркнули, из принципа тождественности частиц следует, что нельзя различать между собой отдельные микроскопические частицы — электроны, фотоны, протоны и другие элементарные частицы, а также атомы и молекулы [1]).

Последовательно проводя точку зрения тождественности частиц, следует отказаться от нумерации частиц. При этом нельзя больше говорить «о двух состояниях, отличающихся перестановкой двух частиц» или «об $n!$ совпадающих состояниях, отличающихся перестановкой n частиц». Мы должны говорить о «состоянии с энергией ε_k, в котором находятся соответственно две частицы или n_k частиц».

Вместо того чтобы указывать состояние всего газа, задав номера частиц, находящихся в различных энергетических состояниях, следует указать число частиц в этих состояниях, т. е. указать, что имеется

n_1 частиц в состоянии с энергией ε_1,
n_2 частиц в состоянии с энергией ε_2.

[1]) В последнем случае тождественны между собой действительно одинаковые атомы или молекулы, которые ведут себя идентично во всех возможных силовых полях. Поэтому атомы или молекулы, отличающиеся по какому-либо признаку, например, содержащие ядра разных изотопов или находящиеся в разных вращательных состояниях, нужно считать частицами совершенно разного сорта.

Таким образом, описание состояния газа оказывается менее детальным, чем в классической статистике.

Поскольку нельзя говорить о перестановке частиц внутри данного состояния, теряет смысл деление на $n!$ Каждое состояние, независимо от числа частиц, в нем находящихся, имеет равный статистический вес, а именно вес, равный единице.

Изменение методики подсчета состояний приводит к существенному изменению вида статистического распределения. Для получения последнего мы воспользуемся методом предыдущего параграфа. Среднее число частиц в состоянии с энергией ε_k дается формулой

$$\bar{n}_k = kT \frac{\partial}{\partial\mu} \ln \sum_{n_k} \left(e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{kT}}\right)^{n_k} \Omega(n_k). \tag{72,1}$$

Теперь, однако, в (72,1) нужно подставить иное значение $\Omega(n_k)$. Поскольку состояние системы, содержащее любое число частиц $0 \ll n_k < \infty$, является невырожденным, и необходимость в делении на $n_k!$ отпадает, для числа состояний системы, содержащей n_k частиц, вместо (71,3) имеем

$$\Omega(n_k) = 1. \tag{72,2}$$

При этом мы вновь считали $\Delta\gamma = h^3$. Подставляя это значение $\Omega(n_k)$ в (72,1), находим

$$\bar{n}_k = kT \frac{\partial}{\partial\mu} \ln \sum_{n_k} \left(e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{kT}}\right)^{n_k}. \tag{72,3}$$

Суммирование ведется по числу частиц в состоянии с энергией ε_k. При выполнении суммирования нужно различать два вида частиц, о которых речь шла в § 1: частицы, не подчиняющиеся принципу запрета, и частицы, подчиняющиеся принципу запрета.

В первом случае на число частиц, находящихся в индивидуальном состоянии, не накладывается никаких ограничений. Число их может принимать все целые значения между нулем и полным числом частиц в системе. Таким образом,

$$\bar{n}_k = kT \frac{\partial}{\partial\mu} \ln \sum_{n_k=0}^{N} \left(e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{kT}}\right)^{n_k}. \tag{72,4}$$

Заменяя верхний предел суммы на бесконечный, получаем

$$\bar{n}_k = kT \frac{\partial}{\partial\mu} \ln \sum_{n_k=0}^{\infty} \left(e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{kT}}\right)^{n_k}. \tag{72,5}$$

Если имеет место неравенство

$$e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{kT}} < 1, \tag{72,6}$$

то сумма в (72,5) представляет бесконечно убывающую геометрическую прогрессию и может быть без труда вычислена. Именно,

$$\sum_{n_k=0}^{\infty} \left(e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{kT}}\right)^{n_k} = \frac{1}{1-e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{kT}}},$$

откуда

$$\bar{n}_k = kT \frac{\partial}{\partial\mu} \ln \frac{1}{1-e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{kT}}} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k-\mu}{kT}}-1}. \tag{72,7}$$

Формула (72,7) дает среднее число частиц идеального газа, находящихся в состоянии с энергией ε_k, если частицы не подчиняются принципу запрета. К этому классу частиц относятся атомы, имеющие спин, равный нулю, молекулы насыщенных соединений также со спином, равным нулю, и кроме того, как будет показано ниже, световые кванты. Распределение (72,7) носит название распределения Бозе — Эйнштейна.

Заметим, что, поскольку сходимость суммы (72,5) должна иметь место всегда и при любых значениях энергии, в частности, при $\varepsilon_k=0$, наряду с неравенством (72,6) должно также иметь место неравенство

$$e^{\frac{\mu}{kT}} < 1. \tag{72,8}$$

Неравенство (72,8) показывает, что у частиц, подчиняющихся распределению Бозе — Эйнштейна, парциальный потенциал должен быть существенно отрицательной величиной:

$$\mu < 0. \tag{72,9}$$

Напомним, что в распределении Больцмана μ также существенно отрицательная величина, но всегда весьма большая по абсолютному значению (ср. § 60).

В случае частиц, подчиняющихся принципу запрета, число частиц n_k, могущих одновременно находиться в индивидуальном квантовом состоянии, не может превышать единицы. Следовательно, возможные значения n_k ограничены двумя: $n_k=0$ и

$n_k=1$. Заменяя верхний предел суммирования в формуле (72,1) на единицу, имеем

$$\bar{n}_k = kT\frac{\partial}{\partial\mu}\ln\sum_{n_k=0}^{1}\left(e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{kT}}\right)^{n_k} = kT\frac{\partial}{\partial\mu}\ln\left(1+e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{kT}}\right) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k-\mu}{kT}}+1}. \quad (72,10)$$

Распределение (72,10) представляет распределение по состояниям частиц идеального газа в случае, когда частицы подчиняются принципу запрета. Распределение (72,10) получило название распределения Ферми — Дирака.

Во всех случаях, встречающихся на практике, расстояния между уровнями энергии поступательного движения столь малы по сравнению с тепловой энергией kT, что энергетический спектр можно считать непрерывным. Тогда вместо среднего числа частиц на k-м энергетическом уровне нужно ввести среднее число частиц dn с энергией, лежащей между ε и $\varepsilon+\delta\varepsilon$. Очевидно, $dn=\bar{n}\frac{d\gamma}{h^3}$, где $d\gamma/h^3$ — число состояний, отвечающее энергии в интервале ε, $\varepsilon+\delta\varepsilon$. Подставляя среднее значение числа частиц, находящихся в одном состоянии, из (72,7) и (72,10), находим

$$dn = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}\pm 1}\,\frac{d\gamma}{h^3}, \quad (72,11)$$

где знак плюс относится к распределению Ферми, а знак минус — к распределению Бозе. Входящие в распределения Бозе и Ферми парциальные потенциалы определяются из условия нормирования

$$\int dn = N, \quad (72,12)$$

выражающего постоянство числа частиц, находящихся в данном объеме.

Сравнивая вывод распределений Бозе и Ферми с выводом распределения Максвелла — Больцмана, мы видим прежде всего, что оба эти распределения представляют конкретизацию распределения Гиббса для случая идеального газа, частицы которого подчиняются законам квантовой механики. Имеется глубокое различие в законах статистического распределения у частиц, подчиняющихся законам классической и квантовой механики. Это различие связано не с каким-либо изменением статистических законов и даже не с учетом дискретного характера энергетического спектра, но с коренным изменением метода вычисления статистического веса состояний. Различие в методах подсчета статистических весов в классической статистике и в обеих квантовых статистиках связано с принципом тождественности частиц и обусловлено глубоким различием между поведением классических механических систем и поведением атомных частиц.

Различие в статистических весах в статистиках Бозе и Ферми обусловлено исключительно различием в законах квантовой механики, которым подчиняются частицы с целым и полуцелым спином. В этом смысле часто применяющаяся терминология «классическая статистика» Максвелла — Больцмана или «квантовые статистики» Ферми — Дирака и Бозе — Эйнштейна должна быть признана крайне неудачной. В действительности речь идет не о различных видах статистики, а о различных законах квантовой механики, которым подчиняются соответствующие частицы, о двух видах квантовой механики: для частиц с целым и с полуцелым спином. Статистические законы во всех случаях остаются совершенно неизменными. Если частицы подчиняются законам квантовой механики, предусматривающим частицы с целым спином, применение законов статистики приводит к распределению Бозе — Эйнштейна для частиц идеального газа. Если же частицы подчиняются законам квантовой механики, предусматривающим частицы с полуцелым спином, та же самая статистика приводит к распределению Ферми — Дирака. Наконец, если частицы подчиняются законам классической механики, для системы частиц получается распределение Максвелла — Больцмана.

Естественно возникает следующий вопрос. Опыт показывает, что движение атомных частиц описывается законами квантовой механики. Поэтому поведение любого идеального газа, состоящего из атомных частиц, должно описываться одним из квантовых распределений (72,7) или (72,10). Не является ли поэтому распределение Максвелла — Больцмана просто ошибочным, не относящимся к реально существующим газам? Отрицательный ответ может быть дан даже без анализа распределений (72,7) и (72,10), на основании общих соображений. Законы квантовой механики являются законами движения частиц, включающими законы классической механики как первое приближение. При известных условиях законы классической механики являются достаточно хорошим приближением; в пределах этого приближения можно считать, что движение частиц подчиняется законам классической механики. Следовательно, должны существовать и такие условия, когда распределение Максвелла — Больцмана с достаточной степенью точности отражает фактическое поведение идеальных газов. Газы, подчиняющиеся классической статистике, мы будем называть невырожденными. Наоборот, идеальные газы, в поведении которых существенно сказываются квантовые законы, объединяются общим названием вырожденных газов.

Нашей первоочередной задачей является обсуждение вопроса о том, в каких условиях газ является вырожденным, а в каких — невырожденным, или, иначе говоря, когда можно считать применимой классическую статистику, а когда необходимо учитывать законы квантовой статистики. При решении этого вопроса мы будем исходить из того, что правильными, более точными законами являются распределения Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака. Поэтому законом Максвелла — Больцмана можно пользоваться только тогда, когда различие между ним и квантовыми распределениями (72,7) и (72,10) становится достаточно малым.

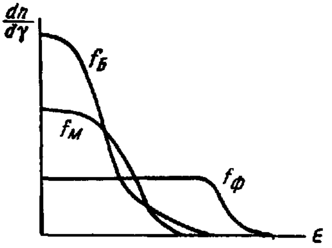

Рис. 74.

Сравнивая распределения (72,7), (72,10) и (71,6), видим, что они имеют в общем случае существенно различный характер (рис. 71). Однако это различие исчезает, если выполняется неравенство

$$e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \gg 1. \qquad (72,13)$$

Все три распределения имеют одинаковый функциональный вид при выполнении неравенства (72,13). Несовпадение кривых на рис. 74 при больших ε связано с тем, что этим кривым отвечают разные μ. В этом случае единицей в знаменателе в (72,7) и (72,10) можно пренебречь и распределения Бозе и Ферми автоматически превращаются в распределение Максвелла — Больцмана. Таким образом, неравенство (72,13) служит условием применимости классической статистики.

Для выполнения неравенства (72,13) при энергиях $\varepsilon \approx kT$ (при $\varepsilon > kT$ экспонента быстро возрастает), нужно, чтобы $e^{-\frac{\mu}{kT}} \gg 1$. Предположим, что последнее неравенство выполнено, так что при всех энергиях

$$\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \pm 1} \approx e^{\frac{\mu-\varepsilon}{kT}}.$$

Тогда из условия нормирования (72,12) находим

$$N = \int e^{\frac{\mu-\varepsilon}{kT}} \frac{dp_x\, dp_y\, dp_z\, dV}{h^3} = \frac{2\pi (2m)^{3/2} V}{h^3} e^{\frac{\mu}{kT}} \int\limits_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon =$$

$$= V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} e^{\frac{\mu}{kT}},$$

откуда

$$e^{-\frac{\mu}{kT}} = \frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}. \qquad (72,14)$$

Таким образом, критерием законности применения классической статистики является выполнение неравенства

$$e^{-\frac{\mu}{kT}} = \frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \gg 1. \qquad (72,15)$$

При выполнении обратного неравенства наступает вырождение и пользоваться распределением Максвелла — Больцмана нельзя.

Мы видим, что критерий (72,15) содержит несколько параметров. Прежде всего в него входит масса частиц m — чем больше масса, тем больше левая часть неравенства. Далее, в неравенство (72,15) входит плотность газа и его температура T. Как и следовало ожидать, неравенство (72,15) выполнено при высоких температурах и нарушается при низких температурах, так что при низких температурах должны сказываться квантовые эффекты. Выполнению неравенства (72,15) способствует также малая плотность газа.

В обратном предельном случае, когда

$$\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \ll 1, \qquad (72,16)$$

наступает вырождение газов. Таким образом, вырождение может быть обусловлено следующими причинами:

1) малая масса частиц,

2) большая плотность газа,

3) низкая температура.

Чтобы составить себе представление о порядке величин, рассмотрим два численных примера.

Пусть у нас имеется газ электронов. Масса электрона $m = 9{,}1 \cdot 10^{-28}$ *г*. Предположим, что плотность электронного газа такова, что в 1 *см*^{3} содержится $6 \cdot 10^{22}$ частиц; тогда оказывается, что условие вырождения выполнено вплоть до температур порядка 2000—3000° К.

Уже в случае атомного водорода, легчайшего из газов, вырождение может наступать только при очень низких температурах и высоких плотностях, так как масса молекулы водорода в 3700 раз больше массы электрона. Эти температуры и плотности лежат значительно ниже температур и плотностей, при которых становится существенным взаимодействие между атомами, приводящее газ к конденсации.

Таким образом, только в случае электронного газа большой плотности вырождение может иметь место при сравнительно высоких температурах.

Другим случаем квантового (вырожденного) газа является случай фотонного газа, свойства которого будут обсуждаться в § 76.

Мы не останавливаемся здесь более подробно на свойствах распределения Бозе и Ферми, поскольку целесообразнее обсудить их на реальных физических системах (электронный и фотонный газы).

Для всех обычных газов отличие квантовой статистики от классической при не особенно больших значениях температур и плотности оказывается ничтожно малым. Оба квантовых распределения, Бозе и Ферми, с большой степенью точности можно заменить распределением Максвелла. Отсутствие какого-либо различия между статистикой Бозе и Ферми станет понятным, если учесть, что среднее число частиц $\bar{n}_k$ в отдельном квантовом состоянии по порядку величины оценивается следующими соотношениями:

$$\bar{n}_k \approx e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{kT}} \approx e^{\frac{\mu}{kT}} \ll 1.$$

В невырожденном газе при высокой температуре и малой плотности газа плотность заполнения состояний очень мала. В каждом состоянии в среднем находится гораздо меньше одной частицы, поэтому не играет роли, могут ли в одно состояние попасть две и более частиц или нет, все равно они практически никогда не попадают в него даже попарно.

Несмотря на то, что к атомным газам всегда можно применять классическую статистику (точнее, квазиклассическую статистику, поскольку учет дискретных уровней энергии и введение множителя $1/N!$ являются неизбежными), только создание квантовой статистики позволило решить целый ряд важнейших физических вопросов. Некоторые из них будут изложены в последующих параграфах.

§ 73. Излучение черного тела

Статистическая теория излучения сыграла огромную роль в создании квантовой теории. Классическая электромагнитная теория света, объяснявшая широкий круг явлений, связанных с распространением света, и получившая всеобщее признание в конце XIX века, в начале XX века столкнулась с непреодолимыми трудностями в связи с вопросом об излучении света, и в частности, с вопросом о тепловом излучении. Под тепловым излучением мы понимаем всю совокупность излучения, испускаемого нагретым телом.

Как известно, характер излучения света, и в частности, его интенсивность, а также зависимость интенсивности от частоты