

---

## ГЛАВА 7

# Проблема $n$ частиц

Итак, начиная с этого момента мы можем (рассматривая гиббсовский ансамбль,  $N \rightarrow \infty$ ) не проводить различия между методом наиболее вероятных значений и методом средних значений, ибо они привели к совершенно одинаковому результату. Более того, поскольку результат, будучи найден, может быть применен самым общим образом к любой системе, можно вообще не прибегать ни к одному из этих методов! Оглядываясь назад, мы убеждаемся в том, что можно было бы вовсе откинуть первый метод, который, так сказать, узаконивается лишь вторым методом. Единственной причиной, по которой я не отбросил первый метод, является то, что математическая его сторона, заключающаяся в сущности в двух-трех строках, несравненно более доступна обозрению; это обстоятельство играет немаловажную роль в области, представляющей столь большие трудности для понимания. Однако, несмотря на только что данное мной обещание не возвращаться к этим двум методам, все же математическая идея Дарвина–Фаулера, справляющаяся с трудностью, вносимой добавочным условием, путем образования вычета, является столь изумительной находкой, что мы воспользуемся ею вновь, на этот раз для того, чтобы оценить статистическую сумму в тех случаях, когда другие методы не позволяют преодолеть возникающие трудности. Тем не менее, я прошу читателя не смешивать эти две вещи; с общим доказательством мы уже покончили. Когда мы будем пользоваться в дальнейшем интегрированием в комплексной плоскости, то будем делать это не для того, чтобы привести пример применения общего метода, а лишь для того, чтобы воспользоваться сходным математическим приемом для оценки некоторых статистических сумм. Это обстоятельство необходимо подчеркнуть, ибо когда, после изложения общего метода, начинают многократно пользоваться тем же математическим приемом, разбирая частные примеры, то почти всегда создается впечатление, что дело идет о приложении общего метода к частному случаю!

Перейдем теперь к проблеме  $n$  частиц (простейший случай — идеальный газ).

Согласно современным воззрениям, газ не может рассматриваться как состоящий из  $n$  тождественных, слабо взаимодействующих систем, поскольку энергетические уровни газа не являются суммами энергетических уровней  $n$  его составляющих, взятых во всех комбинациях. Численно они, разумеется, равны им<sup>1</sup>. Однако любые два уровня в газе, отличающиеся только тем, что два (или более) из  $n$  тождественных атомов или молекул поменялись местами, должны рассматриваться как один и тот же уровень газа. Краткое размышление подскажет, что это приводит к совершенно отличной статистической сумме газа как целого.

Лежащая в основе этого физическая идея заключается в том, что частицы суть кванты энергии, лишенные индивидуальности; первым «квантовым физиком» был не Макс Планк, а Демокрит из Абдеры! Отложим несколько обсуждение физического смысла этой совершенно новой точки зрения и тех экспериментальных фактов, которые вынудили нас принять ее. Займемся сначала построением с помощью нашей общей теории новой термодинамики системы  $n$  частиц. Если обозначить через

$$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots,$$

уровни одной частицы, то определенный уровень (а не класс уровней!)  $\varepsilon_l$ , системы  $n$  частиц (мы будем называть ее, для краткости, газом) задается числами

$$n_1, n_2, n_3, \dots, n_s, \dots$$

частиц, находящихся, соответственно, на уровнях  $\alpha_1, \alpha_2, \dots$ , и этот уровень  $\varepsilon_l$ , равен

$$\varepsilon_l = n_1 \alpha_1 + n_2 \alpha_2 + \dots + n_s \alpha_s + \dots = \sum n_s \alpha_s.$$

(Не следует путать эту схему со схемой, приведенной ранее для величин  $\alpha_l$  и  $\varepsilon_l$ , — между ними существует лишь формальное сходство.)

Следовательно, статистическая сумма равна ( $\mu = \frac{1}{kT}$ ):

$$Z = \sum_{\{n_s\}} e^{-\mu \sum n_s \alpha_s}. \quad (7.1)$$

---

<sup>1</sup>В случае отсутствия взаимодействия между частицами. Мы рассматриваем здесь только этот случай.

Знак  $\sum_{\{n_s\}}$  означает, что суммирование ведется по всем допустимым совокупностям чисел  $n_s$ . Это выражение охватывает ряд различных физических случаев: теорию обычных бозе-эйнштейновских газов и тем самым теорию так называемой химической постоянной, а также теорию ферми-дираковского газа, важнейшим приложением которой является электронная теория металлов. Вычислим величину  $Z$  для всех этих случаев. Из  $\log Z$  получим искомую термодинамику. Другой интересующей нас величиной является среднее значение  $n_s$ . Заметим для дальнейшего, что оно всегда равно

$$\bar{n}_s = -\frac{1}{\mu} \frac{\partial \log Z}{\partial \alpha_s}, \quad (7.2)$$

в чем можно убедиться с первого взгляда. Следует, однако, иметь в виду, что если система конечна, то флуктуациями этих  $n_s$  пренебрегать полностью нельзя. Этот случай совершенно отличен от случая флуктуации величин  $a_l$  в виртуальном ансамбле.

При вычислении  $Z$  возможны следующие различные случаи:

- 1)  $n_s$  могут принимать следующие значения:
  - a)  $n_s = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$  (газ Бозе-Эйнштейна),
  - b)  $n_s = 0, 1$  (газ Ферми-Дирака, запрет Паули).
- 2) Условие постоянства общего числа частиц

$$\sum_s n_s = n \quad (7.3)$$

может выполняться или не выполняться. Известен, впрочем, лишь один случай, когда это условие не выполняется, — это случаи Бозе-Эйнштейна, т. е. случай излучения абсолютно черного тела (фотоны). Разумеется, этот случай наиболее прост.

Положим

$$z_s = e^{-\mu \alpha_s}, \quad (7.4)$$

что справедливо для всякого случая. Тогда

$$Z = \sum_{\{n_s\}} z_1^{n_1} z_2^{n_2} \dots z_s^{n_s} \dots \quad (7.5)$$

должно суммироваться по всем допустимым совокупностям чисел  $n_s$ .

Принимая во внимание сначала лишь ограничения случая 1, а) или, соответственно, случая 1, б), легко получим

$$1) \quad a) \quad Z = \prod_s \frac{1}{1 - z_s} \quad (\text{Бозе-Эйнштейн}),$$

$$b) \quad Z = \prod_s (1 + z_s) \quad (\text{Ферми-Дирак}).$$

Удобно объединить эти формулы следующим образом:

$$Z = \prod_s (1 \mp z_s)^{\mp 1}. \quad (7.6)$$

В этой формуле следует брать либо оба верхних знака, либо оба нижних; верхний знак относится к случаю Бозе-Эйнштейна.

До сих пор мы не обращали внимания на (7.3). Как я уже указывал, это допустимо только в одном частном случае (тепловое излучение; верхний знак). Можно было бы рассмотреть в первую очередь этот простейший случай. Это кажется заманчивым, однако изложение при этом удлинилось бы.

Если наложить условие (7.3), то результат (7.6) оказывается еще не окончательным, так как исходное выражение (7.5) показывает, что мы должны выбрать из (7.6) только однородные члены с показателем однородности  $n$  во всех  $z_s$ . Это осуществляется удобнее всего методом теории вычетов. Положим

$$f(\zeta) = \prod_s (1 \mp \zeta z_s)^{\mp 1}. \quad (7.7)$$

Тогда точное значение  $Z$  выражается совершенно строго следующим интегралом:

$$Z = \frac{1}{2\pi i} \oint \zeta^{-n-1} f(\zeta) d\zeta, \quad (7.8)$$

где контур интегрирования расположен вокруг начала координат в комплексной плоскости  $\zeta$  и проведен так, что внутрь него попадает лишь одна сингулярность подынтегрального выражения в точке  $\zeta = 0$ .

Не представляет особого труда показать, что в обоих случаях подынтегральное выражение имеет при  $\zeta = 0$  большое положительное значение, а его логарифмическая производная — большое отрицательное значение, которое по мере продвижения вдоль действительной положительной оси непрерывно возрастает, становясь, в конце концов,

положительным. Следовательно, подынтегральная функция имеет на этом пути один и только один минимум, что позволяет попытаться применить метод наиболее крутого спуска.

Полагая на действительной положительной оси

$$\zeta^{-n-1} f(\zeta) = e^{g(\zeta)}, \quad (7.9)$$

получаем следующие два выражения:

$$g'(\zeta) = -\frac{n+1}{\zeta} + \frac{f'(\zeta)}{f(\zeta)} = 0, \quad (7.10)$$

$$g''(\zeta) = \frac{n+1}{\zeta^2} + \frac{f''(\zeta)}{f(\zeta)} - \frac{f'(\zeta)^2}{f(\zeta)^2}, \quad (7.11)$$

первое из которых определяет действительный положительный корень  $\zeta$ , (мы опускаем индекс 0), а второе дает величину  $g''(\zeta)$  в этой точке. Тогда мы имеем

$$Z = \zeta^{-n-1} f(\zeta) \frac{1}{\sqrt{\{2\pi g''(\zeta)\}}}, \quad (7.12)$$

$$\log Z = -(n+1) \log \zeta + \log f(\zeta) - \frac{1}{2} \log(2\pi g''(\zeta)). \quad (7.13)$$

Остается доказать, что  $g''(\zeta)$  весьма велико также и в этом случае.

Хотя в настоящем случае строгий переход к пределу  $n \rightarrow \infty$  осуществить нельзя, мы можем совершить его виртуально. Заменяем прежде всего в (7.10)  $n+1$  на  $n$  и получим с помощью (7.7) и (7.9),

$$n = \sum \frac{1}{\frac{1}{\zeta} e^{\mu\alpha_s} \mp 1} \quad \left( \mu = \frac{1}{kT} \right). \quad (7.14)$$

В дальнейшем мы заменим эту сумму интегралом, который окажется пропорциональным объему  $V$  вследствие того, что для достаточно больших  $n$  число уровней  $\alpha_s$ , расположенных между какими-либо близкими значениями энергии, пропорционально  $V$ . Следовательно, характеристический корень  $\zeta$  зависит только от объемной плотности частиц  $\frac{n}{V}$ . Это не является строго справедливым для конечного  $n$ , но мы претендуем лишь на то, чтобы исследовать предельный характер поведения

достаточно больших «газовых тел». Если  $\zeta$  фиксировано указанным образом, то (7.11) показывает, что  $g''(\zeta)$  действительно сколь угодно велико при неограниченно большом  $n$ . Это оправдывает, следовательно, не только тот способ, каким были получены выражения (7.12) и (7.13), но также и отбрасывание последнего члена в (7.13), поскольку он имеет лишь порядок  $\log n$ ; таким образом

$$\log Z = -n \log \zeta + \log f(\zeta) = -n \log \zeta \mp \sum_s \log(1 \mp \zeta e^{-\mu \alpha_s}). \quad (7.15)$$

(Если бы мы отказались от виртуального перехода к пределу  $n \rightarrow \infty$ ), то это вовлекло бы нас в рассмотрение не интересующих нас в настоящий момент газовых тел, имеющих столь малую величину, что их термодинамическое поведение зависит от их размеров и формы. Экспериментатор назвал бы наблюдаемые при этом своеобразные явления «поверхностными».) Параметр  $\zeta$  в (7.15) определяется выражением (7.10), которое удобнее исследовать в форме (7.14). С другой стороны, убеждаемся, что мы поступили целесообразно с точки зрения экономии времени, не рассматривая отдельно случай, когда общее число частиц не задается заранее, а когда ему позволяют установиться самому по себе. В этом случае  $Z$  получалось прямо из (7.6) с помощью (7.4). Легко видеть, что этот случай формально охватывается только что полученной формулой для  $\log Z$ , а именно — (7.15), в которой достаточно положить  $\zeta = 1$  [вместо того, чтобы определить ее, как прежде, посредством (7.14)]. Это не делает, однако, полностью бесполезным последнее уравнение; оно дает нам число  $n$  наличных частиц, которое может изменяться.]

Частная производная от (7.15) по  $\zeta$  исчезает согласно (7.10). Следовательно [хотя  $\zeta$ , как показывает (7.10), зависит от  $\alpha_s$ ], из (7.2) имеем:

$$n_s = -\frac{1}{\mu} \frac{\partial \log Z}{\partial \alpha_s} = \frac{1}{\frac{1}{\zeta} e^{\mu \alpha_s} \mp 1}. \quad (7.16)$$

Это выражение раскрывает смысл уравнения (7.14).

Согласно последнему уравнению, средняя энергия нашего газового тела, очевидно, равна:

$$U = \sum_s \frac{\alpha_s}{\frac{1}{\zeta} e^{\mu \alpha_s} \mp 1}. \quad (7.17)$$

Читатель может сам убедиться в том, что этот результат может быть также получен из (7.15) с помощью общего соотношения:

$$U = T^2 \frac{\partial \Psi}{\partial T} = kT^2 \frac{\partial \log Z}{\partial T}. \quad (7.18)$$

Если не считать одного любопытного исключения (случай бозе-эйнштейновской конденсации, который мы подробно рассмотрим в дальнейшем), суммы в выражениях (7.14), (7.15) и (7.17) и им подобные могут быть заменены интегралами. При этом мы можем не беспокоиться о точных значениях уровней  $\alpha_s$ ; нас интересует лишь их плотность на единицу приращения энергии.

Ограничимся случаем, когда  $\alpha_s$  представляет собой лишь трансляционную энергию. (При низких температурах, когда «новая» статистика дает результаты, отличные от «старой», все газы становятся «одноатомными», так как колебания и молекулярные вращения полностью «замерзают», и их можно не учитывать.)

Число состояний (отдельной частицы), присущих «физически бесконечно-малому» элементу фазового пространства, равно

$$\frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3}.$$

Интегрируя первые три переменные по объему  $V$  и, кроме того, интегрируя по всем телесным углам ( $4\pi$ ) импульса, получим

$$\frac{4\pi V}{h^3} p^4 dp, \quad (7.19)$$

где  $p$  — абсолютное значение импульса. Если частицы обладают спином, это число должно быть, кроме того, помножено на небольшое целое число, 2 или 3, соответственно различным возможным направлениям спина [2 — для спина  $\frac{1}{2}$ , а при отсутствии массы покоя также и для спина 1 (фотон); 3 — для спина 1 при наличии массы покоя (мезон)].

Выражение (7.19) является распределением состояний отдельной частицы по оси импульсов  $p$ . Нам же для оценки наших сумм необходимо знать распределение по оси энергий  $\alpha$ . Общее соотношение между  $\alpha$  и  $p$  для свободной частицы, очевидно, имеет вид:

$$\alpha = c\sqrt{m^2 c^2 + p^2}. \quad (7.20)$$

Это выражение распространяется на все случаи. Наличие квадратного корня делает его, однако, неудобным. Это неудобство, впрочем, не является существенным, поскольку практически приходится иметь дело лишь с двумя предельными случаями:

1)  $m = 0$  (фотоны),

2)  $p \ll mc$  для всех занятых уровней. (Это имеет место для всех частиц, кроме фотонов, при практически встречающихся температурах.)

В первом случае имеем

$$\alpha = cp \quad (\text{фотоны}). \quad (7.21)$$

Во втором случае с превосходным приближением получим:

$$\alpha = mc^2 + \frac{p^2}{2m}. \quad (7.22)$$

Энергия покоя  $mc^2$  может быть опущена, поскольку она постоянна, а нулевая энергия нас не интересует.

Величина (7.19) может быть получена совершенно сходным образом из волновой механики. Согласно асимптотической формуле, данной Г. Вейлем, для любого волнового движения, происходящего в объеме  $V$ , определяемом любыми граничными условиями, число собственных колебаний с длиной волны  $> \lambda$  будет равно выражению:

$$\frac{4\pi}{3} \frac{V}{\lambda^3}. \quad (7.23)$$

Эта величина должна быть умножена на небольшое целое число, 1, 2 или 3, в зависимости от того, каковы тензорные свойства волн, определяемые различными возможными состояниями поляризации плоской волны. Термин «асимптотическая» означает, что формула становится точной в пределе  $\frac{V}{\lambda^3} \rightarrow \infty$ . С помощью данного де Бройлем универсального соотношения между импульсом и длиной волны

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

из (7.23) получаем

$$\frac{4\pi}{3} \frac{V}{h^3} p^3,$$

что дает для числа состояний между  $p$  и  $p + dp$  выражение (7.19).



Итак, мы можем рассматривать (7.19), во-первых, как выражение, дающее число квантовых состояний частицы, и, во-вторых, как выражение, дающее число волново-механических собственных колебаний внутри ящика. Эти два эквивалентных способа интересуют нас здесь по следующей причине: вторая из этих точек зрения позволяет нам трактовать « $n_s$  частиц, находящихся в состоянии  $\alpha_s$ » как собственное колебание (или осциллятор полого пространства, если пользоваться принятым термином) на своем  $n_s$ -м квантовом уровне. (Эта точка зрения соответствует так называемому вторичному квантованию или квантованию поля.)  $n_s$  становится квантовым числом, и наше утверждение о том, что система квантовых чисел

$$n_1, n_2, n_3, \dots, n_s,$$

определяет одно-единственное состояние газа, а не класс из

$$\frac{n!}{n_1! n_2! \dots n_s! \dots}$$

состояний, перестает казаться нововведением, укладываясь в обычные представления о квантовых состояниях и их статистическом весе (одинаковом для любых двух состояний).

Часто употребляемый термин «новая статистика» возник именно в связи с первой точкой зрения, основанной на представлении о частицах. Этому же соответствует и то обстоятельство, что идея новой статистики не возникла первоначально в связи с тепловым излучением, так как в этом случае волновая точка зрения была исторической, классической, — никто и не думал вначале о чем-либо ином. Волновая картина считалась (и исторически действительно была) классическим описанием явлений. Квантование волн выступило, таким образом, в роли «первичного» квантования, и никто и не помышлял о чем-либо вроде «вторичного» квантования.

Только после того, как идея фотонов стала достаточно обоснованной, Бозе (около 1924 г.) указал, что наряду со статистикой «осцилляторов полого пространства» можно говорить о статистике фотонов. Эта другая статистика и есть статистика Бозе. Вскоре после этого Эйнштейн сделал то же для частиц идеального газа. Поэтому я и указал, что можно также и в этом случае говорить об обычной статистике, примененной к волново-механическим собственным колебаниям, соответствующим движению частиц газа.

В связи с волновой точкой зрения в обоих случаях или, по крайней мере, во всех «случаях Бозе» возникает еще один интересный вопрос. Поскольку в случае Бозе мы, очевидно, встречаемся с простым осциллятором планковского типа, для которого  $n_s$  служит квантовым числом, мы вправе спросить, не следует ли нам выбрать для  $n_s$  не целые, а полуцелые значения

$$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots, n + \frac{1}{2}, \dots$$

Вопрос этот, по моему мнению, следует признать открытым. По аналогии с предыдущим было бы весьма желательно остановить выбор на полуцелых числах, так как нулевая энергия планковского осциллятора  $\frac{1}{2}h\nu$  не только вытекает из непосредственного исследования кристаллических решеток, но связана настолько тесно с соотношением неопределенностей Гейзенберга, что было бы крайне нежелательно расстаться с ней. С другой стороны, приняв ее безоговорочно, мы попадаем в затруднительное положение, в особенности при рассмотрении изменений объема (например, при рассмотрении адиабатического сжатия заданного объема черного излучения), так как в этом процессе приращения (бесконечной) нулевой энергии оказываются бесконечно большими! Поэтому мы не приписываем нулевой энергии значение  $\frac{1}{2}h\nu$  и продолжаем считать  $n_s$  целыми, начиная с нуля.

После этого отступления вернемся к нашей проблеме. Мы не будем рассматривать случай фотонов, он слишком хорошо известен, и читатель легко может познакомиться с ним сам. Поэтому мы воспользуемся выражением (7.22) [совместно с (7.19)], опуская в нем несущественную постоянную  $mc^2$ . Это дает  $\frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp$  состояний отдельной частицы с импульсом, лежащим между  $p$  и  $p + dp$ .  $\alpha = \frac{p^2}{2m}$  — кинетическая энергия отдельной частицы.

Используя эти выражения, превращаем суммы (7.14), (7.15) и (7.16) в интегралы; при этом сразу же вводим повсюду безразмерную переменную интегрирования

$$x = p\sqrt{\frac{\mu}{2m}} = \frac{p}{\sqrt{2mkT}},$$

так что интегралы сводятся к функции одного параметра  $\zeta$ . При этом

получаем

$$n = \frac{4\pi V}{h^3} (2mkT)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{\frac{1}{\zeta} e^{x^2} \mp 1}, \quad (7.24)$$

$$\Psi = k \log Z = -nk \log \zeta \mp \frac{4\pi V k}{h^3} (2mkT)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \log(1 \mp \zeta e^{-x^2}) x^2 dx, \quad (7.25)$$

$$u = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}} \int_0^{\infty} \frac{x^4 dx}{\frac{1}{\zeta} e^{x^2} \mp 1}. \quad (7.26)$$

Сразу же видно, что первое из этих уравнений (определяющее  $\zeta$  как функцию  $(\frac{V}{n})T^{\frac{3}{2}}$ ) выражает тот факт, что частная производная от  $\Psi$  по  $\zeta$  исчезает.

Заметим, что с помощью интегрирования по частям интеграла, содержащего логарифм, для  $\Psi$  может быть получено следующее выражение:

$$\Psi = k \log Z = -nk \log \zeta + \frac{8\pi V k}{3h^3} (2mkT)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{x^4 dx}{\frac{1}{\zeta} e^{x^2} \mp 1}. \quad (7.27)$$

Отсюда (используя замечание относительно  $\frac{\partial \Psi}{\partial \zeta} = 0$ ) легко доказать справедливость (7.26), если образовать

$$U = T^2 \frac{\partial \Psi}{\partial T}. \quad (7.28)$$

Столь же просто может быть вычислено и давление

$$p = T^2 \frac{\partial \Psi}{\partial V}. \quad (7.29)$$

Из (7.24) и (7.25) сразу видим, что  $\zeta$ , а следовательно, и  $\Psi$  являются лишь функциями от  $VT^{\frac{3}{2}}$  (при постоянном  $n$ ). Отсюда и из предыдущих двух уравнений без труда заключаем, что

$$pV = \frac{2}{3}U \quad (7.30)$$

имеет место в обоих случаях, а также, между прочим, и в классической теории идеального одноатомного газа (для теплового излучения  $pV = \frac{1}{3}U$ ; это означает, что  $p$  относительно очень велико, так как в случае теплового излучения  $U$  представляет собой полную энергию, а в случае газа — только кинетическую). Из (7.27) вытекает еще одно общее соотношение:

$$\Psi = -nk \log \zeta + \frac{pV}{T},$$

а так как это эквивалентно

$$S - \frac{U}{T},$$

то

$$nkT \log \zeta = U - TS + pV;$$

другими словами,  $nkT \log \zeta$  является термодинамическим потенциалом. (Еще один пример вспомогательной математической величины, приобретающей физический смысл! В то же самое время это подтверждает то обстоятельство, что наши рассуждения не являются простым приложением физического метода Дарвина и Фаулера, так как в последнем  $\log z$  был равен  $-\frac{1}{kT}$ .)