
ГЛАВА 8

Оценка формул. Предельные случаи

Чтобы определить истинное поведение вырожденного газа, необходимо дать численную оценку двум определенным интегралам при различных значениях ζ . Укажем общий план этой процедуры.

Прежде всего из (7.24),

$$1 = \frac{4\pi(2mk)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{V}{n} T^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{\frac{1}{\zeta} e^{x^2} \mp 1}, \quad (8.1)$$

получаем функциональную зависимость между

$$\frac{V}{n} T^{\frac{3}{2}} \quad \text{и} \quad \zeta. \quad (8.2)$$

Далее, из (7.26) и (7.30) получаем:

$$\frac{2}{3} \frac{U}{nkT} = \frac{pV}{nkT} = \frac{2}{3} \frac{4\pi(2mk)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{V}{n} T^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{x^4 dx}{\frac{1}{\zeta} e^{x^2} \mp 1}. \quad (8.3)$$

Выражение в правой части дает нам отклонение от обычных законов газов, ибо в случае последних оно равно единице. Действительно, если разделить почленно (8.3) на (8.1),

$$\frac{2}{3} \frac{U}{nkT} = \frac{pV}{nkT} = \frac{2}{3} \frac{\int_0^{\infty} \frac{x^4 dx}{\frac{1}{\zeta} e^{x^2} \mp 1}}{\int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{\frac{1}{\zeta} e^{x^2} \mp 1}}. \quad (8.4)$$

При очень малом ζ получаем для отношения двух интегралов:

$$\frac{\int_0^{\infty} e^{-x^2} x^4 dx}{\int_0^{\infty} e^{-x^2} x^2 dx} = \frac{3}{2} \quad (8.5)$$

Итак, при очень малом ζ приходим (в обоих случаях) к классическому поведению (ζ также носит название параметра вырождения). Оба интеграла при этом очень малы, а это, согласно (8.1), означает, что

$$\frac{V}{n} T^{\frac{3}{2}} \text{ очень велико.}$$

Это значит: высокие температуры, низкие плотности. Полученный результат способен в одно и то же время удовлетворить, разочаровать и удивить.

Удовлетворяет потому, что при высоких температурах и низких плотностях мы должны придти к классическому поведению (по крайней мере, в случае Бозе) для того, чтобы не вступить в противоречие со старыми, прочно установленными экспериментальными фактами.

Разочаровывает, ибо для получения заметных отклонений необходимы столь высокие плотности и столь низкие температуры, что вандер-ваальсовы поправки сливаются с возможными эффектами вырождения, причем перспективы возможности разделения обоих эффектов весьма сомнительны.

Удивительным является то, что «новая статистика», заменяющая единицей множитель

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

(который в «старой статистике» очень велик, и это ее характерная черта), приводит к тому же результату, что и старая (этого еще можно было, пожалуй, ожидать при $T \rightarrow 0$, когда множитель в старой теории приближается к единице).

Разрешение этого парадокса заключается в том, что этот множитель, если вычислять его, применяя классическую статистику к квантовым уровням отдельных частиц, равен не единице, а $n!$. В этом еще «нет беды», поскольку он постоянен (в чем заключается «беда» мы вскоре увидим). Другими словами, при высоких температурах и низких

плотностях квантовые ячейки столь многочисленны, что в среднем, даже в «наиболее населенных» областях, лишь $\frac{1}{10\,000}$ или $\frac{1}{100\,000}$ их числа оказывается занятой. Числа n_s равны либо нулю (большинство из них), либо единице, либо, в очень редких случаях, двум. В этом и заключается причина того, почему, независимо от того, исключается ли последняя возможность вовсе (Ферми–Дирак), или же ей приписывается значительный статистический вес (Бозе–Эйнштейн), ею все равно можно пренебречь. Вышеприведенное утверждение относительно чисел заполнения подкрепляется следующими рассуждениями. Напомним выражение для среднего числа заполнения n_s (7.16):

$$\bar{n}_s = \frac{1}{\frac{1}{\zeta} e^{\mu\alpha_s} \mp 1}. \quad (8.6)$$

Поскольку $e^{\mu\alpha_s} > 1$, то для $\zeta \ll 1$ мы можем опустить ∓ 1 и получить

$$\bar{n}_s = \zeta e^{-\mu\alpha_s} \leq \zeta,$$

откуда сразу можно видеть, что $\bar{n}_s \ll 1$ при $\zeta \ll 1$, что доказывает наше утверждение. Более того, поскольку в «действительно наиболее населенной» области, определяемой условием $\mu\alpha_s = \frac{\alpha_s}{kT} \approx 1$, экспонента имеет все еще порядок единицы (но не меньше), мы можем утверждать, что

$$\bar{n}_s \approx \zeta \quad (8.7)$$

дает правильный порядок величины также и во всей интересующей нас области. Проверим теперь, насколько эта величина мала в действительности. (Выше я утверждал, что она составляет около $\frac{1}{10\,000}$ или $\frac{1}{100\,000}$.)

Ответ на этот вопрос легко получить из (8.1):

$$1 = \frac{4\pi(2mk)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{V}{n} T^{\frac{3}{2}} \cdot \overbrace{\zeta \frac{\sqrt{\pi}}{4}}^{\text{Значение интеграла}}$$

или

$$\frac{1}{\zeta} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{n}. \quad (8.8)$$

Следует ожидать, что это число велико. Вычислим его при нормальных условиях (0°C и одна атмосфера) для гелия, наиболее легкого из одноатомных газов, взяв для удобства 1 моль:

$\log 2\pi = 0,79\ 818$ $\log m_{\text{H}} = 0,22\ 337 - 24$ $\log m_{\frac{\text{He}}{m_{\text{H}}}} = 0,60\ 206$ $\log k = 0,14\ 003 - 16$ $\log 273,16 = 2,43\ 642$	$\log h = 0,82\ 113 - 27$ $\log h^2 = 0,64\ 226 - 53$ $\log V = 4,35\ 054$ $\log n = 23,77\ 973$
$0,20\ 006 - 36$ $0,64\ 226 - 53$ $0,55\ 780 + 16$ $0,27\ 890 + 8$ $0,83\ 670 + 24$	$0,57\ 081 - 20$ $0,83\ 670 + 24$ $5,40\ 751$
	Число $255\ 570$

Примечание:

$$\left. \begin{aligned} m_{\text{H}} &= 1,6\ 725 \times 10^{-24} \\ \frac{m_{\text{He}}}{m_{\text{H}}} &= 3,9\ 716 \\ k &= 1,3\ 805 \times 10^{-16} \\ h &= 6,6\ 242 \times 10^{-27} \\ V &= 2,2\ 415 \times 10^4 \\ n &= 6,0\ 228 \times 10^{23} \end{aligned} \right\} \text{C. G. S.}^\circ\text{C}$$

Следовательно, при этих условиях,

$$\frac{1}{\zeta} = 255\ 570. \tag{8.9}$$

Заполнение будет оставаться крайне редким даже при сильном сжатии и значительно более низкой температуре [см. (8.7) и (8.8)]¹. В то же самое время, однако, можно подсчитать, что если бы сжатие до $\frac{1}{100}$ объема и охлаждение в 100 раз (т. е. до $2 \div 3^\circ\text{K}$) могли быть осуществлены без сжижения, то множитель равнялся бы $\frac{1}{100\ 000}$, и мы достигли бы области, в которой ζ перестает быть «очень малым». Таким образом, область заметного вырождения газа безусловно находится в пределах

¹Следует заметить, что относительная флуктуация этих небольших чисел заполнения $n_s \sim \zeta$ исключительно велика, а именно $\frac{1}{\sqrt{\zeta}} \sim 500$ или 50 000 %.

возможностей опыта, однако эти эффекты вырождения (как я уже сказал) неотделимы от ван-дер-ваальсовых поправок.

Постоянная энтропия. Уравнение (8.8) находит себе также прямое и важное практическое применение. Оно используется для вычисления так называемой постоянной энтропии или химической постоянной, или же, более конкретно, для получения формулы давления пара, рассматриваемого как идеальный газ. При этом тот факт, что уравнение дает правильный результат (тогда как классическая теория приводит к чистой бессмыслице), является прямым подтверждением новой точки зрения.

Вспомним, что мы получили:

$$nkT \log \zeta = \text{термодинамический потенциал} = U - TS + pV, \quad (8.10)$$

откуда энтропия

$$S = nk \log \left(\frac{1}{\zeta} \right) + \frac{U + pV}{T} = nk \log \frac{1}{\zeta} + \frac{5}{2} nk. \quad (8.11)$$

[Таким образом, оказывается, что в (8.9) мы виртуально вычислили энтропию; именно поэтому мы вычислили ее точно, вместо того, чтобы ограничиться простой ее оценкой.] Теперь же нас интересуют общие соотношения и, пользуясь (8.8), получаем

$$S = nk \log \left(\frac{V}{n} \right) + \frac{3}{2} nk \log T + nk \log \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} + \frac{5}{2} nk. \quad (8.12)$$

Прежде всего обращаем внимание на то, что это выражение зависит разумным образом от V и n ; при помножении n и V на некоторый множитель S возрастает во столько же раз. Это замечание может показаться тривиальным, однако (в этом как раз и заключается его главное значение) именно в этом пункте классическая точка зрения, как мы увидим, терпит фиаско.

Отметив разумный характер полученной зависимости, перейдем к рассмотрению одной граммолекулы; в этом случае $nk = R$ (газовая постоянная). Помножим аргумент первого логарифма на $\frac{1}{k}$ (внося соответствующую поправку в постоянную) и воспользуемся соотношением

$$\frac{V}{nk} = \frac{V}{R} = \frac{T}{p},$$

так как в этой связи (а именно, в случае насыщенного пара, к которому мы сейчас перейдем) более привычно говорить не об объеме, а о давлении. Тогда

$$S = -R \log p + \frac{5}{2} R \log T + R \log \frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}} k^{\frac{5}{2}}}{h^3} + \frac{5}{2} R.$$

Если измерять R в кал/град и приравнять полученную величину S теплу Λ_p , необходимому для испарения (эта величина берется из эксперимента)¹, разделенному на T :

$$S = \frac{\Lambda_p}{T}, \quad (8.13)$$

то получаем знаменитую формулу Саккур–Тетроде, справедливую для температур столь низких, что энтропией конденсированного состояния можно пренебречь. Переходим к области более высоких температур, где эта формула перестает быть справедливой, поскольку газ перестает вести себя как «одноатомный» в результате возникающих вращений и колебаний. Проследим теоретически или экспериментально ход теплоемкостей как газа, так и конденсированного состояния. Эти теплоемкости характеризуют все дальнейшие изменения соответствующих энтропий и теплот испарения. Все это относится к классической термодинамике, из которой хорошо известно, каким образом можно предсказать, исходя из давлений пара, любые химические равновесия, включающие газовую фазу. Существенным моментом явилось здесь нахождение значения постоянной для любого газа. Эта постоянная зависит только от массы частицы, что дает возможность предсказать эти равновесия из чисто тепловых или энергетических измерений (без необходимости опытного осуществления хотя бы одного равновесия).

Теплота испарения при заданной температуре должна быть, разумеется, взята из опыта, сводящегося, впрочем, лишь к измерению разности энергий, что не требует обязательного осуществления обратимого перехода. Эта разность энергий может быть получена при любой температуре и затем пересчитана на любую другую температуру с помощью данных, получаемых из тепловых измерений; она может быть получена каким угодно способом, в том числе, например, взрывом в бомбе калориметра; ее можно оценить даже теоретически из любых

¹ Индекс p указывает, что p остается постоянным в процессе испарения. Сообщаемое тепло включает также и ту часть, которая идет на работу $pV (= RT)$, совершаемую при испарении.

имеющихся в распоряжении данных о силах, удерживающих атомы в кристаллической решетке (рассматриваемого конденсированного тела).

Следует, однако, предостеречь от одной возможной ошибки. В самом деле, казалось бы, можно сказать так: «при тех низких температурах, о которых мы говорим, энергия твердой фазы практически равна нулю, и пар ведет себя как идеальный (невыврожденный) одноатомный газ, так что его энергия равна $\frac{3}{2}RT$ и теплота испарения равна, следовательно, $\frac{3}{2}RT + RT = \frac{5}{2}RT$ ».

Это было бы, однако, ошибкой, связанной с установившейся терминологией, что, впрочем, вряд ли порочит последнюю. Дело заключается в следующем. Говоря, что энергия конденсированной фазы равна нулю¹ или говоря, что энергия пара равна $\frac{3}{2}RT$, мы пользуемся различными нулевыми уровнями энергии. Мы не учитываем того, что частицы газа должны были высвободиться из сфер взаимного притяжения. Это та часть теплоты испарения, которая, разумеется, не может быть получена из какой-либо общей теории.

Крах классической теории. Парадокс Гиббса. Приведем вкратце соответствующие классические рассуждения, которые при поверхностном рассмотрении приводят, казалось бы, почти к тем же самым результатам. Для этого достаточно повторить рассуждения четвертой главы, относящиеся к свободной материальной точке. Там нашей целью являлось получение элементарных классических результатов для идеального газа; в качестве меры числа квантовых состояний мы брали сам фазовый объем и вовсе не оценивали аддитивную постоянную в $\log Z$. Вводя теперь множитель, получаем для статистической суммы отдельной материальной точки:

$$Z_{\text{омд}} = \frac{V}{h^3} (2mkT)^{\frac{3}{2}} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} d\xi d\eta d\zeta}_{(\sqrt{\pi})^3} = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}},$$

$$\Psi_{\text{омд}} = k \log Z_{\text{омд}} = k \log V + \frac{3k}{2} \log T + k \log \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (8.14)$$

¹Это, кстати говоря, уже само по себе не вполне точно, так как в кристалле имеются значительные колебания в нулевой точке.

Следовательно, для n материальных точек, образующих газ, мы получим (в согласии с установленными там несомненными принципами):

$$\Psi_{\text{газ}} = nk \log V + \frac{3nk}{2} \log T + nk \log \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (8.15)$$

Далее, совершенно общим образом, $\Psi = S - \frac{U}{T}$, а так как в нашем случае $U = \frac{3}{2}nkT$, то:

$$S_{\text{газ}} = nk \log V + \frac{3nk}{2} \log T + nk \log \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} + \frac{3}{2}nk. \quad (8.16)$$

Укажем сразу на одно, могущее возникнуть ложное возражение, связанное с тем, что при $T \rightarrow 0$ это выражение стремится к $-\infty$, а не к нулю. Это возражение столь же мало обосновано, как и в случае (8.12). Выражение (8.16) не претендует на справедливость при очень низких температурах, так как простой подсчет числа квантовых уровней при этом уже недостаточен. Напротив, мы убедились в том, что рассматриваемая «больцмановская» точка зрения точно так же, как и более новый взгляд, приводит к $S = 0$ при $T \rightarrow 0$, когда все частицы опускаются на свои низшие состояния. Действительно,

$$\frac{n!}{n_1! n_2! \dots n_s! \dots} \quad (8.17)$$

обращается в этом случае в единицу, а логарифм этой величины — в нуль.

Подлинным недостатком выражения (8.16), делающим его совершенно непригодным, несмотря на большое сходство с (8.12), является то, что оно дает неправильную зависимость от n и V . Постоянная не удваивается, когда n и V увеличиваются вдвое. В то же время она удваивается при удвоении одного лишь n . Пытаясь применить это выражение, как ранее, для получения формулы, определяющей давление пара, мы пришли бы к ошеломляющему результату: мы не только не получили бы правильного значения для давления пара — мы его не получили бы вовсе! Действительно, пусть теплота испарения, приходящаяся на одну частицу, равна λ и пусть (8.16) равно

$$\frac{n\lambda}{T};$$

тогда мы можем повсюду сократить n , в результате чего получится (при заданной температуре) не давление пара, а его объем, абсолютный объем пара, не зависящий от того, каково число n частиц, образующих пар. В заданный таким образом «правильный» объем может испариться любое количество жидкости или, наоборот, сконденсироваться из объема в жидкость любое количество пара, причем равновесие не будет нарушаться!

Производя сравнение выражений (8.12) и (8.16), устанавливаем, что лишний аддитивный член в последнем из них имеет вид:

$$nk \log n - nk = kn(\log n - 1) = k \log n! \quad (8.18)$$

Ясно, что это не что иное, как умноженный на k логарифм числа перестановок (8.17), получаемого при условии, что все n_s , равны либо 0, либо 1. Это показывает, что «новая статистика» не повторяет ошибки старой или, если угодно, исправляет эту ошибку, делая важный шаг, именно — отказываясь подсчитывать перестановки и полагая этот множитель всегда равным единице. (На стр. 56 мы упомянули, что $n!$ не портит уравнения состояния и т. д., и обещали указать, в чем именно заключаются вносимые им неудобства.)

Следует указать также и на некоторые другие интересные стороны рассматриваемого вопроса. Наличие излишнего члена (8.18) приводит к тому, что если, скажем, соединить две граммолекулы газа, не производя с ними никаких других операций, то энтропия возрастает не в два раза, а несколько более. Это добавочное увеличение, как легко убедиться, равно $2R \log 2$. Это обстоятельство очень интересно, ибо добавочное увеличение энтропии равно в точности увеличению энтропии при соединении двух граммолекул двух различных, химически не реагирующих газов, осуществляемом путем удаления разделяющей их перегородки. При этом с течением времени происходит диффузия, и, как известно, увеличение энтропии каждого из газов будет таково, как если бы каждый из газов удваивал

В. Гиббс впервые показал, что это приводит к парадоксу, состоящему в том, что такое возрастание энтропии не должно приниматься во внимание в том случае, когда обе граммолекулы являются граммолекулами одного и того же газа, хотя (согласно наивным газокинетическим взглядам) диффузия происходит также и в этом случае, впрочем, незаметным для нас образом, так как все частицы газов равноценны. Современная точка зрения находит разрешение этого парадокса в том, что

во втором случае реальная диффузия не имеет места, поскольку взаимозамена тождественных частиц не является реальным событием — в противном случае мы должны были бы учесть его статистически. Всегда считалось, что парадокс Гиббса таит в себе глубокий смысл, однако то, что он оказывается тесно связанным с чем-то чрезвычайно важным и совершенно новым, едва ли можно было предвидеть.

После железнодорожной катастрофы, пожара или другого подобного бедствия всегда принято задавать вопрос: как это могло случиться?

Как могло случиться, что, даже пользуясь неверной моделью газа, мы пришли к неаддитивному результату (8.16) для энтропии? Вспомним, что, развивая нашу теорию совершенно общим образом, мы приняли все меры предосторожности для того, чтобы логарифм статистической суммы и, следовательно, все термодинамические функции были строго аддитивными. Даже сама формула, приведшая нас к катастрофе, была выведена из $\log Z_{\text{отд}}$ простым умножением его на n . Как же она может не быть пропорциональной n ?

Взглянув на нее, видим, что она, конечно, пропорциональна n , однако при постоянном объеме! Что произойдет, если мы удвоим теперь также и объем? Мы непроизвольно изменяем дозволенные квантовые состояния отдельной частицы, ибо мы удваиваем их плотность вдоль всей шкалы энергий. Но в наших общих рассуждениях, с помощью которых мы доказали, что при соединении двух систем A и B (с квантовыми уровнями α_m и β_k) их термодинамические функции оказываются аддитивными, мы молчаливо предполагали, что сами α_m и β_k не изменяются при этом соединении и что поэтому совокупная система имеет квантовые уровни

$$\varepsilon_l = \alpha_m + \beta_k.$$

Это объясняет причину неудачи. Правда, в новой теории это своеобразное изменение уровней, относящихся к отдельной частице (при соединении двух объемов одного и того же газа) также имеет место. Однако здесь отдельные уровни являются лишь вспомогательными представлениями, удобным способом обозначения уровней газа. Что касается последних, то хотя требование того, чтобы уровни совокупной системы получались аддитивно из уровней составных частей во всевозможных комбинациях, выполняется и не строгим образом¹, но все же, очевидно

¹Все комбинации совокупности $n_1, n_2, \dots, n_s, \dots$ с совокупностью $n'_1, n'_2, \dots, n'_s, \dots$ являются, разумеется, уровнями совокупной системы. Кроме этих, однако, существуют и другие уровни, так как после соединения требование постоянства предъясняется не к отдельным суммам $\sum_s n_s$ и $\sum_s n'_s$, а лишь к сумме их сумм.

но, с достаточным приближением, чтобы объяснить аддитивность всех термодинамических функций.

Отступление. Аннигиляция вещества? В этом месте, пожалуй, будет наиболее своевременно поговорить об одном интересном аспекте соотношения (8.1), возникающем, когда мы опускаем условие $\sum_s n_s = \text{const}$ в случае частиц с неисчезающей массой покоя, что позволяет частицам, так сказать, возникать или аннигилироваться в результате столкновений, причем энергия $\pm mc^2$ либо заимствуется из кинетической энергии, либо идет на ее пополнение. В этом случае, разумеется, следует пользоваться выражением (7.22) в его полном виде:

$$\alpha = mc^2 + \frac{p^2}{2m}.$$

Легко видеть, что это дает добавочный множитель $e^{\frac{mc^2}{kT}}$ перед величиной $\frac{1}{\zeta}$ как в (8.1), так и в (8.2). Если бы мы не отбросили условие для $\sum_s n_s$, то получили бы лишь несущественное изменение в определении ζ (поэтому-то мы и смогли отбросить mc^2 в предыдущих формулах). Но теперь мы отбрасываем это условие. Тогда $\zeta = 1$. Уравнение (8.1) определяет уже не ζ , а n или $\frac{n}{V}$, т. е. плотность частиц. Кроме того, формально (8.1) остается тем же, что и прежде, только вместо ζ стоит $e^{-\frac{mc^2}{kT}}$. Для всех интересующих нас температур эта величина чрезвычайно мала; она значительно меньше, чем число, указываемое формулой (8.9), а именно $\zeta = \frac{1}{255\,570}$. Поэтому мы должны быть готовы к тому, что отбрасывание упомянутого условия будет означать при обычной температуре крайнюю степень разрежения. Мы получаем, вполне аналогично (8.8),

$$e^{\frac{mc^2}{kT}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{n}. \quad (8.19)$$

[Логарифмируя и умножая на nk , получаем формально, по аналогии с (8.12) и (8.13), формулу для давления пара вещества с огромной теплотой испарения, равной величине nmc^2 , деленной на механический эквивалент теплоты.] В качестве примера воспользуемся случаем гелия при нормальных условиях, точными данными для которого мы уже пользовались ранее. Число частиц в кубическом сантиметре $\frac{n}{V}$ будет

теперь, очевидно, меньше за счет множителя¹:

$$255\,570 e^{-\frac{mc^2}{273k}} \quad (8.20)$$

Вычисление экспоненты дает:

$$10^{-6,9\,343\dots \times 10^9}. \quad (8.21)$$

Другим множителем, 255 570, следует пренебречь, так как вычисление экспоненты в (8.21) не производится с точностью до 9-го десятичного знака. В пределах полученной точности оказывается даже несущественным, говорим ли мы о плотности в «граммолекулах на литр» или в «отдельных атомах на вселенную», так как получающиеся значения будут отличаться лишь в $\sim 10^{110}$ раз.

Подобный же типичный результат получаем и при рассмотрении любых других возможностей аннигиляции весомой материи, например при рассмотрении перехода материи в тепловое излучение. Если не считать такие переходы невозможными, то остается только удивляться, как могло остаться во вселенной так много весомой материи. Единственный выход из этого затруднения заключается, повидимому, в предположении, что переход является очень медленным процессом и что сравнительно недавно режим вселенной сильно отличался от теперешнего.

Отступление, касающееся соотношения неопределенностей. Прежде чем перейти к случаю собственно вырождения (т. е. когда нельзя считать, что $\zeta \ll 1$), рассмотрим с новой точки зрения величину, стоящую в правой части выражения (8.8):

$$\frac{1}{\zeta} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{n};$$

последнее, как мы помним, является формой, которую принимает (8.1) при $\zeta \ll 1$. Заметное отклонение от классического поведения начинается при тех температурах и объемах, при которых член в правой части уже не является очень большим числом, а становится сравнимым с единицей. Еще более близким к единице будет при этом кубический корень из этой величины,

$$\frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h} \sqrt[3]{\frac{V}{n}}. \quad (8.22)$$

¹Меньше, чем 6×10^{23} в 22 литрах.

Это выражение допускает очень простую интерпретацию, поскольку среднее значение энергии имеет порядок величины

$$\frac{\overline{p^2}}{2m} \sim \frac{3}{2}kT,$$

а средний квадрат импульса — порядок величины

$$\overline{p^2} \sim 3mkT.$$

Квадратный корень последней величины является, несомненно, верхним пределом неопределенности импульса или, скорее, в известном смысле самой неопределенностью импульса частицы, выхваченной наугад¹. Следовательно, из соотношения неопределенностей Гейзенберга нижний предел неопределенности Δx в координате частицы будет

$$\Delta x > \frac{h}{2\pi\sqrt{3mkT}}.$$

Таким образом, (8.22) является по порядку величины отношением среднего расстояния между частицами $\sqrt[3]{\frac{V}{n}}$ к величине максимальной точности, с которой частица может быть локализована,

$$\frac{1}{\Delta x} \sqrt[3]{\frac{V}{n}}. \quad (8.23)$$

Когда эта величина перестает быть большой, т. е. когда она по порядку величины становится равной единице, мы можем, как мне кажется, сказать, что частицы полностью расплываются и что корпускулярный аспект теряет силу; мы не можем более говорить о гранулированной структуре материи.

Это замечание может быть отнесено к области гораздо более широкой, чем та, о которой мы здесь говорили. Я берусь утверждать, что оно непосредственно подтверждается экспериментом. Везде, где при интерпретации опыта корпускулярный аспект выявляется бесспорным образом (например, в опытах с камерой Вильсона или при счете космических частиц), мы имеем дело с крайне разреженными частицами,

¹Независимо от того, верно последнее или нет, утверждение относительно верхнего предела неоспоримо, так как если бы неопределенность была большей, то $\overline{p^2}$ также было бы больше, а это означало бы, что температура выше, чем в действительности.

обладающими большой скоростью. Дело в том, что присущий частице импульс всегда устанавливает верхний предел величины неопределенности импульса и тем самым устанавливает предел точности локализации, а также предел сгущенности тождественных частиц, если эта сгущенность не такова, чтобы вообще воспрепятствовать индивидуальному распознаванию частиц.

Что же можно сказать о сгущенности частиц в жидкостях и твердых телах? Объем, приходящийся на одну частицу ($\frac{V}{n}$) здесь, грубо говоря, в 1000 раз меньше, чем в газе при нормальных условиях. Следовательно, если рассматривать кристалл при температуре примерно в 100 раз меньшей (т.е. между 2 и 3° К), то эти два обстоятельства уменьшат значение (8.8) примерно в миллион раз по сравнению с полученным ранее численным значением (8.9). Это уменьшение частично компенсируется за счет массы m в том случае, если последняя превышает $4m_H$ [вспомним, что (8.9) было вычислено для гелия]. Все же ситуация в целом складывается не в пользу корпускулярного аспекта. Не опровергается ли в таком случае точка зрения, выдвинутая в предыдущих абзацах, тем, что корпускулярные модели строения кристаллических решеток отнюдь не перестают быть пригодными при очень низких температурах? — Скорее как раз наоборот.

Мне кажется, что можно указать на две причины, по которым это противоречие не имеет места. Во-первых, как из теории, так и из эксперимента¹ следует, что колебательная энергия частиц кристалла, становясь все менее и менее зависящей от температуры, все же не стремится к нулю при $T \rightarrow 0$. Энергия эта приближается по порядку величины к $k\theta$ (на одну частицу), где θ (так называемая дебаевская температура) — параметр, которым пользуются для теоретического описания быстрого падения теплоемкости от значения, предписываемого формулой Дюлонга и Пти, до значения, практически равного нулю. Этот параметр грубо указывает ту область температур, в которой происходит основное спадание кривой теплоемкости.

θ всегда значительно больше, чем те низкие температуры T , которые мы рассматривали выше. Она варьирует от 88 (Pb) примерно до 2000 (C), причем существуют вполне объяснимые основания к то-

¹Относящегося к распределению интенсивности в лауэграммах, снятых при очень низкой температуре; пятна, полученные в результате рассеяния под тупыми углами, остаются более слабыми, чем пятна, полученные при рассеянии под острыми углами (углы отсчитываются от направления падающего луча).

му, чтобы она была мала лишь в случае тяжелых атомов и особенно рыхлых решеток (например, К, для которого $\theta = 99$ при постоянной решетке, равной $4,5 \text{ \AA}$) и велика для легких атомов. [Это дает дополнительную компенсацию в нашем выражении (8.8), в котором T должно быть теперь заменено на θ и которое должно давать, конечно, лишь порядок величины.]

Во-вторых, следует указать еще на одно обстоятельство. Несмотря на ценность моделей кристаллических решеток, термодинамика кристаллов обязана своими значительными успехами не корпускулярной, а волновой точке зрения. Эти успехи связаны с работами П. Дебая, который в своей упомянутой выше теории теплоемкостей твердых тел приписал определенные квантовые уровни не отдельным частицам, а собственным колебаниям решетки как целого. (В свое время это казалось ошеломляющим приемом!) При очень низких температурах энергия кристалла и его теплоемкость выражаются формулами, выводы из которых почти тождественно совпадают с выводами из формул теории излучения абсолютно черного тела. Я имею в виду известный закон T^3 или T^4 .

Если рассматривать ту весьма точную локализацию атомов внутри кристалла, которая достигается с помощью рентгеновских методов (речь идет об измерениях постоянной решетки и так называемых «параметров»), как локализацию индивидуальных атомов, то следует признать, что пределы точности далеко превосходят те пределы, которые ставятся соотношением неопределенностей. Однако мы не имеем права рассматривать эти данные как относящиеся к отдельным атомам. Эти весьма точные измерения межатомных расстояний становятся возможными и целиком определяются лишь тем фактом, что расстояния эти повторяются в кристалле миллионы и миллионы раз, совершенно подобно тому, как расстояния между соседними гребнями волн снова и снова воспроизводятся вдоль направления распространения волны. Я склонен, в самом деле, рассматривать все строение кристаллической решетки как нечто весьма родственное стоячей де-бройлевской волне. По-видимому, решетка и может трактоваться подобным образом; однако такая задача необыкновенно сложна вследствие очень сильного взаимодействия между этими волнами. (При обычном подходе учитывается взаимодействие в виде сил, действующих между частицами, строится кристаллическая решетка, исходя из корпускулярной точки зрения, а затем рассматриваются и квантуются звуковые волны, установившиеся в этой решетке и весьма слабо взаимодействующие друг с другом.)

Некоторые соотношения, однако, могут быть намечены уже сейчас. Например, вторичные пучки, выявляемые на рентгенограммах, определяются квантами импульса, которые могут быть сообщены световой волне кристаллической решеткой благодаря периодической структуре последней, если рассматривать ее как стоячую волну. (Это не новая математическая теория дифракции рентгеновских лучей, а просто иная интерпретация, допускаемая существующей теорией.)

Вырождение газа как таковое. Количественное изучение отклонений от классических газовых законов, отклонений имеющих место при не очень малых ζ , не представляет большого практического интереса, если не считать одного случая электронной теории металлов. Следует, однако, указать вкратце на математические методы решения этой задачи; они очень просты и легко применимы ко всем сколь угодно интересным случаям.

Прежде всего имеется случай слабого вырождения — ζ мало, но не очень мало; первых отклонений от классических законов следует ожидать при увеличении плотности и понижении температуры. Несмотря на то, что эти отклонения сопровождаются, как я уже отмечал, эффектами также и иного характера, представляет интерес выяснить, какая часть наблюдаемых отклонений может быть объяснена новыми законами идеального газа. Далее имеется случай сильного вырождения, который для случая Ферми полностью покрывает содержание электронной теории металлов (Зоммерфельд, *Zs. Phys.*, **47**, 1928). В случае Бозе он связан с явлением «бозе-эйнштейновской конденсации», представляющим, по крайней мере для теории, большой интерес, ибо мы сталкиваемся с совершенно неожиданным скачкообразным изменением статистической суммы, а следовательно, и самой материальной системы; это будет подробно рассмотрено ниже.

Слабое вырождение. Рассматривая уравнения (8.1) и (8.4), содержащие законы в наиболее сжатой форме,

$$1 = \frac{4\pi(2mk)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{V}{n} T^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{\frac{1}{\zeta} e^{x^2} \mp 1}, \quad \frac{2}{3} \frac{U}{nkT} = \frac{pV}{nkT} = \frac{2}{3} \frac{\int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{\frac{1}{\zeta} e^{x^2} \mp 1}}{\int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{\frac{1}{\zeta} e^{x^2} \mp 1}},$$

видим, что нам нужно знать оба интеграла в виде функций от ζ . Для не

слишком больших ζ , (фактически для $\zeta \ll 1$) можно воспользоваться разложением

$$\frac{1}{\frac{1}{\zeta}e^{x^2} \mp 1} = \frac{\zeta e^{-x^2}}{1 \mp \zeta e^{-x^2}} = \zeta e^{-x^2} (1 \pm \zeta e^{-x^2} + \zeta^2 e^{-2x^2} \pm \dots) \quad (8.24)$$

и затем проинтегрировать его почленно. Если обозначить его интегралы соответственно через I_2 и I_4 , то

$$\left. \begin{aligned} I_2 &= \frac{\sqrt{n}}{4} \left(\zeta \pm \frac{\zeta^2}{2^{\frac{3}{2}}} + \frac{\zeta^3}{3^{\frac{3}{2}}} \pm \frac{\zeta^4}{4^{\frac{3}{2}}} + \dots \right), \\ I_4 &= \frac{3}{2} \frac{\sqrt{n}}{4} \left(\zeta \pm \frac{\zeta^2}{2^{\frac{5}{2}}} + \frac{\zeta^3}{3^{\frac{5}{2}}} \pm \frac{\zeta^4}{4^{\frac{5}{2}}} + \dots \right). \end{aligned} \right\} \quad (8.25)$$

Чтобы иметь возможность судить о начале вырождения, следует подставить первый ряд в (8.1), преобразовать его, шаг за шагом, известным способом и получить разложение ζ по степеням малого числа

$$\frac{h^3}{4\pi(2mk)^{\frac{3}{2}}} \frac{n}{V} T^{-\frac{5}{2}}.$$

Это разложение следует подставить в (8.4), заменив второй член в последнем степенном рядом

$$\frac{2}{3} \frac{I_4}{I_2} = 1 \mp \frac{1}{5} \zeta + \dots, \quad (8.26)$$

полученным из (8.25) делением второго степенного ряда на первый. Детали этого вывода нас здесь не интересуют. С увеличением ζ сходимость ухудшается, однако продолжает иметь место вплоть до $\zeta = 1$. (Кстати, для $\zeta = 1$ ряды выражают с точностью до множителей римановы ζ -функции с аргументами $\frac{3}{2}$ и $\frac{5}{2}$. Эти функции могут быть взяты из таблиц¹.) Так обстоит дело со слабым вырождением.

¹См., например, Янке-Эмде. *Таблицы функции*. Харьков-Киев. 1934.

Среднее вырождение. Этот случай до сих пор не приобрел практического интереса. Математически он характеризуется, естественно, плохой сходимостью обоих рядов, выведенных для случая слабого вырождения, и того ряда, который мы получим для случая сильного вырождения. Я рассматриваю случай среднего вырождения только для того, чтобы указать на небольшое упрощение, которым можно пользоваться при любых $\zeta \leq 1$.

Можно подумать, что нам следует произвести как в случае Бозе, так и в случае Ферми численную оценку четырех интегралов, а именно, интегралов с x^2 и x^4 в виде функции от ζ . В действительности, однако, число этих интегралов может быть сведено к двум. Дело не в том, что интеграл с x^4 сводится к интегралу с x^2 , а в том, что функции Бозе и Ферми могут быть сведены друг к другу, так как

$$\frac{1}{\frac{1}{\zeta}e^{x^2} - 1} - \frac{1}{\frac{1}{\zeta}e^{x^2} + 1} = \frac{2}{\frac{1}{\zeta}e^{2x^2} - 1},$$

откуда

$$\frac{1}{\frac{1}{\zeta}e^{x^2} + 1} + \frac{1}{\frac{1}{\zeta}e^{x^2} - 1} - \frac{2}{\frac{1}{\zeta}e^{2x^2} - 1},$$

и, в результате итерации,

$$\frac{1}{\frac{1}{\zeta}e^{x^2} - 1} = \frac{1}{\frac{1}{\zeta}e^{x^2} + 1} + \frac{2}{\frac{1}{\zeta^2}e^{2x^2} + 1} + \frac{4}{\frac{1}{\zeta^2}e^{4x^2} + 1} + \dots$$

Отсюда легко получить соотношения между интегралами, если $\zeta \leq 1$. (При $\zeta > 1$ интеграл Бозе теряет смысл; см. ниже.)

Сильное вырождение. Здесь мы должны строго различать два случая, ибо крайняя степень вырождения в случае Бозе–Эйнштейна означает нечто совершенно иное, чем в случае Ферми–Дирака. Действительно, поскольку согласно (8.1) интеграл выражает число частиц [см. (8.6)], подынтегральное выражение не может быть отрицательным. Поэтому, беря это выражение с верхним знаком (Бозе–Эйнштейн), мы должны иметь $\zeta \leq 1$, и крайнее вырождение в случае Эйнштейна характеризуется, таким образом, значением $\zeta = 1$. Мы рассмотрим этот случай во вторую очередь. Если мы берем нижний знак (Ферми–Дирак), то ζ может превышать единицу. Крайнее вырождение в случае Ферми характеризуется условием $\zeta \rightarrow \infty$.

а) *Сильное вырождение в случае Ферми–Дирака.* (Повсюду берется нижний знак.) Первое приближение для очень больших ζ может быть получено без труда, так как характеристический множитель подынтегрального выражения, а именно дробь

$$\bar{n}_s = \frac{1}{\frac{1}{\zeta} e^{x^2} + 1}, \quad (8.24')$$

являющаяся, как мы помним, средним числом заполнения уровня α_s (при $x^2 = \frac{\alpha_s}{kT} = \frac{p_s^2}{2mkT}$), падает почти сразу от единицы до нуля при том значении x , при котором дробь равна $\frac{1}{2}$, т. е. при

$$x = \sqrt{\log \zeta} \quad (8.27)$$

или вблизи этого значения. Наши два интеграла принимают таким образом, значения:

$$I_2 = \frac{1}{3}(\log \zeta)^{\frac{3}{2}}, \quad I_4 = \frac{1}{5}(\log \zeta)^{\frac{5}{2}}, \quad (8.28)$$

а (8.1) и (8.4) дают:

$$\left. \begin{aligned} 1 &= \frac{4\pi(2mk)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{V}{n} T^{\frac{3}{2}} \frac{1}{3} (\log \zeta)^{\frac{3}{2}}, \\ \frac{2}{3} \frac{U}{nkT} &= \frac{pV}{nkT} = \frac{2}{5} \log \zeta. \end{aligned} \right\} \quad (8.29)$$

Из первого выражения:

$$\log \zeta = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{2mkT} \left(\frac{n}{V}\right)^{\frac{2}{3}}. \quad (8.30)$$

Следовательно, из второго выражения (8.29):

$$p = \frac{2}{3} \frac{U}{V} = \frac{1}{5} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{m} \left(\frac{n}{V}\right)^{\frac{5}{3}}. \quad (8.31)$$

Последнее уравнение содержит полное описание термодинамического поведения газа Ферми в состоянии крайнего вырождения. Наиболее замечательным при этом является то, что из формул исчезает температура. Это — неизбежное следствие теоремы Нернста. Газ ведет себя как «чисто-механическая система», что и должно иметь место, согласно теореме Нернста, для любой системы в пределе при $T \rightarrow 0$. Заметим, кстати, что уравнение состояния, а именно

$$p \left(\frac{V}{n} \right)^{\frac{5}{3}} = \text{const},$$

в точности совпадает с получаемым в классической теории уравнением адиабаты для идеального одноатомного газа при любой температуре¹.

То, что плотность энергии оказывается независимой от температуры и, следовательно, теплоемкость обращается в нуль, является основным достоинством этой теории при объяснении поведения электронов в металле. В течение многих лет оставалась неразрешенной проблема, связанная со следующими обстоятельствами:

1) Высокая электро- и теплопроводность указывает на то, что плотность электронов по порядку величины равна одному свободному электрону на атом.

2) Тем не менее, теплоемкость металлов подчиняется при комнатных температурах закону Дюлонга и Пти без каких-либо признаков участия электронов (что должно было бы увеличить ее значение на 50 %, если бы электроны вели себя подобно классическому идеальному газу).

3) Электроны, испускаемые раскаленными металлами в эффекте Ричардсона, имеют строго максвелловское распределение по скоростям, соответствующее данной температуре. Это, казалось бы, говорит в пользу того, что они образуют внутри металла классически идеальный газ; этого же предположения, как казалось, нельзя было избежать для количественного объяснения электро- и теплопроводности металлов, знаменитого отношения между ними и его температурного коэффициента ($= \frac{1}{273}$).

¹Уравнение адиабаты, связывающее p и V , одинаково для всех температур (а также для газов Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака). Это действительно вытекает из $dQ = dU + pdV = 0$ при $pV = \frac{2}{3}U$. Лишь в случае крайнего вырождения газа Ферми-Дирака это уравнение совпадает с уравнением состояния.

Современная теория объясняет все это удовлетворительным образом. Доля, вносимая участием электронов в теплоемкости, сводится к нулю вследствие того, что U не зависит от T . Тем не менее, частицы, даже при наиболее низких температурах, сохраняют значительные скорости, так как принцип Паули вынуждает их занимать n наименьших состояний, наивысшее из которых имеет энергию, значительно более высокую, чем $\frac{3}{2}kT$. Объяснение электро- и теплопроводности и их отношения получается вполне удовлетворительным (так же, как и объяснение целого ряда эффектов, как, например, эффекта Холла, термоэлектричества и т. д.). Парадокс, связанный с эффектом Ричардсона, оказывается неизбежным следствием термодинамики: «электронный пар», испускаемый металлом, вследствие своей значительно меньшей плотности, должен обладать свойствами невырожденного газа при той же самой температуре, подобно тому, как, например, насыщенный пар над холодным кристаллом является классическим идеальным газом, хотя атомы внутри кристалла могут практически находиться уже в состоянии с нулевой энергией. Механическое объяснение того, почему электроны, вылетающие из металла в эффекте Ричардсона, обладают совершенно иным распределением по скоростям (они имеют скорости много меньшие, чем внутри металла), заключается в том, что при выходе они должны преодолевать потенциальный барьер в несколько вольт, совершенно так же, как атомы, испаряющиеся из твердого тела или жидкости. Этот потенциальный барьер играет по отношению к электронам ту же самую роль, что и стенки сосуда по отношению к обычному газу; он сдерживает частицы в замкнутом пространстве.

Сильное вырождение электронного газа при комнатной температуре и даже при высоких температурах, необходимых для эффекта Ричардсона, является следствием совместного действия двух причин: 1) сравнительно высокой плотности электронов $\frac{n}{V}$, примерно такой же, как и плотность атомов в твердом теле, и 2) их небольшой массы, составляющей примерно $\frac{1}{2000}$ массы ядра водорода. Согласно (8.30), это приводит к высоким значениям $\log \zeta$, требуемым для вырождения в случае Ферми.

Макроскопические свойства металлов, обусловленные свойствами электронов — за исключением, как я полагаю, лишь случая диамагнетизма и, может быть, сверхпроводимости, которую мы пока еще не понимаем, — не связаны с теми электронами, которые находятся в

области плотной упаковки, где они занимают подряд все уровни. Переход на соседний уровень предопределяется здесь принципом Паули; например электрическое поле, приложенное к металлу «слева направо», заставит (отрицательные) электроны предпочесть те уровни, которые обладают импульсом, направленным «справа налево». Выбора нет, «автобус полон» — все места заняты. Таким образом, мы убеждаемся в громадной важности этой «переходной области», в которой числа заполнения \bar{n}_s (8.24') изменяются при возрастании

$$x \left(= \frac{p_s}{2mkT} \right),$$

как я указывал, очень резко, тем не менее, непрерывно от единицы до нуля. Эта область расположена по обе стороны от значения x , указанного в (8.27).

Поэтому в рассматриваемом случае требуется лучшее приближение, чем то, которым мы пользовались до сих пор. Хотя я не собираюсь вдаваться в дальнейшие детали теории Зоммерфельда, мне хотелось бы разъяснить математическую сторону вопроса. Возьмем в качестве примера интеграл I_2 . Интеграл I_4 и другие могущие нам встретиться подобные интегралы рассматриваются тем же способом. Основная идея состоит в следующем. В подынтегральном выражении интеграла

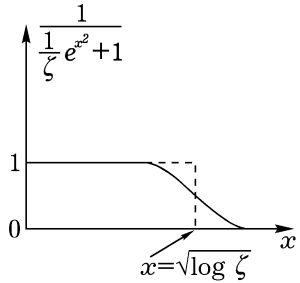


Рис. 3

$$I_2 = \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{\frac{1}{\zeta} e^{x^2} + 1}$$

множитель

$$\frac{1}{\frac{1}{\zeta} e^{x^2} + 1} (= \bar{n}_s)$$

ведет себя так, как показано на рис. 3. До сих пор мы аппроксимировали это выражение ломаной линией, ординаты которой равнялись либо 1, либо 0. Мы продолжаем рассматривать это в качестве первого приближения, однако вводим поправку в окрестности критического значения

абсциссы $\sqrt{\log \zeta}$. Несколько более удобно пользоваться переменной

$$u = x^2, \quad \text{где} \quad u_0 = \log \zeta \quad (8.32)$$

является критической абсциссой (u есть, разумеется, энергия). Тогда

$$\begin{aligned} 2I_2 &= \int_0^{\infty} \frac{u^{\frac{1}{2}} du}{e^{u-u_0} + 1} = \int_{u_0}^{\infty} \frac{u^{\frac{1}{2}} du}{e^{u-u_0} + 1} + \int_0^{u_0} \left(\frac{1}{e^{u-u_0} + 1} - 1 + 1 \right) u^{\frac{1}{2}} du = \\ &= \int_{u_0}^{\infty} \frac{u^{\frac{1}{2}} du}{e^{u-u_0} + 1} - \int_0^{u_0} \frac{u^{\frac{1}{2}} e^{u-u_0} du}{e^{u-u_0} + 1} + \frac{2}{3} u_0^{\frac{3}{2}}. \end{aligned}$$

Последний член является первым приближением интегралом ломаной линии; остальные два члена выражают две «треугольные» площадки, которые следует, соответственно, прибавить и вычесть, чтобы получить истинное значение. Введем в оба интеграла положительную переменную t ; в первый интеграл — посредством подстановки $u - u_0 = u_0 t$, во второй — посредством подстановки $u_0 - u = u_0 t$. Тогда, меняя порядок написания членов, получим:

$$2I_2 = \frac{2}{3} u_0^{\frac{3}{2}} + u_0^{\frac{3}{2}} \left(\int_0^{\infty} \frac{dt \sqrt{1+t}}{e^{u_0 t} + 1} - \int_0^1 \frac{dt \sqrt{1-t}}{e^{u_0 t} + 1} \right).$$

Выбирая верхний предел интегрирования в первом интеграле также равным $t = 1$, допускаем лишь очень малую ошибку (имеющую относительный порядок величины $e^{-u_0} = \frac{1}{\zeta}$). Теперь мы можем объединить оба интеграла. Пользуясь разложением

$$\sqrt{1+t} - \sqrt{1-t} = t + \frac{1}{8} t^3 + \frac{7}{128} t^5 + \dots,$$

получаем

$$\begin{aligned} 2I_2 &= \frac{2}{3} u_0^{\frac{3}{2}} + u_0^{\frac{3}{2}} \left(\int_0^1 \frac{t dt}{e^{u_0 t} + 1} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \int_0^1 \frac{t^3 dt}{e^{u_0 t} + 1} + \frac{1}{128} \int_0^1 \frac{t^5 dt}{e^{u_0 t} + 1} + \dots \right) \quad (8.33) \end{aligned}$$

Распространяя верхние пределы интегрирования всех этих интегралов до бесконечности, совершаем столь же малые ошибки, как и только что сделанная. После этого везде вводим переменную интегрирования $u_0 t$, но обозначаем ее по-прежнему через t .

Тогда

$$2I_2 = \frac{2}{3}u_0^{\frac{3}{2}} + u_0^{-\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} \frac{t dt}{e^t + 1} + \frac{1}{8}u_0^{-\frac{5}{2}} \int_0^{\infty} \frac{t^3 dt}{e^t + 1} + \frac{7}{128}u_0^{-\frac{9}{2}} \int_0^{\infty} \frac{t^5 dt}{e^t + 1} + \dots \quad (8.33a)$$

Поскольку интегралы являются теперь отвлеченными числами, мы получили разложение по убывающим степеням параметра $u_0^2 = (\log \zeta)^2$, который следует считать достаточно большим (эти же обстоятельства одновременно оправдывают допущенное выше пренебрежение величиной $\frac{1}{\zeta}$). Наши интегралы суть простые численные кратные римановой ζ -функции. Например,

$$\left. \begin{aligned} \int_0^{\infty} \frac{t dt}{e^t + 1} &= \frac{1}{2}\zeta(2) = \frac{\pi^2}{12}, \\ \int_0^{\infty} \frac{t^3 dt}{e^t + 1} &= \frac{7,31}{8}\zeta(4) = \frac{7\pi^4}{120}, \\ \int_0^{\infty} \frac{t^5 dt}{e^t + 1} &= \frac{31}{32}5!\zeta(6) = \frac{31\pi^6}{252} \end{aligned} \right\} \quad (8.34)$$

и, в общем случае,

$$\int_0^{\infty} \frac{t^p dt}{e^t + 1} = \left(1 - \frac{1}{2^p}\right) p! \zeta(p+1),$$

p — любое натуральное число, не обязательно простое. Для получения выражений, содержащих π , пользуемся формулой

$$\zeta(2p) = 2^{2p-1} \frac{\pi^{2p}}{(2p)!} B_p, \quad (8.35)$$

где B_p — числа Бернулли.

I_4 и другие подобные интегралы получаются совершенно аналогичным образом. Мы не будем на этом останавливаться.

б) *Сильное вырождение в случае Бозе–Эйнштейна.* Мы уже указали, что в том случае, когда в выражениях (8.1) и (8.4) выбирается верхний знак, наибольшее допустимое значение ζ составляет $\zeta = 1$, поскольку подынтегральное выражение, по самому своему смыслу, не может быть отрицательным. Тогда в этом предельном случае из (8.1) получаем:

$$1 = \frac{4\pi(2mk)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{V}{n} T^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^{x^2} - 1}. \quad (8.1a)$$

Интеграл является отвлеченным числом и, кроме того [см. (8.25)],

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^{x^2} - 1} &= \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(1 + \frac{1}{2^{\frac{3}{2}}} + \frac{1}{3^{\frac{3}{2}}} + \frac{1}{4^{\frac{3}{2}}} + \dots \right) = \\ &= \frac{\sqrt{\pi}}{4} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{4} 2,612. \end{aligned}$$

так что

$$1 = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{V}{n} 2,612 \quad (8.16)$$

Удивительно здесь то, что это — наибольшее значение, которое интеграл принимает при $\zeta \leq 1$. Вспомним, однако, уравнение, выведенное для определения ζ из n и других данных. Оно являлось уравнением для минимума в методе наиболее крутого спуска. Этот минимум, несомненно, имелся во всех случаях. Однако мы сталкиваемся с тем фактом, что если при данной температуре в данном объеме число частиц превышает число n , определяемое из (8.16), то ζ определено быть не может.

Не остается ничего другого, как вернуться к исходной форме уравнения [см. (7.14)]:

$$n = \sum_s \frac{1}{\zeta^{\frac{1}{2}} e^{\mu\alpha_s} - 1} \quad \left(\mu = \frac{1}{kT} \right).$$

Отсюда сразу видно, что верхний предел суммы отсутствует. Независимо от того, будет ли первый, наинизший уровень α_s в точности равен

нулю (как мы принимаем) или нет, первый член суммы может быть сделан сколь угодно большим, без того, чтобы какой-либо член становился отрицательным при приближении ζ , снизу к значению $e^{\mu\alpha_0}$ (при этом безразлично, будет последнее в точности равно или немного больше единицы).

Чтобы не запутывать вопрос, положим $\alpha_0 = 0$ и $e^{\mu\alpha_0} = 1$, хотя это не имеет особенного смысла и не совсем правильно с точки зрения квантовой механики. Полагая ζ очень близким к 1, а именно, считая, что

$$\zeta = 1 - \frac{1}{\beta n}, \quad \text{при} \quad n^{-\frac{1}{3}} < \beta < 1, \quad (8.36)$$

мы можем расположить на наинизшем уровне любую значительную долю, например βn общего числа частиц. (В случае, если первые 2, 5 или 20 уровней в точности одинаковы — вырождены, — следует ввести небольшое видоизменение; оно достаточно просто, и мы предоставляем произвести его самому читателю.)

Что же можно сказать о следующем члене суммы? Для наинизших уровней произведение импульса¹ p и размеров сосуда $V^{\frac{1}{3}}$ равно, по порядку величины, $\frac{h}{2\pi}$:

$$pV^{\frac{1}{3}} \sim \frac{h}{2\pi},$$

откуда энергия

$$\alpha = \frac{p^2}{2m} \sim \frac{h^2}{8\pi^2 m} V^{-\frac{2}{3}}; \quad (8.37)$$

таков же порядок величины и наинизших ступеней энергии, т. е. разностей между соседними α в наинизшей области. Таким образом, для члена, следующего за α_0 , получаем:

$$\mu\alpha = \frac{\alpha}{kT} \sim \frac{h^2}{8\pi^2 m kT} V^{-\frac{2}{3}}.$$

Эта величина все еще очень мала, однако имеет порядок не n^{-1} , а лишь $n^{-\frac{2}{3}}$, как можно видеть из выражения (8.1), остающегося справедливым по порядку величины. Тогда из (7.14) и (8.36) мы можем уже

¹ Не следует смешивать встречающуюся в следующих строках величину p с давлением.

уверенно положить в этом члене $\zeta = 1$, что приведет к числу заполнения, имеющему порядок $n^{\frac{2}{3}}$.

Будучи большим, это число составляет все же лишь бесконечно малую часть n (ср. с первым числом заполнения βn , которое может составлять значительную долю n). Следующие числа заполнения будут еще меньшими, так как они убывают монотонно. Пропуская следующие 50 или 1 000 чисел заполнения, мы вскоре достигаем области, где относительное изменение при переходе от уровня к уровню столь мало, что аппроксимация интегралом делается вполне оправданной (действительно, наше «подсчитывающее» выражение $\frac{4\pi V}{R^3} p^2 dp$ не является справедливым в наинизшей области, в которой, впрочем, нас интересует лишь самый низкий уровень или уровни). В интеграле же мы, конечно, можем спокойно считать $\zeta = 1$.

Одним словом, выражение (8.16) остается справедливым, независимо от того, равно ли число действительно имеющихся частиц значению n , получаемому из (8.16), или же оно превышает эту величину. В «живых», если можно так выразиться, останутся только n частиц, они будут распределены вдоль оси энергии по закону, близкому к закону излучения абсолютно черного тела, в то время как остальная часть, так сказать, «сконденсируется» на наинизшем состоянии (рис. 4).

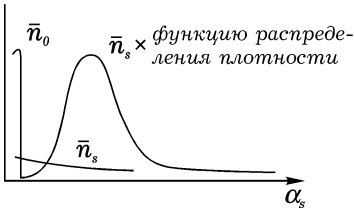


Рис. 4

Если температура поддерживается постоянной, то при сжатии или расширении тело будет вести себя подобно насыщенному пару, соприкасающемуся со своей конденсированной фазой. Термодинамическое состояние (например, давление, плотность энергии) не будет меняться до тех пор, пока все вещество не сконденсируется или не испарится (это означает не то, что наинизшее состояние вовсе перестает быть занятым, а то, что «горб» исчезает).

«Теплота испарения», разумеется, в точности совпадает с энергией и частиц в «живом» состоянии; мы получаем ее из (8.4), полагая $\zeta = 1$:

$$\frac{2}{3} \frac{U}{nkT} = \frac{2}{3} \frac{\int_0^{\infty} \frac{x^4 dx}{e^{x^2} - 1}}{\int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^{x^2} - 1}}.$$

Интеграл в знаменателе был уже рассмотрен. Интеграл, стоящий в числителе, равен

$$\int_0^{\infty} \frac{x^4 dx}{e^{x^2} - 1} = \frac{3}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(1 + \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}} + \frac{1}{3^{\frac{5}{2}}} + \frac{1}{4^{\frac{5}{2}}} + \dots \right) =$$

$$= \frac{3}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{4} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{4} 1,341.$$

Следовательно,

$$\frac{2}{3} \frac{U}{nkT} = \frac{1,341}{2,612} = 0,5134.$$

Мы видим, что энергия в насыщенном бозе-эйнштейновском состоянии лишь немногим превосходит половину классического значения энергии (то же относится и к давлению). Если бы при изотермическом сжатии мы могли достигнуть этого состояния и пройти далее него (что, конечно, неосуществимо вследствие того, что идеальные законы сильно нарушаются влиянием объема частиц и сил взаимодействия), то частицы теряли бы приблизительно половину своей энергии постепенно, вследствие изменения функции распределения, а вторую половину — скачком, вследствие бозе-эйнштейновской конденсации.

Область этого сильного вырождения отнюдь не лежит за границами возможностей эксперимента. Например, для гелия требуется плотность меньшая, чем та, которую имеет жидкий гелий при температуре $T = 1^\circ\text{K}$ [расчет произвести нетрудно, если воспользоваться результатом, даваемым (8.9), и сравнить (8.8) с нашим теперешним (8.1)].

Ф. Лондон указал, что эти любопытные особенности могут проявляться в том странном переходе, который происходит в жидком гелии при некоторой низкой температуре, составляющей несколько градусов Кельвина, в так называемой Λ -точке, где кривая теплоемкости обнаруживает при охлаждении внезапный подъем и падение в виде буквы Λ (рис. 5). Это как раз то, что мы могли бы ожидать в случае некоего завуалированного аллеломорфного перехода со скрытой теплотой перехода, проявляющейся не при какой-либо определенной температуре, а размазанной в небольшом интервале. То, что гелий при атмосферном давлении остается жидким

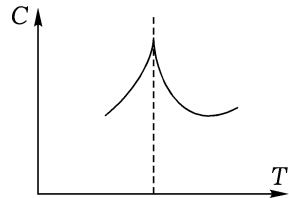


Рис. 5

даже при $T = 0$, показывает, что это состояние, будучи жидким, должно тем не менее обладать особенно высокой степенью упорядоченности, раз его энтропия равна нулю.