

Л. Бриллюэн

КВАНТОВАЯ СТАТИСТИКА



УРСС

L. Brillouin

LES STATISTIQUES QUANTIQUES
ET LEURS APPLICATIONS

Л. Бриллюэн

КВАНТОВАЯ СТАТИСТИКА

Перевод с французского, дополненный
по немецкому изданию
А. Прихотько и *Д. Гогоберидзе*
при участии
С. Френкель и *И. Шеляева*

Под редакцией *Д. Иваненко*

Издание второе, стереотипное

МОСКВА

УРСС

ББК 22.3я44 22.317

Бриллюэн Леон

Квантовая статистика: Пер. с фр. / Под ред. Д. Иваненко.
Изд. 2-е, стереотипное. — М.: Едиториал УРСС, 2004. — 512 с.

ISBN 5–354–00946–4

Вниманию читателя предлагается классическая работа известного французского ученого Леона Бриллюэна (1889–1969), внесшая ценный вклад в мировую монографическую литературу по статистической физике. В книге подробно изложены основы того важнейшего раздела теоретической физики, каким является квантовая статистика и близкая к ней теория электронов в металлах. Фундаментальная проработанность трактуемых вопросов чрезвычайно удачно сочетается с бесспорно мастерским по ясности и доступности изложением материала. Для русского перевода автором был основательно переработан раздел, касающийся отношений между квантовыми статистиками и квантовой механикой.

Книга рекомендуется специалистам-физикам — исследователям и преподавателям, а также аспирантам и студентам старших курсов физических вузов.

Издательство «Едиториал УРСС» 117312, г. Москва, пр-т 60-летия Октября, 9
Лицензия ИД № 05175 от 25.06.2001 г. Подписано к печати 16.06.2004 г.
Формат 60×90/16. Тираж 400 экз. Печ. л. 32. Зак. № 2-1518/691.

Отпечатано в типографии ООО «РОХОС». 117312, г. Москва, пр-т 60-летия Октября, 9.

ISBN 5–354–00946–4

© Перевод на русский язык:
А. Прихотько,
Д. Гоголеридзе, 1934, 2004
© Едиториал УРСС, 2004

ИЗДАТЕЛЬСТВО УРСС
НАУЧНОЙ И УЧЕБНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
E-mail: URSS@URSS.ru
Каталог изданий
в Internet: http://URSS.ru
Тел./факс: 7 (095) 135–42–16
Тел./факс: 7 (095) 135–42–46

2805 ID 24122

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Выпуская в свет русский перевод своей книги о квантовой статистике, я считаю долгом поблагодарить самым сердечным образом Научно-техническое издательство Украины за напечатание этой книги и хочу отметить, что я тронут честью, которая мне оказана. Я не могу попутно не выразить свою признательность моему другу Д. Иваненко и переводчикам за все заботы, связанные с выполнением настоящего перевода.

Предлагаемое издание значительно отличается от французского; я воспользовался представившимся мне случаем внести некоторые добавления и, в частности, довольно основательно переработал главу III, касающуюся отношений между квантовыми статистиками и новой квантовой механикой. Я старался и при вносимых дополнениях быть доступным; все начало книги по силам почти начинающему студенту: Я не хотел также вдаваться в вопросы, основательно разобранные в работах Дирака, Борна и Иордана.

Довольно существенные изменения внесены в главу VII, где изложена теория свободных электронов в металлах с точки зрения Зоммерфельда. Глава же VIII подверглась коренной переработке. Здесь освещена волновая теория электронов в металлах; я воспользовался своей работой, опубликованной недавно в „Journal de prysique", чтобы представить в возможно логичной форме основные гипотезы этой теории. Я возобновил затем все рассмотренные проблемы проводимостей, следуя сначала точке зрения Ф. Блоха и затем разбирая критику Пейерльса.

Что касается интегрального уравнения Блоха, то я мог привести его к типу Вольтерры; к сожалению этот тип мало изучен, и классические методы решения при помощи итерации ядер трудно приложимы, так как отсутствует доказательство сходимости. Я вынужден был поэтому, в практических целях, возвратиться к числовым методам: разложению в ряд при высокой температуре и последовательным приближениям при низкой температуре. По этому поводу Грюнейзен заметил, что решение, полученное Блохом для низкой температуры, сходилось с решением для высоких температур и очень хорошо представляло экспериментальные результаты во всем интервале температур (за исключением очень высоких). Этот результат, которого Блох не мог доказать, обосновывается без большого труда теоретически.

Я старался также объединить теорию теплопроводности и термоэлектрических явлений; изучение последних потребовало бы, впрочем, решения интегрального уравнения до членов второго приближения, что, повидимому, довольно затруднительно.

Я возобновил затем рассмотрение критики Пейерльса и роли, которую могут играть „процессы переброса“ (Umklapprozesse). Мои результаты довольно отличны от результатов этого автора. Общий метод вычисления привел мои подсчеты для этих аномальных процессов к закону вероятности, разнящемуся от того, который допускал Пейерльс. В итоге я пришел, таким образом, для низкой температуры к сопротивлению, пропорциональному T^3 вместо T^4; такой результат не допустим, так как опыты дают закон, близкий к T^5. Для высокой же температуры процессы Пейерльса играют, как я могу показать, безусловно ничтожную роль.

Что же можно сказать об этих результатах? Разрешение этого вопроса представляет очень серьезное затруднение для теории. Письменное обсуждение с Пейерльсом этой проблемы позволило мне поставить ее в ясной форме в конце главы VIII. Я надеюсь, что кто-нибудь из читателей этой книги даст нам ее решение. Что касается меня, то я склоняюсь к мнению, что „процессов переброса“, вероятно, не существует; в самом деле, легко показать, что они являются не чем иным, как наложением отражения Брегга на нормальную девиацию. Но роль отражений Брегга совершенно особая; они проявляются, как я показал, в очень специальной аномалии структуры волн де-Бройля, которые могут распространяться в металле; но эта аномалия должна быть введена в определения с самого начала; она сохраняет за волнами свойство свободного регулярного распространения и не может быть рассматриваема как особый вид столкновений, введенных позднее.

У меня создалось впечатление, что нужно устранить эти „процессы переброса“ и заменить их изучением роли, которую играют аномалии, соответствующие отражениям Брегга; это может быть сделано в рамках теории Ф. Блоха, и я не думаю, чтобы эти факты внесли в нее большие изменения.

В книге, я надеюсь, представлены, таким образом, в связной форме все теории, о которых Гринейзен говорил („Leipziger Vorträge“), что экспериментаторы очень хотели бы знать, приводит ли теория к закону пропорциональности T^2, T^3, T^4 или T^5. Но, чтобы быть справедливым, я должен признаться, что в некоторых деталях современная теория носит еще предварительный характер, так как она оставляет совершенно в стороне электростатическое взаимодействие электронов и член, соответствующий интегралу обмена. Такое пренебрежение сулит неожиданности. Надо сказать, что здесь теория далека от того, чтобы сказать свое последнее слово. Наука никогда не кончается: она продолжается непрерывно и развивается без остановки; мое самое горячее желание, чтобы эта книга послужила толчком для прекрасных работ молодых русских физиков.

Л. БРИЛЛЮЭН

I. Тепловое излучение. Общие определения. Законы Кирхгоффа и Стефана

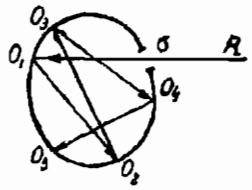
1. Черное тело

Первые же исследования теплового излучения нагретых тел позволили вывести следующие основные положения:

излучение тела является функцией его температуры;

при изменении температуры изменяется как распределение энергии в различных частях спектра, так и общая энергия излучения;

излучательная способность тела при какой-либо температуре связана, кроме того, с его поглощательной способностью при той же температуре.



Фиг. 1.

Наиболее поглощающее тело (называемое черным телом) при каждой температуре имеет максимальную излучательную способность. Эти положения привели к исследованию излучения черного тела в зависимости от температуры.

Но абсолютно черного тела не существует: ни одно из материальных тел не поглощает целиком излучение всех частот; однако возможно сконструировать такое тело, свойства которого практически весьма близки к свойствам абсолютно черного тела.

Возьмем сосуд, стенки которого состоят из какого-либо заметно поглощающего вещества (фиг. 1), и проделаем в стенке этого сосуда маленькое отверстие σ; поверхность этого отверстия σ будет казаться абсолютно черной, поглощающей целиком любое излучение. В самом деле, пусть луч R попадет внутрь сосуда через отверстие σ; в точке O_1, встретив стенку сосуда, он частично поглотится, частично отразится. Окруженный луч снова попадает на стенки сосуда в точках O_2, O_3, O_4 и т. д., и каждый раз снова отчасти поглотится. После большого числа отражений этот луч будет почти целиком поглощен, только исчезающе малая доля его энергии выйдет обратно из сосуда через отверстие σ; значит, отверстие σ оказывается вполне поглощающей поверхностью.

Каково же будет излучение этого отверстия при данной температуре T? Для ответа на этот вопрос необходимо изучить излучение, которое существует внутри нашего сосуда, когда его стенки нагреты до температуры T. Постановка нашей задачи, таким образом, изменяется, и от изучения черного тела мы переходим к рассмотрению теплового излучения внутри изотермического сосуда. Именно это излучение и стали часто (по дурной привычке) называть „черным излучением".

2. Изотермическое излучение в пустоте

Рассмотрим сначала пустой сосуд, а затем укажем, что изменится, если сосуд будет содержать материальную оптическую среду. Внутри сосуда, изотермичен он или нет — безразлично, во всех направлениях перекрещиваются лучи различных частот, распространяющиеся по прямым. Рассмотрим те из лучей, которые пересекают данную поверхность dS и направление которых составляет с нормалью ON к этой поверхности углы, заключенные внутри телесного угла $d\Omega$; за время dt эти лучи перенесут через dS энергию

$$dE = I\,dS\,d\Omega\,dt, \qquad [I, 1]$$

где I есть *полная интенсивность излучения*. В наиболее общем случае I будет функцией времени, координат и ориентации угла $d\Omega$. Мы можем разложить это суммарное излучение[1] и в тех же условиях рассматривать энергию dE_ν, переносимую волнами, частоты которых заключаются между ν и $\nu + d\nu$. Таким образом:

$$dE_\nu = I_\nu\,d\nu\,dS\,d\Omega\,dt, \qquad [I, 2]$$

где I_ν — интенсивность излучения частоты ν. Таким образом:

$$I = \int_0^\infty I_\nu\,d\nu. \qquad [I, 3]$$

Вместо интенсивности излучения можно рассматривать *плотность энергии* ρ; для плоской волны в пустоте имеем соотношение:

$$I = \rho c, \qquad [I, 4]$$

где c — скорость света в пустоте.

Уравнение [4] показывает, что энергия, падающая в секунду на единицу поверхности, перпендикулярной лучу, равна

[1] С помощью интегралов Фурье любая волна может быть представлена как результат наложения простых синусоидальных волн всевозможных частот.

количеству энергии, заключенной в цилиндре с основанием 1 $см^2$ и с высотой c. Общая плотность энергии в данной точке составляет:

$$\rho = \frac{1}{c}\int I\,d\Omega. \qquad [I, 5]$$

Если излучение вполне диффузное (рассеянное), т. е. имеет одинаковую интенсивность во всех направлениях, то

$$\rho = \frac{4\pi I}{c}. \qquad [I, 5']$$

Мы часто будем говорить о плотности вполне диффузного излучения частоты ν:

$$\rho_\nu\,d\nu = \frac{4\pi I_\nu}{c}\,d\nu, \qquad [I, 6]$$

или о плотности излучения частоты ν, направление распространения которого лежит внутри телесного угла $d\Omega$:

$$\rho_{\nu\omega}\,d\nu\,d\Omega = \frac{I_\nu}{c}\,d\nu\,d\Omega. \qquad [I, 7]$$

3. Диспергирующая среда

Эти определения придется довольно сильно изменить, если их прилагать не к пустоте, а к какой-либо иной оптической среде. Реальные оптические среды отличаются двумя одинаково важными особенностями: показатель преломления их не равен единице и различен для разных частот; второе свойство — *дисперсия* — приводит к довольно сложному виду уравнения распространения. Во избежание этого обычно удовлетворяются рассмотрением простых синусоидальных колебаний, которым соответствует одно определенное значение показателя преломления. В таком случае можно считать показатель преломления постоянным и потом уже прилагать полученные результаты к диспергирующей среде. Однако такое обобщение может привести к некоторой неточности в выводах.

Я напомню здесь о некоторых важных явлениях, обязанных дисперсии. Обычно рассматриваемая скорость (V) — *фазовая скорость*, связанная с диэлектрической постоянной $K(\nu)$ соотношением —

$$V = \frac{c}{\sqrt{K(\nu)}}, \qquad [I, 8]$$

если считать магнитную проницаемость μ постоянной и равной проницаемости пустоты ($\mu_0 = 1$). Именно скорость V и позволяет рассчитать все явления интерференции; если $A\cos 2\pi\nu t$ есть зна-

чение некоторой величины, например, электрического поля в точке M, то эта же величина принимает в точке M' на расстоянии r (вдоль луча) значение

$$A\cos 2\pi\nu\left(t-\frac{r}{V}\right).$$

При изучении переноса *энергии* нужно найти скорость, с которой распространяется в данной среде изменение *амплитуды*.

Рассмотрим, например, наложение двух волн с близкими частотами ν_1 и ν_2:

$$A\cos 2\pi\nu_1\left(t-\frac{r}{V_1}\right)+A\cos 2\pi\nu_2\left(t-\frac{r}{V_2}\right);$$

если

$$\nu_1=\nu+\delta\nu \quad \text{и} \quad \nu_2=\nu-\delta\nu,$$

то легко видеть, что наложение этих двух волн дает

$$2A\cos 2\pi\delta\nu\left(t-\frac{r}{U}\right)\cos 2\pi\nu\left(t-\frac{r}{V}\right),$$

где

$$\frac{1}{U}=\frac{\mathrm{d}\frac{\nu}{V}}{\mathrm{d}\nu}. \qquad [1, 9]$$

Изменение переменной амплитуды $A\cos 2\pi\,\delta\nu\left(t-\frac{r}{U}\right)$ представляет собой *явление*, распространяющееся с *групповой* скоростью U.

Определение скорости распространения *сигнала* частоты ν будет несколько более тонким[1]. „Сигналом" мы называем поток синусоидальных колебаний, появляющихся в определенный момент. Пройдя путь r, сигнал деформируется; гонцы, с чрезвычайно уменьшенной амплитудой, двигаются со скоростью света в пустоте, но основная часть сигнала приходит после. Можно показать, что скорость сигнала равна групповой скорости в том случае, если его частота не лежит вблизи полос поглощения.

В самом деле, внутри полос поглощения скорость группы принимает совершенно ненормальные значения, становясь бесконечной и даже отрицательной. Что касается скорости сигнала, то определенные значения ее всегда меньше чем c и довольно трудно определимы. Исключая эту аномальную зону, мы можем считать, что скорость группы U есть скорость переноса энергии.

---

[1] *A. Sommerfeld*, Ann. d. Phys. **44** (1914), pp. 177 à 122. *R. Brillouin*. Ibid, pp. 203 à 240.

4. Интенсивность и плотность энергии в диспергирующей среде. Скорость энергии

Рассмотрим теперь, как можно определить интенсивность и плотность энергии волны в диспергирующей среде. Пусть дана плоская волна, электрическое поле F которой имеет амплитуду A:

$$F = A\cos 2\pi\nu\left(t - \frac{r}{V}\right).$$

Для среды без дисперсии плотность энергии ρ выражалась бы соотношением

$$\rho = \frac{K\overline{F^2}}{8\pi} + \frac{\overline{H^2}}{8\pi} = \frac{KA^2}{8\pi}; \qquad V = \frac{c}{\sqrt{K}}, \qquad [\text{I, } 10]$$

где H — напряжение магнитного поля и где принято во внимание равенство средней электрической и магнитной энергии.

Интенсивность волны I измеряется количеством энергии, перенесенной в секунду через единицу поверхности, нормальной к лучу. Это дает

$$I = \rho V = KV\frac{A^2}{8\pi}. \qquad [\text{I, } 11]$$

В диспергирующей среде эти формулы изменяются. Плотность энергии ρ будет зависеть от частоты и вместо коэфициента $K(\nu)$ мы получим отличное от него $K_1(\nu)$

$$\rho = K_1(\nu)\frac{A^2}{8\pi}; \qquad [\text{I, } 12]$$

для определения же интенсивности I придется ввести скорость распространения энергии, которую я обозначу через U_1:

$$I = K_1 U_1 \frac{A^2}{8\pi}. \qquad [\text{I, } 13]$$

Это дает нам общий метод *для определения скорости U_1 переноса энергии*. Я покажу, что кроме зон аномальной дисперсии, т. е. кроме полос поглощения, скорость U_1 та же, что и скорость группы U.

Для определения U_1 нужно найти значение I, т. е. вычислить энергию, которую надо подводить в секунду на единицу поверхности волны, чтобы поддержать поток волн. Законы преломления дадут нам решение этого вопроса[1]. Рассмотрим плоскую волну

[1] *Leon Brillouin*,— Sur la propagation de la lumière dans un milieu dispersif, C. r. Acad Sci. Paris, 172 (5 dés 1921), стр. 1167. В этой статье есть небольшая ошибка: член, содержащий $\int eh\,ds$ (формула 8), должен быть исключен.

амплитуды A_1 и частоты ν, распространяющуюся в пустоте и падающую под углом η_1 на плоскость, отделяющую пустоту от среды, имеющей диэлектрическую постоянную K.

При этом получается отраженная волна с амплитудой A'_1 и преломленная волна с амплитудой A_2, распространяющаяся во второй среде под углом η_2. *Условия преломления* (непрерывность тангенциальной составляющей напряжения поля и нормальной составляющей индукции) *сохранят одинаковый вид как для диспергирующей, так и для недиспергирующей среды и введут только величину* $K(\nu)$.

Таким образом, количество энергии, проходящее в секунду через единицу площади поверхности раздела для недиспергирующей среды будет:

$$c\left(\frac{A_1^2}{8\pi}-\frac{A'^1}{8\pi}\right)\cos\eta_1=VK\frac{A_2^2}{8\pi}\cos\eta_2. \qquad [\text{I, } 14]$$

Это уравнение выражает закон сохранения энергии. Его левая часть есть разность между энергией, переносимой волнами падающими и отраженными, а правая часть есть энергия преломленных волн. Это уравнение может быть выведено непосредственно из законов преломления и будет верно также и для случая диспергирующей среды, так как эти законы всегда одинаковы; но в таком случае соотношение [14] уже не будет выражать закон сохранения энергии. Взамен него, сохранив старые обозначения, мы можем написать:

$$c\left(\frac{A_1^2}{8\pi}-\frac{A_1^2}{8\pi}\right)\cos\eta_1=U_1K_1\frac{A_2^2}{8\pi}\cos\eta_2. \qquad [\text{I, } 15]$$

Сравнивая эти два выражения, мы приходим к весьма простому выводу:

$$U_1K_1=VK. \qquad [\text{I, } 16]$$

Это уравнение точно определяет скорость энергии U_1; оно показывает, что в диспергирующей среде для интенсивности волны сохраняется то же выражение, что и в недиспергирующей среде:

$$I=U_1K_1\frac{A_2^2}{8\pi}=VK\frac{A_2^2}{8\pi}. \qquad [\text{I, } 17]$$

Однако, плотность энергии будет иметь другое значение для диспергирующей среды:

$$\rho=\frac{I}{U_1}. \qquad [\text{I, } 17']$$

Если ввести некоторые предположения о строении оптической среды, то легко вычислить K_1 и удостовериться в том,

что U_1 всюду, кроме области аномальной дисперсии, равна групповой скорости U. В классической теории преломления принято рассматривать оптическую среду, как составленную из элементарных осцилляторов числом N в 1 см³. При таких предположениях находим:

$$K = K_1 + \frac{4\pi N \frac{e^2}{m}}{\omega_0^2 - 2i\omega\rho - \omega^2}; \qquad \frac{c}{V} = Re\sqrt{\frac{K}{K_0}}, \qquad [I, 18]$$

где $\omega = 2\pi\nu$,
ω_0 — собственная частота осцилляторов,
e — их электрический заряд,
m — их масса,
ρ — коэфициент затухания,
K_0 — диэлектрическая постоянная пустоты,
$\frac{c}{V}$ — вещественная часть выражения $\sqrt{\frac{K}{K_0}}$, мнимая часть дает коэфициент поглощения.

Выражение для групповой скорости получается довольно сложным; но если рассматривать значения ω, сильно отличающиеся от ω_0, т. е. если не приближаться к полосам поглощения, то можно пренебречь членами, содержащими ρ. В таком случае получаем:

$$\frac{V}{U} = 1 + \frac{4\pi Ne^2}{Km} \cdot \frac{\omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2} \qquad (\omega \neq \omega_0) \qquad [I, 19]$$

С другой стороны нетрудно вычислить плотность энергии для волн амплитуды A; с этой целью достаточно взять сумму электрической и магнитной энергии поля, а затем потенциальной и кинетической энергии N осцилляторов.[1] Таким образом, вычислив K_1 и с помощью [16], мы получим:

$$\frac{V}{U_1} = \frac{K_1}{K_r} = 1 + \frac{4\pi Ne^2}{K_r m} \cdot \frac{\omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\rho^2\omega^2}, \qquad [I, 20]$$

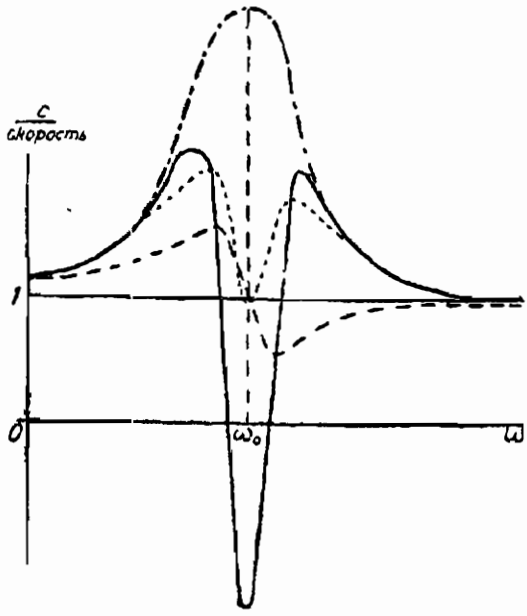
где K_r — вещественная часть K.

Итак, если вне зон аномальной дисперсии пренебречь членами с ρ, то отношение $\frac{V}{U}$ становится равным $\frac{V}{U_1}$. Внутри же этой зоны скорость U_1 заметно отличается от U.

На фиг. 2 показан ход изменения $\frac{c}{V}$, $\frac{c}{U}$, $\frac{c}{S}$ и $\frac{c}{U_1}$ в аномальной зоне (S — скорость сигнала, введенная в § 3). Говоря

[1] Детали вычисления приведены в приложении I в конце книги.

откровенно, определение S внутри аномальной зоны несовершенно, и в зависимости от чувствительности приемника, употребляемого для обнаружения сигнала, мы получим все значения, заключающиеся между S и U_1.



Фиг. 2.

Кривая $\frac{c}{V}$ (V—фазовая скорость),

Кривая $\frac{c}{U}$ (U—групповая скорость),

Кривая $\frac{c}{S}$ (S—скорость сигнала),

Кривая $\frac{c}{U_1}$ (U_1—скорость переноса энергии).

Вернемся к определениям, относящимся к тепловому излучению. Наши формулы [4] и [7], выведенные для такой недиспергирующей среды, как пустота, нуждаются в изменениях. Мы не сможем больше, как это сделано в [4] и [5], найти общие соотношения между полной плотностью энергии и ее полной интенсивностью, т. е. K, K_1, U_1 и V будут функциями частоты. Следовательно, нужно будет ограничить выбор частоты, предположив ее заключенной между ν и $\nu+d\nu$; тогда мы напишем:

$$\rho_{\nu\omega}\, d\nu\, d\Omega = \frac{I_{\nu\omega}}{U_1} d\nu\, d\Omega. \qquad [I, 7']$$

В случае вполне рассеянного излучения и изотропной среды эта формула легко интегрируема по $d\Omega$, и мы получаем:

$$\rho_\nu\, d\nu = \frac{4\pi}{U_1} I_{\nu\omega}\, d\nu. \qquad [I, 6']$$

Интегрированием по ν можно будет найти полную плотность энергии ρ и полную интенсивность I:

$$\rho = \int \rho_\nu\, d\nu = 4\pi \int \frac{I_{\nu\omega}}{U_1} d\nu; \qquad I = 4\pi \int I_{\nu\omega}\, d\nu. \qquad [I, 5']$$

Заметим, что между ρ и I нет никакого простого соотношения.

5. Излучение и поглощение

Обозначим через ε_ν коэфициент испускания тела для частоты ν. Этот коэфициент определяется следующим образом: объем нашего тела $d\tau$ испускает за время dt внутри телесного угла $d\Omega$ излучение частоты ν, энергия которого равна:

$$dE = \varepsilon_\nu \, d\tau \, dt \, d\Omega \, d\nu. \qquad [I, 21]$$

Для данного тела и для излучения частоты ν мы можем определить также коэфициент поглощения α_ν и рассеяния β_ν.

Следующие соотношения служат определениями. Падающая волна частоты ν и интенсивности I_ν, проходя в теле путь dl, испытывает ослабление вследствие рассеяния и поглощения:

$$dI_\nu = -(\alpha_\nu + \beta_\nu) I_\nu \, dl. \qquad [I, 22]$$

Пусть, например, падает волна частоты ν, направление которой задано внутри телесного угла $d\Omega$. Если $\rho_{\nu\omega}$ — плотность энергии этого излучения и если тело образует нормальную лучу поверхность dS и имеет толщину dl, энергия, поглощенная телом за время dt, будет равна, принимая во внимание [17']:

$$dE_a = \alpha_\nu U_1 \rho_{\nu\omega} \, d\tau \, d\nu \, d\Omega \, dt \qquad [I, 23]$$

и энергия, рассеянная во всех направлениях

$$dE_s = \beta_\nu U_1 \rho_{\nu\omega} \, d\tau \, d\nu \, d\Omega \, dt. \qquad [I, 24]$$

В уравнениях [I, 23] и [I, 24] $d\tau$ есть элемент объема $dS\,dl$ рассматриваемого тела.

Можно определить также коэфициент испускания E и абсорбции A для данной поверхности dS. Оба эти коэфициента будут, вообще говоря, функциями частоты ν, температуры T и угла Θ, образованного лучом с нормалью к поверхности.

Пусть мы имеем излучение частоты ν, распространяющееся внутри телесного угла $d\Omega$, ось которого составляет с нормалью к поверхности угол Θ. Энергия, испускаемая при этих условиях за время dt, будет равна:

$$dE_e = E(\nu, \Theta, T) \, dS \, d\nu \, d\Omega \, dt. \qquad [I, 21']$$

Для излучения интенсивности $I_{\nu\omega}$ энергия, поглощаемая за время dt, составит:

$$\begin{aligned} dE_a &= A(\nu, \Theta, T) I_{\nu\omega} \, dS \, d\nu \, d\Omega \, dt = \\ &= A(\nu, \Theta, T) U_1 \rho_{\nu\omega} \, dS \, d\nu \, d\Omega \, dt. \end{aligned} \qquad [I, 23']$$

6. Излучательная способность черного тела

Излучательная способность черного тела, как мы уже отмечали в начале главы, определяется как излучательная способность малого отверстия в стенке изотермического сосуда.

Пусть dS — площадь этого отверстия.

$$dS_n = dS \cdot \cos\Theta$$

будет проекцией dS на поверхность, нормальную рассматриваемому лучу. Энергия частоты ν, испускаемая поверхностью dS внутри бесконечно малого конуса $d\Omega$, ось которого составляет угол Θ с нормалью к поверхности, за время dt будет:

$$dE_\nu = I_{\nu\omega}\, dS_n\, d\nu\, d\Omega\, dt, \qquad [I, 25]$$

где $I_{\nu\omega}$ — интенсивность излучения ν внутри сосуда.

Следовательно, интенсивность $I_{\nu\omega}$ представляет собой излучательную способность черного тела при температуре T.

7. Законы Ламберта и Кирхгоффа

Рассмотрим сосуд, стенки которого абсолютно непроницаемы для тепла, содержащий какие-либо материальные частицы и излучение, и допустим, что в этом сосуде установилось состояние теплового равновесия. Тогда внутри сосуда будет наблюдаться состояние максимальной энтропии, и принцип Карно-Клаузиуса позволит строго предсказать ряд свойств установившегося теплового излучения.

1. Закон Ламберта[1]. В каждой точке лучистая энергия вполне рассеяна. Интенсивность одинакова для всех направлений луча, а также и для двух возможных состояний поляризаций одного и того же луча. Из этого закона следует, что излучательная способность черного тела в различных направлениях пропорциональна $\cos\Theta$, как это видно из формул предыдущего параграфа, если в них I считать независимым от Θ.

2. Закон скоростей Кирхгоффа. В неоднородной среде интенсивность I_ν излучения частоты ν при температуре T будет в каждой точке функцией скорости света V в этой точке.

---

[1] Этот первый закон почти самоочевиден. Предположим, что в точке O интенсивность излучения частоты ν имеет значение

$I_{1\nu}$ по направлению R_1

$I_{2\nu}$ по направлению R_2.



Фиг. 3.

Возьмем элемент S поверхности поглощающей частоту ν и подберем диафрагмы DD', сквозь которые мог бы пройти и на которые попал бы только один луч, идущий по оси этих диафрагм. Пусть E_ν — коэфициент излучения этой системы для частоты ν и температуры T, которую мы предположим одинаковой во всем сосуде. Расположенная перпендикулярно к лучу R_1 система получает за время dt энергию E_a, которую она поглощает:

$$E_a = I_{1\nu}\, S\, dt$$

Кирхгофф показал, что произведение $I_\nu V^2$ является универсальной функцией от ν и от T, функцией, не зависящей от особых свойств той или иной среды. Обозначим эту функцию через Φ и напишем:

$$I_\nu = \frac{1}{V^2}\Phi(\nu, T),$$

откуда

$$\rho_\nu = \frac{4\pi}{U_1 V^2}\Phi(\nu, T), \qquad [\text{I}, 26]$$

где V — фазовая скорость; U_1 — скорость переноса энергии.

Ниже мы изложим доказательство этого закона. В той формулировке, которая дается обычно этому закону, фазовую скорость смешивают со скоростью распространения энергии. Между тем, мы уже указали на то, что в диспергирующей среде эти скорости между собой заметно разнятся.

Возьмем среду с температурой T, и пусть ε_ν будет коэфициентом испускания, а α_ν — коэфициентом поглощения для частоты ν. Мы можем утверждать, что отношение этих двух величин $\frac{\varepsilon_\nu}{\alpha_\nu}$ равно излучательной способности черного тела для той же частоты и температуры, т. е.

$$\frac{\varepsilon_\nu}{\alpha_\nu} = I_\nu = \frac{I}{V^2}\Phi(\nu, T). \qquad [\text{I}, 27]$$

Этот закон получается непосредственно, если заметить, что данное тело, помещенное в сосуд с температурой T, поглощает за время dt столько же энергии частоты ν, сколько и испускает (см. формулы [21] и [23]).

и испускает за это же время энергию

$$E_a - E_\nu S\,dt.$$

Если же все тела находятся при одинаковой температуре, то в сосуде должно быть состояние равновесия, т. е.

$$E_a - E_\nu = 0; \qquad E_\nu = I_{1\nu}.$$

Перенося нашу поглощающую систему так, чтобы на нее попадал луч R_2, мы можем написать такое же равенство:

$$E_\nu = I_{2\nu}.$$

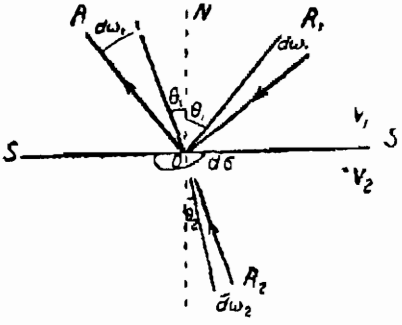
Так как E_ν не изменилось, то необходимо, чтобы $I_{1\nu} = I_{2\nu}$. Легко также показать равенство интенсивности двух возможных поляризаций для двух положений анализатора; необходимо только предположить, что анализатор помещен между двумя диафрагмами поглощающей системы и повторить предыдущее рассуждение для двух положений анализатора.

Точно также для коэфициентов E и A, относящихся к излучению поверхности (частота ν, поляризация, угол падения Θ и температура T даны) мы найдем;

$$\frac{E(\nu, \Theta, T)}{A(\nu, \Theta, T)} = I_\nu = \frac{1}{V^2}\Phi(\nu, T). \qquad [I, 28]$$

8. Доказательство закона Кирхгоффа

Докажем теперь второй закон Кирхгоффа. Для этого достаточно проверить случай одной поверхности раздела, на которой происходит преломление. Обобщение полученного результата для любого числа преломляющих поверхностей не составит труда.



Фиг. 4.

Рассмотрим поверхность SS, разделяющую среды, в которых скорости распространения будут соответственно равны V_1 и V_2.

Луч R_1O, падающий в точку O поверхности SS, частично отразится и частично преломится. Пусть r_1 есть коэфициент отражения этого луча, для которого мы предполагаем известными угол падения Θ_1, поляризацию и частоту.

Пусть теперь r_2 — коэфициент отражения от этой поверхности для луча R_2O, исходящего из второй среды под углом Θ_2, соответствующим Θ_1 и имеющим ту же поляризацию и частоту.

Преломленный луч, получающийся от луча R_2O, и отраженный луч, получающийся от R_1O, будут накладываться друг на друга как раз вдоль луча OR.

При температурном равновесии оба луча R_1O и OR должны иметь одинаковую интенсивность $I_{1\nu}$.

Напишем это условие точнее. Энергия, проходящая через элемент $d\sigma$ поверхности SS в направлении OR (или, точнее, внутри бесконечного узкого конуса с телесным углом $d\omega$ и осью OR), за время dt равна:

$$d\Theta = I_{1\nu}\, d\nu \cos\theta_1\, d\sigma\, dt\, d\omega.$$

Определим телесный угол:

1) бесконечно малым изменением $d\Theta_1$ угла Θ_1;

2) вращением всей фигуры вокруг нормали ON, как вокруг оси, на угол $d\varphi_1$.

Тогда

$$d\omega_1 = \sin\theta_1\, d\theta_1\, d\varphi_1.$$

Энергия dQ составлена из двух частей. Первая — от частичного отражения луча R_1O; полученная таким образом энергия равна:

$$dQ_1 = r_1 I_{1\nu}\, d\nu \cos\theta_1\, d\sigma\, dt\, d\omega_1;$$

вторая — от преломления луча R_2O; луч R_2O переносит на элемент поверхности $d\sigma$ за время dt следующую энергию:

$$I_{2\nu}\, d\nu \cos\theta_2\, d\sigma\, dt\, d\omega_2.$$

Одна часть этой энергии (r_2) отражается, а другая часть ($1 - r_2$) проникает в первую среду. Таким образом этот луч несет энергию

$$dQ_2 = (1 - r_2) I_{2\nu}\, d\nu \cos\theta_2\, d\sigma\, dt\, d\omega_2.$$

Напишем теперь соотношение

$$dQ = dQ_1 + dQ_2,$$

что дает

$$(1 - r_2)\, I_{1\nu} \cos\theta_1\, d\omega_1 = (1 - r_2)\, I_{2\nu} \cos\theta_2\, d\omega_2$$

или

$$\frac{I_{1\nu}}{I_{2\nu}} = \frac{1 - r_2}{1 - r_1} \frac{\cos\theta_2\, d\omega_2}{\cos\theta_1\, d\omega_1}.$$

Вычислим величину отношения во втором члене. Так как углы θ_1 и θ_2 соответствуют углам падения и преломления, то

$$\frac{\sin\theta_2}{\sin\theta_1} = \frac{V_2}{V_1};$$

телесные углы $d\omega_1$ и $d\omega_2$ также должны друг другу соответствовать. В виду того, что преломление не изменяет угла φ, получаем:

$$\varphi_1 = \varphi_2$$

и

$$\frac{d\omega_2}{d\omega_1} = \frac{\sin\theta_2}{\sin\theta_1} \frac{d\theta_2}{d\theta_1},$$

откуда

$$\frac{\cos\theta_2\, d\omega_2}{\cos\theta_1\, d\omega_1} = \frac{\sin\theta_2}{\sin\theta_1} \frac{\cos\theta_2\, d\theta_2}{\cos\theta_1\, d\theta_1} = \frac{V_2}{V_1} \frac{d\sin\theta_2}{d\sin\theta_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^2.$$

Окончательно, следовательно, находим:

$$\frac{I_{1\nu}}{I_{2\nu}} = \frac{1 - r_2}{1 - r_1} \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^2. \qquad [\text{I, } 28]$$

Отношение $\frac{I_{1\nu}}{I_{2\nu}}\frac{V_1^2}{V_2^2}$

является постоянной, не зависящей от поляризации и угла падения; таким образом необходимо, чтобы отношение $\frac{1-r_2}{1-r_1}$ тоже было постоянным. Но для нормального падения мы имели $r_1=r_2$ и, следовательно, отношение это постоянно равно 1. Отсюда

$$I_{1\nu}\,V_1^2=I_{2\nu}\,V_2^2; \qquad r_1=r_2. \qquad [I,\ 29]$$

Первое из этих соотношений дает закон Кирхгоффа в той форме, в какой мы его приводили раньше.

Второе показывает, что коэфициенты отражения для соответственных лучей равны.

Это главный случай общего закона, установленного Гельмгольцем[1]. Ослабление интенсивности луча (данной интенсивности, цвета и поляризации), происходящее на данной траектории от различных причин (отражение, преломление, поглощение, рассеяние и проч.) в точности равно потере интенсивности, которую испытывает на том же пути луч противоположно направленный (и имеющий тот же цвет и поляризацию).

В другом месте[2] я приводил примеры возможных обобщений этих результатов, именно я изучал, каким образом в различных условиях электромагнитное излучение может вызвать упругие колебания и обратно. К случаю таких преобразований энергии также приложимы законы Кирхгоффа и упомянутые здесь правила Гельмгольца.

9. Давление излучения

Прежде чем закончить изучение свойств черного излучения и изложить закон Стефана и Вина, нам необходимо вспомнить понятие о давлении излучения.

В электродинамике доказывается, что световой луч, падающий нормально на зеркало в пустоте, оказывает на него давление

$$p=\frac{2I}{V}=2\rho \qquad [I,\ 30]$$

где

I — интенсивность падающего луча,
V — его скорость,
ρ — плотность энергии.

---

[1] „Handbuch der physiologischen Optik", Leipzig, Leop. Voss., 1856, стр. 169.
[2] *L. Brillouin*, Thèse, „La Theorie ves solides et les quanta", Ann. Ec. Norm. Sup., т. **37**, 1920, стр. 359—459. См. главу III и IV.

Излучение или поглощение излучения с плотностью энергии ρ окажет давление

$$p=\rho,$$

направленное при излучении в сторону, противоположную испускаемому лучу, а при поглощении — в сторону распространения луча.

Следовательно, при отражении от зеркала плоской волны, падающей под углом Θ, давление излучения равно:

$$p=2\rho\cos^2\Theta. \qquad [\text{I, } 31]$$

Когда какой-нибудь сосуд содержит вполне рассеянное излучение, плотность энергии которого для всех направлений равна ρ, то стенки этого сосуда испытывают нормальное давление, величина которого равна:

$$p=\frac{1}{3}\rho. \qquad [\text{I, } 32]$$

Это выражение получается из предыдущих, если взять среднее по всем углам падения Θ; оно применимо как к случаям, когда стенки сосуда идеально отражают, так и тогда, когда стенки состоят из поглощающего и излучающего вещества.

Полученные результаты справедливы только для пустоты. В том же случае, когда волны распространяются в материальной среде, давление на отражающее зеркало будет выражаться довольно сложным отношением, зависящим от угла падения Θ и от поляризации. Для случая вполне рассеянного излучения эти формулы упрощаются, и мы получаем:

$$dp=\rho\, d\nu\,\frac{U}{V}\left(\frac{1}{3}+\frac{\partial\log V}{\partial\log d}\right), \qquad [\text{I, } 33]$$

где

d — плотность среды,

V — фазовая скорость,

U — групповая скорость,

ρ — плотность энергии излучения частоты ν во всех направлениях.

Я сделал в другом месте очень общие выводы из этих выражений [1].

---

[1] *L. Brillouin*, Thèse loc. cit., Глава V, Journal de Physique, т. 6 (1925), стр. 337; Ann de Physique, т. 4 (1925), стр. 558; Physique, юбилейный номер Лорентца (1925).

10. Закон Стефана-Больтцмана

Закон Стефана-Больтцмана говорит об изменении полной излучательной способности черного тела при изменении температуры.

Мы введем понятие температуры с помощью классической термодинамики, отметив, что энтропия есть полный дифференциал. Предположим, что перед нами пустой сосуд об'ема τ, содержащий тепловое излучение при температуре T. Этот сосуд может быть, например, цилиндром с подвижным поршнем и с зеркальными стенками. Произведем бесконечно малое изменение в нашей системе путем бесконечно малого расширения $d\tau$, и изменение температуры dT.

Общую плотность энергии излучения, содержащегося в объеме τ, назовем ρ.

Работа давления излучения при расширении на $d\tau$ равна;

$$d\mathfrak{T}=\frac{1}{3}\rho\, d\tau.$$

Изменение внутренней энергии системы равно:

$$dU=\rho\, d\tau+\tau\frac{\partial\rho}{\partial T}dT. \qquad [I, 34]$$

Составим выражение для изменения энтропии

$$dS=\frac{dU+d\mathfrak{T}}{T}=\frac{4}{3}\frac{\rho}{T}d\tau+\frac{\tau}{T}\frac{\partial\rho}{\partial T}dT. \qquad [I, 35]$$

Заметив, что изменение энтропии dS есть полный дифференциал, получим:

$$T\frac{\partial\rho}{\partial T}=4\rho. \qquad [I, 36]$$

Откуда, интегрируя,

$$\rho=aT^4;$$

для полной излучательной способности I черного тела мы получим на основании [5'] выражение вида:

$$I=AT^4; \qquad A=\frac{ca}{4\pi}. \qquad [I, 37]$$

Измерения хорошо подтвердили этот закон. Значения, найденные для a и A экспериментально, таковы:

Курльбаум: $A=1{,}69\cdot10^{-5}$ CGS, $a=7{,}06\cdot10^{-15}$ CGS

Фери: . . . $A=1{,}98\cdot10^{-5}$ CGS, $a=8{,}4\ \cdot10^{-15}$ CGS.

Из предыдущих выражений можем вывести, каков будет закон адиабатического расширения черного излучения. Для этого достаточно написать, что изменение энтропии $\mathrm{d}S$, в формуле [35] равно нулю и вместо ρ подставить его значение $a\tau^4$. Таким путем мы получим соотношение:

$$\left.\begin{aligned} \frac{4}{3}\frac{\rho}{T}\,\mathrm{d}\tau + \frac{\tau}{T}\frac{\partial\rho}{\partial T}\,\mathrm{d}T = 0, \\ \frac{1}{3}\frac{\mathrm{d}\tau}{\tau} + \frac{\mathrm{d}T}{T} = 0 \end{aligned}\right\} \qquad [\mathrm{I},\ 38]$$

откуда

$$\tau T^3 = \mathrm{const}. \qquad [\mathrm{I},\ 39]$$

Показатель 4 в законе Стефана получается непосредственно из коэфициента $\frac{1}{3}$ в выражении для давления.

В одной из своих первых работ по вопросу о давлении излучения Релей заметил, что выражение $p = \frac{1}{n}\rho$ для давления привело бы к закону $I = A \cdot T^{n+1}$.

Очень трудно провести рассуждение для материальной среды, для которой давление выражается законом [33]. Эти трудности происходят, во-первых, вследствие того, что скорость распространения зависит от частоты, и потому нельзя говорить об общем излучении, не принимая во внимание распределения энергии между различными спектральными областями; даже если рассматривать недиспергирующую среду, для которой $U = V$, то придется еще считаться с членом $\frac{\partial \log V}{\partial \log d}$.

С этим случаем мы встречаемся при попытках применить законы теплового излучения к изучению[1] термических свойств твердых тел. В этом случае, как я это показал, закон Стефана будет заменен *законом соответствия*, вводящим для каждого тела характеристическую температуру отсчета. Таким путем мы придем к теории теплоемкости Дебая.

II. Изотермическое излучение и энергия осциллятора при тепловом излучении. Закон Вина

11. Общие формулы

Задача о распределении энергии изотермического излучения в спектре самым тесным образом связана с изучением средней энергии, которую получает осциллятор при данной температуре.

[1] *Brillouin*, Thèse, loc. cit., глава VI.

Я напомню здесь некоторые из способов рассуждения, которые применялись в этом вопросе и приводят к такому выражению:

$$\rho(\nu, T)\mathrm{d}\nu = \frac{8\pi\nu^2}{UV^2} u_\nu \mathrm{d}\nu, \qquad [\text{II, 1}]$$

где

$\rho(\nu, T)$ — плотность энергии при температуре T для вполне рассеянного излучения частоты ν ($\mathrm{d}\nu$);

V — скорость фазы в рассматриваемой среде;

U — групповая скорость;

u_ν — средняя энергия, полученная при температуре T осциллятором частоты ν.

В пустоте $V = U = c$.

Все доказательства основываются на классических законах электродинамики, но они позволяют изучить очень различные типы осцилляторов, и показывают, что вышеприведенная формула вполне обща и совершенно не зависит от строения рассматриваемых осцилляторов. Этот результат очень важен для дальнейшего развития теорий, и потому я немного остановлюсь на его рассмотрении.

По представлениям их авторов, предыдущие рассуждения приводят к закону Релея. В самом деле, достаточно ввести классические гипотезы вероятности, чтобы заключить из них о равновероятном распределении энергии между различными степенями свободы; при этом каждый осциллятор получает среднюю энергию:

$$u_\nu = kT, \qquad [\text{II, 2}]$$

что дает формулу Релея:

$$\rho(\nu, T)\mathrm{d}\nu = \frac{8\pi\nu^2}{UV^2} kT\,\mathrm{d}\nu. \qquad [\text{II, 3}]$$

Однако в действительности все доказательства независимы от этих добавочных гипотез и также хорошо согласуются с различными другими теориями, как, например, с теорией квант.

Я рассмотрю эти рассуждения исторически, начиная со *взглядов* Планка, которые мне представляются заслуживающими внимания, несмотря на свои неправильности. Новые теории излучения, разрабатываемые Гейзенбергом и Паули, сохраняют формулу [1] и стремятся развить теорию полей, подчиненных квантовым условиям, в то время как у нас квантовые рассуждения соединяются с чисто классической теорией поля.

Формулы, вообще говоря, выводятся обычно для плотности тепловой энергии в пустоте. В этом случае коэфициент $\frac{1}{UV^2}$ в наших формулах заменится через $\frac{1}{c^3}$. Я покажу, каким обра-

зом все способы рассуждения могут быть обобщены для случая любой диспергирующей среды и как можно с их помощью различными путями проверить правильность выражения $\frac{1}{UV^2}$. Таким образом мы найдем подтверждение закона Кирхгоффа, высказанное в предыдущей главе. Эти следствия стали возможны благодаря понятиям, введенным нами в § 3.

12. Осциллятор Планка в пустоте

Наиболее простой вид осциллятора был изучен Планком. Он состоит из наэлектризованной частицы с зарядом e и с массой m, притягиваемым к неподвижному центру с силой пропорциональной расстоянию. Эта частица испускает свет согласно классическим законам. Потерянная энергия будет пропорциональна квадрату ускорения, что и вызывает некоторое затухание колебаний. Лоренц показал, что сила, вызывающая затухание и действующая на осциллятор, находящийся в пустоте, имеет вид:

$$f=\frac{2e^2}{3K_0c^3}\dddot{s}, \qquad [\text{II, 4}]$$

где s — смещение электрического заряда, а $\dddot{s}$ — его третья, производная по времени. Эта сила аналогична силе трения

$$f=-w\dot{s};$$

$$w=\frac{2\omega_0^2e^2}{3K_0c^3}, \qquad [\text{II, 5}]$$

если ω_0 — собственная частота осциллятора, а K_0 — диэлектрическая постоянная пустоты. Тем не менее эти оба выражения не эквивалентны, так как осциллятор может совершать вынужденные колебания с частотой отличной от ω_0. В действительности электромагнитное затухание вибратора чрезвычайно мало, и он может иметь частоты колебаний, лишь очень близкие к его собственной частоте; можно, следовательно, одинаково употреблять как [4], так и [5] выражение. Уравнение движения будет тогда иметь вид:

$$m\ddot{\vec{s}}=-m\omega_0^2\vec{s}-w\dot{\vec{s}}+e\vec{F}, \qquad [\text{II, 6}]$$

где F — электрическое поле. Легко вычислить энергию, получаемую осциллятором под действием электрического поля, направленного по оси Ox и имеющего частоту ν.

$$F_x=Ae^{i\omega t};\quad \omega=2\pi\nu.$$

Не останавливаясь на вычислении, мы дадим конечный результат; энергия будет равна:

$$E=\frac{A^2}{4}\frac{m(\omega_0^2+\omega^2)_2e^2}{m^2(\omega_0^2-\omega^2)^2+\omega^2w^2}. \qquad [II, 7]$$

Предположим, что электрическое поле образовано всецело рассеянным излучением; все средние квадратичные составляющих электрического поля по координатным осям равны в таком случае одной трети квадрата общего электрического поля, так что можно написать:

$$\frac{1}{2}A^2=F_x^2=F_y^2=F_z^2=\frac{1}{3}F^2. \qquad [II, 8]$$

Электрическая энергия равна $K_0\frac{F^2}{8\pi}$ на 1 см^3, а магнитная энергия имеет такую же величину. Мы отождествим сумму этих двух членов с плотностью энергии $\rho d\nu$ теплового излучения, что дает:

$$\frac{K_0F^2}{4\pi}=\rho(\nu)d\nu=\frac{3K_0}{2\pi}\frac{A^2}{4} \qquad [II, 9]$$

С другой стороны, мы предположим, что между фазами излучения различных периодов не существует никакой зависимости, так что полную энергию осциллятора можно получить, суммируя энергию, сообщенную волнами различных частот:

$$u_{\nu 0}=\sum E=\frac{4}{3K_0}\int\frac{m(\omega_0^2+\omega^2)e^2}{m^2(\omega_0^2-\omega^2)^2+\omega^2w^2}\rho\,d\omega;$$

$$d\omega=2\pi\,d\nu$$

Для облегчения интегрирования заметим, что так как коэфициент затухания w очень мал, то влияние оказывают только те частоты, которые очень близки к собственным частотам; это позволяет вынести ρ за знак интеграла, придав ему некоторое среднее значение $\rho(\nu_0)$ и произвести еще некоторые упрощения. После всех этих вычислений мы получим:

$$u_{\nu 0}=\frac{e^2}{3wK_0}\pi\rho(\nu); \qquad [II, 10]$$

и, подставляя сюда w по [5] получаем:

$$u_\nu=\frac{\pi c^2}{2\omega^2}\rho(\nu)=\frac{c^2}{8\pi\nu^2}\rho(\nu), \qquad [II, 11]$$

а это и есть та формула, на которую мы указывали.

13. Применение к материальной среде. Обсуждение вопроса

Для диспергирующей среды—реальной оптической среды—мы уже уточнили те понятия, которыми нам приходится здесь пользоваться (§ 3). Электрическое и магнитное поле осциллятора имеет ту же величину, что и для недиспергирующей среды с тем же показателем преломления. Энергия, потерянная осциллятором, тоже не изменится, так как мы уже видели, что интенсивность волны (перенесенная энергия) является инвариантным выражением, т. е. не изменяется; следовательно, коэфициент затухания w сохраняет свою величину.

Не так, однако, обстоит дело с плотностью энергии ρ. Мы уже получили соотношение:

$$\rho = \frac{K_1 F^2}{8\pi} = \frac{V}{U}\frac{KF^2}{8\pi} \qquad [\text{II}, 12]$$

и приходим к совершенно общей формуле:

$$u_\nu = \frac{UV^2}{8\pi\nu^2}\rho_\nu . \qquad [\text{II}, 13)$$

Это основное доказательство было предметом весьма глубокой дискуссии. Я приведу здесь наиболее простой способ доказательства.

Различные авторы хотели уточнить гипотезы о строении излучения, внимательно разбирая вопрос о порядке величины погрешности. Не желая вдаваться в эти детали, я скажу только, что совершенно необходимо, чтобы между фазами волн различной частоты, составляющих тепловое излучение, не существовало никакой зависимости. Мы предположим, следовательно, что излучение состоит из большого числа потоков (trains) волн различных частот, при чем фазы этих потоков совершенно независимы. Это как-раз те гипотезы, которые вводятся в оптике о природе света [1].

---

[1] Среди очень многочисленных работ по этим вопросам наибольшего внимания, мне представляется, заслуживают следующие:

M. Planck, Acht Vorlesungen über theoretische Physik, т. V. Ann. d Phys.; 4 (1921), стр. 556; Wärmes trahlung, 4 гл. I, стр. 148—169.

J. H. Jeans, Report of radiation and Quantum theory", стр. 11—14 phys. Soc. London, 1914.

H. A. Lorentz, Les théories statistiques et thermodynamique, Conferences faites au Collége de France в ноябре 1912 г.(B. G. Teibner, Leipzig, 1916), 61—67 и зам. VII.

Отвосительно формул изотермического излучения в диспергирующей среде можно прочесть весьма ценные замечания:

Не менее важным постулатом является допущение независимости между излучением различных направлений и одинаковости рассеяния излучения в различно ориентированных телесных углах.

Мы должны отметить важную роль, которую играет коэфициент затухания w. Можно было бы думать, что наши результаты останутся верными и в том случае, если действуют другие причины затухания. Молекула, помещенная в твердую или жидкую среду, могла бы вызвать упругие колебания, при чем происходило бы частичное рассеяние энергии. Газовые молекулы получают толчки от других молекул, при этом колебания прерываются; Лоренц показал, что эти толчки играют роль, аналогичную затуханию. В самом деле, все эти виды рассеяния ни в чем не изменят окончательного результата, так как каждой возможности, вызывающей затухание, соответствует возможность поддержать колебание. Удары между молекулами могут одинаково хорошо рассеивать или сообщать молекулам газа колебательную энергию. Молекулы твердого тела теряют энергию путем теплового излучения, но они также хорошо поглощают из окружающего их пространства тепловое излучение испускаемое другими твердыми телами.

Во всех случаях, когда можно провести расчеты до конца, мы получаем приведенные результаты, и это совпадение нельзя объяснить случайной причиной. Энергия, полученная осциллятором при данной температуре, имеет определенное значение и не зависит от частных условий, при которых происходит обмен энергии между осциллятором и окружающими телами. С точки зрения термодинамики было бы нелепо, чтобы один и и тот же осциллятор мог иметь при одинаковой температуре различную среднюю энергию в зависимости от того, с какими телами он находится во взаимодействии.

14. Случай произвольного осциллятора

Эти рассуждения могут быть перенесены на случай совершенно произвольных колебаний, например, для случая произ-

---

M. Laue, Ann, der Phys., 18 (1905) стр. 123-566. Он приходит к заключению, что скорость энергии равна групповой скорости всюду, за исключением зоны аномальной дисперсии, где эти определения неудовлетворительны. Мы покажем далее, как можно преодолеть представляющиеся трудности.

E. Kretschmann Ann. der Phys., 65 (1921), стр. 310—334. Leitschr. f. phys. 5 (19 1), стр. 77. Автор подчеркивает условие независимости фаз для изучения различных частот. Это приводит к некоторому отличию от нашей формулы (I). Против метода изложения, где бесконечно малые волны (волны удара) играют основную роль, на мой взгляд можно возражать. Рассмотрения Планка и Джинса представляются мне более правильными.

вольных собственных колебаний частоты ν (материального тела, произвольной формы). Лучшее, что я могу сказать по этому вопросу, это повторить замечание Лоренца [1].

„Возьмем тело M и поместим его в пространство, наполненное изотермическим излучением, для которого данное тело прозрачно. В этом случае все частицы системы колеблются и испускают излучение, которое вызывает затухание собственных колебаний системы. Можно, следовательно, поставить вопрос, как мы это делали для осцилляторов Планка, каково будет соотношение между энергией колебаний, возбужденных в теле, и окружающей тепловой энергией. Для того, чтобы предыдущая теорема могла быть приложена, нужно выбрать такие условия, при которых затухание собственных колебаний было очень мало. Можно считать, что мы поступаем таким образом: поместим тело M в сосуд C, имеющий внутреннюю и наружную отражающие поверхности, при чем имеется полный контакт тела с сосудом. Предположим сначала, что наш сосуд совершенно закрыт и таким образом никакой связи между телом M и внешним тепловым излучением нет. В этих условиях ни одна из колеблющихся частиц не встречает в своем движении никакого сопротивления.

Система совершает собственные незатухающие колебания, соответствующие различным степеням свободы, для каждой из которых существует вполне определенный период колебаний. Предположим теперь, что мы проделали в сосуде C маленькое отверстие. В результате излучения из сосуда немедленно начнется затухание собственных колебаний; но, если отверстие достаточно мало, это затухание очень слабо. С другой стороны, то стационарное состояние, которое не замедлит установиться внутри сосуда, является состоянием вынужденных колебаний, и можно показать, что энергия, соответствующая каждой степени свободы, будет иметь то же значение, что и для линейного осциллятора".

Это достаточно тонкое доказательство дано автором в 7-м примечании[2]. Этот результат легко обобщить следующим образом. Рассмотрим сосуд C, о котором уже говорилось выше, и предположим, что количество материи в нем уменьшается (наши рассуждения от этого не изменятся); если даже сосуд будет совершенно пуст, он все еще сможет колебаться.

Акустический резонатор Гельмгольца имеет вполне определенную собственную частоту, получающуюся в результате интерференции волн, отраженных от стенок. Все про-

---

[1] *Lorentz*, Les théories statistiques en thermodynamique, Conferences au Collége de France, стр. 66.

[2] Loc. cit., стр. 110—112.

исходит так, как-будто он имеет степень свободы, соответствующую частоте ν.

Точно так же наш пустой сосуд, в котором свет может распространяться и отражаться от стенок, будет иметь собственные характеристические частоты. Это будут частоты, соответствующие основным тонам колебания и всем колебаниям высшего тона, которые могут получиться в сосуде. Для каждого из этих тонов пустой сосуд представляет собой электромагнитный резонатор, и наша формула (1) приложима к нему.

15. Собственные частоты сосуда

Мы можем снова получить эти результаты в несколько ином виде. Будем искать собственные частоты сосуда с отражающими стенками, которые заключены между ν и $\nu+d\nu$. Джинс дал очень подробные вычисления, принципы которых я изложил и которые позволяют осуществить такой подсчет. Можно показать, что если рассматривать достаточно большие частоты, то число собственных частот, заключающихся между ν и $\nu+d\nu$ не зависит от сосуда. Для этого необходимо, чтобы длина волны λ была очень мала сравнительно с размером сосуда [1].

Джинс сделал вычисления для сосуда, имеющего форму прямоугольного параллелепипеда; Дебай с помощью сферических функций произвел аналогичный подсчет для сферического сосуда. Результаты этих авторов в случае больших частот совпадают и выражаются формулой:

$$dN=\Theta\frac{8\pi\nu^2}{UV^2}\,d\nu, \qquad [II, 14]$$

где dN—число собственных колебаний частоты;

U—групповая скорость;

V—фазовая скорость электромагнитных волн в прозрачной среде, наполняющей сосуд;

Θ—объем сосуда.

Легко видеть, что эта формула приводит нас почти непосредственно к тем, которые мы вывели в предшествующем параграфе. Если каждая степень свободы частоты ν получает энергию u_ν, то энергия частоты ν во всем объеме Θ, будет $u_\nu dN$, и плотность энергии $\rho(\nu)$ будет иметь вид:

$$\rho(\nu)d\nu=\frac{u_\nu\,dN}{\Theta}=\frac{8\pi\nu^2}{UV^2}\,u_\nu p\nu. \qquad [II, 15]$$

---

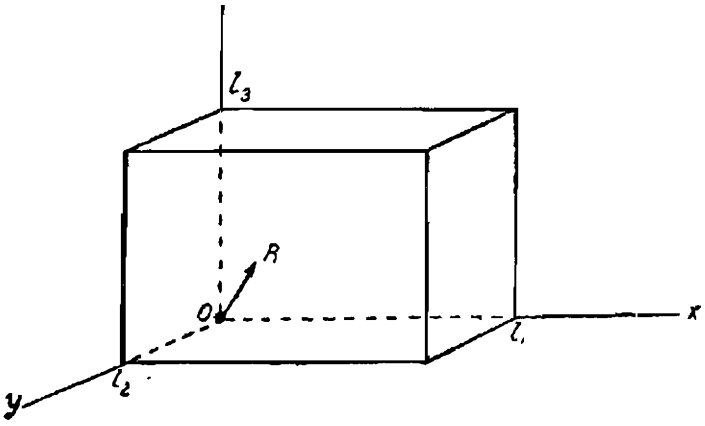
[1] *H. Jeans, phil.* Mag 10(1905), стр. 91.
P. Debye, Ann. der Phys. 39 (1912), стр. 798.
H. Weyl, Math. Ann., 71 (1911), стр. 1213.

Итак, следуя по пути обратному тому, которым мы шли раньше, мы приходим к почти тождественной формуле. Единственная разница между [1] и [15] состоит в том, что вместо U_1 (скорости энергии) в [15] стоит U (групповая скорость); мы уже видели, что U совпадает с U_1 для всех частот вне зоны аномальной дисперсии, и, следовательно, рассуждения Джинса, которые приводят к формуле [14] уже неверны для этой зоны.

Присутствие диполей, образующих преломляющую среду, и дающих сильное поглощение делает в таком случае невозможным подсчёт собственных частот. Формула [1], однако, дает результат, вполне пригодный для общего случая.

16. Вычисление собственных колебаний прямоугольного параллелепипеда

Я изложу возможно проще принцип, на котором основаны рассуждения Джинса.



Фиг. 5.

Рассмотрим прямоугольный параллелепипед, стороны которого имеют длину l_1 по оси OX, l_2 по оси OY и l_3 по оси OZ. Предположим, что объем $\Theta = l_1 l_2 l_3$ ограничен стенкой из идеально отражающего материала. Нам нужно найти собственные колебания. По аналогии с классическими результатами для акустических труб нам известно, что основные колебания соответ-

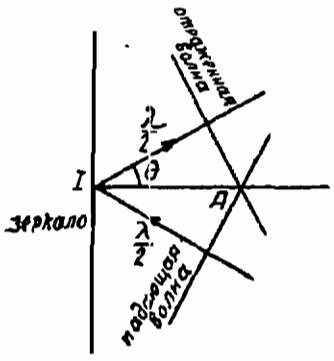
ствуют пучности внутри сосуда и узлам на стенках. Но один или несколько узлов возможны на каждом ребре и это даст нам колебания высшего порядка.

Вектор OR, направленный вдоль светового луча, имеет длину, равную единице; его составляющие будут α, β, γ, при чем

$$\alpha^2+\beta^2+\gamma^2=1,$$

где α, β, γ—направляющие косинусы луча. Путем отражения от различных стенок этот вектор перейдет в свои восемь зеркальных отражений, видимых в этих зеркалах: их составляющие будут:

$$\pm\alpha, \quad \pm\beta, \quad \pm\gamma.$$



Фиг. 6.

Рассмотрим прежде всего результат отражения от плоскости YOZ. Вследствие интерференции между падающими и отраженными волнами появляются стоячие волны; величина (например, магнитное поле по OX), которая будет равна нулю на отражающей плоскости, даст ряд узловых плоскостей в точках

$$x=n_1\frac{\lambda}{2\alpha},$$

где n_1—целое число.

На фиг. 6 этот результат виден непосредственно. Волны падающие и отраженные интерферируют в точке A, расстояние которой от зеркала равно:

$$IA=\frac{\lambda}{2\cos\vartheta}=\frac{\lambda}{2\alpha}.$$

Это колебательное состояние между двумя отражающими плоскостями $x=0$ и $x_1=l_1$ будет устойчивым, если вторая плоскость совпадает с одной из узловых плоскостей, что дает условие:

$$l_1=n_1\frac{\lambda}{2\alpha}, \qquad \text{[II, 16]}$$

где n_1— целое число.

Отражения от плоскостей, перпендикулярных к OY и OZ, дадут место аналогичным явлениям и узловые плоскости для них будут:

$$y=n_2\frac{\lambda}{2\beta}; \qquad z=n_3\frac{\lambda}{2\gamma}.$$

Устойчивое колебательное состояние параллелепипеда мы получим написав условия:

$$l_2 = n_2 \frac{\lambda}{2\beta}; \quad l_3 = n_3 \frac{\lambda}{2\gamma}.$$

Эта параллелепипедная решетка стоячих волн будет характеризована тремя целыми числами n_1, n_2 и n_3, которые дают число узловых точек на каждом ребре. Электрические и магнитные величины в этом случае получают вид функции:

$$\left.\begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix}\right\} \frac{\pi n_1 x}{l_1}; \quad \left.\begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix}\right\} \frac{\pi n_2 y}{l_2}; \quad \left.\begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix}\right\} \frac{\pi n_3 z}{l_3}.$$

Когда составляют систему значений электрического и магнитного поля для такого рода колебаний, то находят два решения. Эти решения отвечают двум возможным состояниям поляризации, которые перпендикулярны между собой и перпендикулярны к световому лучу α_1, β_1, γ. Каждая система целых чисел n_1, n_2, n_3 дает нам, таким образом, два собственных колебания частоты ν.

Для того, чтобы найти ν, достаточно возвести в квадрат три уравнения [16] и сложить их, обратив внимание на условие $\alpha^2+\beta^2+\gamma^2=1$. Таким образом мы получим:

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{\nu^2}{V^2} = \left(\frac{n_1}{2l_1}\right)^2 + \left(\frac{n_2}{2l_2}\right)^2 + \left(\frac{n_3}{2l_3}\right)^2. \qquad [II, 17],$$

Как же мы сможем подсчитать число собственных частот, заключенных между двумя близкими пределами ν и $\nu+d\nu$? Некоторое искусство в наших рассуждениях поможет нам это сделать.

17. Подсчет собственных колебаний данной частоты

Рассмотрим прямоугольную систему координат $O\xi\eta\zeta$ и точки имеющие в ней координаты:

$$\xi = \frac{n_1}{2l_1}; \quad \eta = \frac{n_2}{2l_2}; \quad \zeta = \frac{n_3}{2l_3}; \qquad [II, 18]$$

где n_1, n_2 и n_3 — целые числа.

Эти точки образуют правильную пространственную решетку, при чем число точек, приходящихся на единицу объема, равно:

$$\delta = 8 l_1 l_2 l_3.$$

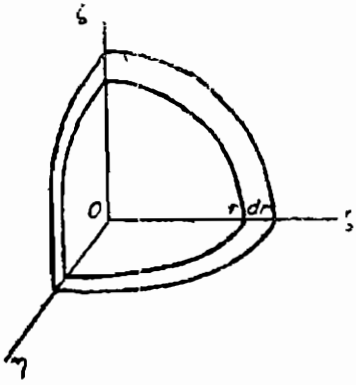
Уравнение [17] дает сферическую поверхность в пространстве $\xi\eta\zeta$, имеющую радиус:

$$r = \frac{\nu}{V}. \qquad [II, 19]$$

Изменению $d\nu$ частоты ν соответствует изменение dr радиуса r:

$$dr = d\frac{\nu}{V} = \frac{1}{U}\,d\nu; \qquad \frac{1}{U} = \frac{d\frac{\nu}{V}}{d\nu}, \qquad [II, 20]$$

где U — согласно [17] есть групповая скорость. Если радиус r достаточно велик по сравнению с расстояниями $\frac{1}{2l_1}$, $\frac{1}{2l_2}$, $\frac{1}{2l_3}$ между точками решетки, то мы можем приближенно вычислить число точек, заключенных в шаровом слое между сферами радиусов r и $r+dr$. Объем шарового слоя равен:



Фиг. 7.

$$4\pi r^2\,dr = 4\pi\frac{\nu^2}{UV^2}\,d\nu. \qquad [II, 21]$$

Но, так как нас интересуют только положительные ξ, η, ζ, то мы должны рассматривать ту часть слоя которая лежит в первом октанте; и потому выражение [21] мы разделим на 8. Число точек, заключенных в этом объеме, в одном октанте приблизительно выражается произведением их объема на плотность δ:

$$dn = l_1 l_2 l_3 \frac{4\pi\nu^2}{UV^2}\,d\nu. \qquad [II, 22]$$

Каждой тройке целых чисел n_1, n_2, n_3, т. е. каждой точке решетки ξ, η, ζ, соответствуют *два* собственных колебания. Число собственных колебаний, частоты которых заключены между ν и $\nu+d\nu$, следовательно, равно:

$$dN = 2dn = \Theta\frac{8\pi\nu^2}{UV^2}\,d\nu; \qquad (\Theta = l_1 l_2 l_3). \qquad [II, 23]$$

Мы приходим вновь к тому же результату [14].

Формула [23] действительна лишь тогда, когда радиус r очень велик по сравнению с $\frac{1}{l_1}$, $\frac{1}{l_2}$, $\frac{1}{l_3}$. Это означает, что длина волны $\lambda = \frac{V}{\nu} = \frac{1}{r}$ очень мала сравнительно с размерами l_1, l_2 и l_3 нашего сосуда. dN различных собственных колебаний имеют почти одинаковые частоты; их лучевые направления различны. Вектор OR (§ 16, фиг. 5) имеет составляющую

$$\alpha = \frac{n_1}{2l_1}\lambda = \lambda\xi, \qquad \beta = \lambda\eta, \qquad \gamma = \lambda\zeta,$$

т. е. он имеет то же направление, что и вектор, соединяющий начало с точкой ξ, η, ζ, соответствующей собственным (характеристическим) числам n_1, n_2, n_3.

Мы могли бы задаться целью найти число собственных колебаний, направления лучей которых лежат в телесном углу $d\Omega$; оно было бы равно числу точек, лежащих в малом объеме, вырезанном телесным углом $d\Omega$ в нашем сферическом слое, т. е.

$$dN_\omega = 8\Theta \frac{2\nu^2}{UV^2} d\nu\, d\Omega. \qquad [II, 24]$$

Коэфициент 8 получается вследствие невозможности различить в этой проблеме начальный луч от его восьми отражений в различных зеркалах. Ориентация конуса с телесным углом $d\Omega$ не играет никакой роли.

Важно отметить, что различные степени свободы одинаково распределены между различными направлениями. Приписывая каждой частоте колебаний энергию u_ν, мы получаем в сосуде равномерно рассеянное излучение, что вполне согласно с законом Ламберта.

Однако, прежде чем перейти к рассмотрению этого закона, надо заметить следующее. Мы пользовались до сих пор представлением пространства с отражающей плоскостью. Те же самые результаты можно получить и при рассмотрении бесконечно протяженной среды циклического строения.

Этот метод был внесен Бором при исследовании колебаний кристаллической решетки. Чтобы избежать трудностей, которые вносятся в задачу отражением на поверхностях, Бор рассматривал бесконечно протяженное пространство, в котором каждое свойство $f(x, y, z)$ во всех точках

$$x + m_1 l_1, \quad y + m_2 l_2, \quad z + m_3 l_3, \ldots$$

(m_1, m_2, m_3, ... — целые числа) периодически получает одно и то же числовое значение. Собственные колебания подобной циклической среды есть плоские волны

$$f(x, y, z, t) = A \cos 2\pi (\nu t - ax - by - cz)$$

$$a = \frac{n_1}{l_1}; \quad b = \frac{n_2}{l_2}; \quad c = \frac{n_3}{l_3},$$

при условии, что n_1, n_2, n_3 — положительные или отрицательные целые числа. Коэфициенты a, b, c, удовлетворяют условию

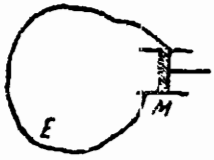
$$\frac{1}{\lambda^2} = a^2 + b^2 + c^2 = \left(\frac{n_1}{l_1}\right)^2 + \left(\frac{n_2}{l_2}\right)^2 + \left(\frac{n_3}{l_3}\right)^2.$$

Этот результат отличается от формулы [17] тем, что в знаменателях исчезли коэфициенты 2. Если производить подсчет

собственных колебаний, пользуясь этим результатом, то мы получим в восемь раз меньшее число точек в пространстве ξ, η, ζ, чем ранее, однако, так как целые числа n_1, n_2 и n_3 могут иметь теперь и отрицательные значения, то придется принять во внимание все октанты и, в конце концов, мы придем к уже полученному ранее результату.

13. Закон Вина

Средняя энергия $u(\nu, T)$, полученная одной из степеней свободы, зависит от двух переменных: от частоты ν и от температуры T. Закон Вина позволяет утверждать, что эта функция имеет вид



Фиг. 8.

$$u(\nu, T) = \nu E\left(\frac{\nu}{T}\right), \qquad [\text{II, 25}]$$

где F — функция отношения $\frac{\nu}{T}$. Специальные гипотезы будут необходимы для того, чтобы уточнить вид этой функции. Формула, выведенная на основании предыдущих параграфов, показывает тогда, что плотность энергии изотермического излучения должна иметь вид:

$$\rho(\nu, T)\,d\nu = \frac{8\pi\nu^3}{UV^3} F\left(\frac{\nu}{T}\right) d\nu. \qquad [\text{II, 26}]$$

Этому закону давались различные доказательства. Одно из наиболее известных основано на изучении отражения излучения от движущегося зеркала.

Рассмотрим сосуд E, содержащий изотермическое излучение и закрытый зеркальным поршнем. Перемещая поршень, мы производим определенную работу, так как излучение оказывает давление на поршень. Мы уже рассматривали этот вопрос, говоря о законе Стефана. В результате мы нашли [I, 39], что при бесконечно медленном изменении температура излучения T изменяется, как кубический корень из объема.

Продолжая подобное рассмотрение, можно искать распределение излучения после воздействия. Для этого необходимо детальное изучение законов отражения от движущегося зеркала, так как при отражении будет меняться частота излучения вследствие эффекта Допплера. Распределение между различными направлениями также подвергается изменениям, но можно показать, что при бесконечно медленном перемещении поршня излучение, полностью рассеянное в начале опыта, останется таким же к концу опыта. Происходит только изменение температуры и частоты. Это излучение заставляет предвидеть, таким

образом, существование закона распределения энергии по различным частотам, при данной температуре T, которое изменяется при изменении температуры. Приведенное соотношение, которое мы выше написали, и составляет закон Вина. Классическое доказательство несколько длинно и оно применимо только в случае электромагнитного излучения; но закон Вина имеет гораздо более широкий смысл и связан с очень важными свойствами, действительными для любой механической системы. Я приведу здесь это доказательство, основанное на одном теореме Больтцмана.

Больтцман показал, что количество теплоты, которое нужно сообщить для изменения соотношения периодической системы с периодом τ, имеет вид:

$$dQ = \frac{2d(\overline{\tau E_{кин}})}{\tau}, \qquad [II, 27$$

где $\overline{E}_{кин}$ — средняя кинетическая энергия системы.

Общее доказательство предполагает только, что законы, управляющие системой, подчиняются принципу наименьшего действия, откуда можно заключить, что формула Больтцмана применима к любой механической системе. Эта формула применима также и к электромагнитной системе, так как известно, что электродинамика может быть выведена из принципа наименьшего действия, при условии, если рассматривать электрическую энергию как потенциальную, а магнитную как кинетическую. Необходимо напомнить, что периодическая система может очень сильно отличаться от осциллятора. Осциллятор характеризуется тем, что его частота не зависит от амплитуды колебаний; однако, можно рассматривать колеблющуюся систему-частота которой зависит от амплитуды или системы масс, описывающих замкнутые орбиты (эллипсы закона тяготения и т. п.). Закон Больтцмана применим во всех этих случаях, если только система имеет определенный период τ.

Частный случай, который нас особенно интересует, это осциллятор. Для этого случая формула упрощается; в самом деле, известно, что средняя кинетическая энергия осциллятора равна половине его полной энергии:

$$2\overline{E}_{кин} = u_\nu. \qquad [II, 28]$$

Мы следовательно, можем написать:

$$dQ = \frac{d(\tau u_\nu)}{\tau} = \nu d\left(\frac{u_\nu}{\nu}\right), \qquad [II, 29]$$

вводя вместо периода τ частоту ν. Принцип Карно-Клаузиуса требует, чтобы выражение $\frac{dQ}{T}$ было полным дифференциалом.

Если мы рассмотрим величину

$$dS=\frac{dQ}{T}=\frac{\nu}{T}\,d\left(\frac{u_\nu}{\nu}\right), \qquad [II, 30]$$

то мы непосредственно видим, что второй член интегрируется только тогда, когда $\frac{\nu}{T}$ и $\frac{u_\nu}{\nu}$ суть функции одна другой; следовательно, можно написать:

$$\frac{u_\nu}{\nu}=F\left(\frac{\nu}{T}\right). \qquad [II, 31]$$

И таким образом получаем закон Вина.

19. Адиабатическое преобразование

Формула Больцмана позволяет также определить, как изменится рассматриваемая система, если ее подвергнуть адиабатическому изменению. Как и в термодинамике, мы определим это изменение двумя следующими условиями:

1. Производимое изменение должно быть бесконечно медленным, так что в каждый момент состояние системы бесконечно мало отличается от состояния изотермического равновесия; это условие *обратимости*.

2. Не должно быть никакого обмена тепла между рассматриваемым телом и окружающим. Обмен энергии должен быть ограничен той работой, которая расходуется на изменение рассматриваемого параметра. При этих условиях формула Больцмана показывает, что мы получили:

$$dQ=0,$$

т. е.

$$\tau\,\overline{E}_{\text{кин}}=\text{const}, \qquad [II, 32]$$

или для случая осциллятора

$$\tau\,u_\nu=\frac{u_\nu}{\tau}=\text{const}.$$

Я приводил выше классическое доказательство закона Вина; легко видеть, что идея этого доказательства заключается в изучении адиабатического изменения, которому подвергается излучение, заключенное внутри сосуда. Этим адиабатическим изменением является смещение зеркального поршня силою светового давления.

Подробное рассмотрение изменения распределения энергии, сопровождающего движение поршня, приводит к выводу, что выражение:

$$\frac{u_\nu}{\nu}=\frac{\rho U V^2}{8\pi\nu^3}=F\left(\frac{\nu}{T}\right). \qquad [II, 33]$$

остается инвариантным. Мне кажется, Эренфест первый решительно указал на основную роль, которую играет этот адиабатический инвариант.

Заметим сразу, что теория Планка определяет числовую величину адиабатического инварианта. Согласно этой теории отношение $\frac{u_\nu}{\nu}$ для линейного осциллятора равно целому кратному определенной величины h:

$$u_\nu = n h \nu \qquad \text{[II, 34]}$$

(n=целому числу).

Это отношение инвариантно, как мы увидим ниже. Возьмем осциллятор с энергией n квант и подвергнем его адиабатическому изменению; он теряет или приобретает энергию, но вместе с тем его частота ν изменяется, так что число квант остается неизменным.

Осциллятор Планка, способный принимать целое число квант, кажется нам теперь фикцией. Условия, установленные Бором в его модели атома, имеют совершенно другой вид. Мы знаем, что в действительности они основываются также на диабатической инвариантности. Формула Больтцмана, которую мы здесь приводим, играет, следовательно, основную роль во всех этих теориях. Именно поэтому мы предпочли ее ввести здесь же и связать непосредственно с законом Вина. Действительно, очень важно хорошо усвоить, почему квантовые гипотезы оставляют в силе закон Вина, и убедиться, что здесь перед нами не счастливая случайность, но очень глубокая и совершенно общая закономерность.

20. Адиабатическое расширение излучения

В § 16 мы рассматривали различные виды собственных колебаний параллелепипеда. Эти результаты позволяют нам иллюстрировать тот механизм, который приводит к закону Вина, и проверить инвариантность выражения $\frac{u_\nu}{\nu}$.

Рассмотрим собственное колебание, характеризуемое тремя целыми числами n_1, n_2 и n_3; частота ν дается соотношением [17]:

$$\left(\frac{2\nu}{V}\right)^2 = \left(\frac{n_1}{l_1}\right)^2 + \left(\frac{n_2}{l_2}\right)^2 + \left(\frac{n_3}{l_3}\right)^2. \qquad \text{[II, 35]}$$

Допустим, что грань $x=l_1$ нашего параллелепипеда может медленно перемещаться как подвижный поршень и посмотрим, как изменятся собственные колебания. Предположим, что мы имеем бесконечно медленное перемещение, так что интерференция всегда возможна и способна давать в каждый момент

тон колебаний, соответствующий мгновенному значению величины l_1. Период будет постоянно изменяться, и мы получим:

$$4\frac{\nu d\nu}{V^2} = -\left(\frac{n_1}{l_1}\right)^2\frac{dl_1}{l} \quad \text{или} \quad \frac{d\nu}{\nu} = -\alpha^2\frac{dl_1}{l_1}, \qquad [\text{II, 36}]$$

где α — косинус угла падения того луча, который дает интерференцию на отражающей плоскости, перпендикулярной к OX; используя соотношение (35), получаем:

$$\alpha^2\left[\left(\frac{n_1}{l_1}\right)^2+\left(\frac{n_2}{l_2}\right)^2+\left(\frac{n_3}{l_3}\right)^2\right]=\left(\frac{n_1}{l_1}\right)^2. \qquad [\text{II, 37}]$$

Энергия рассматриваемого колебания u_ν изменится во время этого расширения. Давление излучения на движущееся зеркало производит работу:

$$du_\nu = -p\,dv = -u_\nu\alpha^2\frac{dv}{v} = -u_\nu\alpha^2\frac{dl_1}{l_1}, \qquad [\text{III, 38}]$$

так как объем v изменяется пропорционально l_1 и давление излучения равно плотности энергии $\frac{u_\nu}{v}$, умноженной на квадрат косинуса угла падения, равного α^2. Сравнивая два вышеприведенных выражения, получаем:

$$\frac{du_\nu}{u_\nu}-\frac{d\nu}{\nu}=0; \qquad \frac{u_\nu}{\nu}=\text{const}. \qquad [\text{III, 39}]$$

Мы, стало быть, проверили инвариантность выражения

$$\frac{u_\nu}{\nu}.$$

Для того, чтобы определить температуру излучения, нужно взять среднюю энергию излучения различных частот. Мы перенумеровали собственные колебания, частоты которых заключены между ν и $\nu+d\nu$, и отметили, что эти колебания равномерно распределены по всем направлениям пространства. При этих условиях средний квадрат косинусов $\overline{\alpha^2}$, как известно, равен одной трети. Среднее изменение частоты будет таким образом:

$$\frac{\overline{d\nu}}{\nu} = -\overline{\alpha^2}\frac{dv}{v} = -\frac{1}{3}\frac{dv}{v}. \qquad [\text{II, 40}]$$

Но температура T связана с объемом v следующим соотношением, которое мы уже проводили, говоря о законе Стефана:

$$vT^3 = \text{const}: \qquad -\frac{1}{3}\frac{dv}{v} = \frac{dT}{T}. \qquad [\text{II, 41}]$$

Мы видим, что наше адиабатическое расширение оставляет неизменным среднее значение $\frac{\nu}{T}$.

Выражения $\frac{u_\nu}{T}$ и $\frac{\nu}{T}$ остаются, следовательно, неизменными при наших преобразованиях. Мы должны допустить, что объединяющее их соотношение имеет универсальный вид:

$$\frac{u_\nu}{\nu} = F\left(\frac{\nu}{T}\right)$$

и таким образом мы вновь приходим к закону Вина.

Итак, классическое доказательство весьма упрощается, благодаря подробному рассмотрению частей колебания нашего сосуда.

Отметим, что степени свободы частоты ν до и после изменения равномерно распределены между различными направлениями. Мы уже доказали это свойство в § 17 для любого сосуда.

21. Следствие из закона Вина

Полная плотность энергии ρ_ν излучения частоты ν во всех направлениях равна:

$$\rho_\nu \, d\nu = \frac{8\pi\nu^3}{UV^2} F\left(\frac{\nu}{T}\right) d\nu. \qquad [II, 42]$$

Интенсивность J_ν для частоты ν и телесного угла $d\omega$ имеет вид:

$$J_\nu \, d\nu \, d\omega = \frac{2\nu^3}{V^2} F\left(\frac{\nu}{T}\right) d\nu \, d\omega. \qquad [II, 43]$$

Если относить интенсивность не к частоте ν, а к длине волны λ, то мы найдем:

$$J_\lambda \, d\lambda \, d\omega = 2\frac{V^2}{\lambda^5} F\left(\frac{V}{\lambda T}\right) d\lambda \, d\omega \qquad [II, 44]$$

в силу соотношений:

$$J_\lambda \, d\lambda = J_\nu \, d\nu; \qquad \nu\lambda = V; \qquad d\nu = -\frac{V}{\lambda^2} d\lambda.$$

Раз эти формулы доказаны, то мы можем уточнить понятие температуры излучения. Рассмотрим пучок лучей, частоты которых заключены между ν и $\nu+d\nu$, а направления внутри телесного угла $d\omega$, где ν, $d\nu$ и $d\omega$ даны; обозначим через $\rho_{\nu\omega} \, d\nu \, d\omega$ плотность энергии этого пучка лучей. Мы можем назвать абсолютной температурой T этого пучка ту температуру, которую должен был бы иметь изотермический сосуд, для того, чтобы

плотность энергии излучения, соответствующая тем же ν, $d\nu$ и $d\omega$ в нем, была такая же, как в рассматриваемом пучке. Вышеприведенные формулы дают нам вновь ρ, как функцию от ν, $d\nu$, $d\omega$ и T. Если нам задан пучек лучей, для которого мы знаем ν, $d\nu$, $d\omega$ и ρ, то мы сможем воспользоваться той же формулой, чтобы определить температуру T, которая ему соответствует.

22. Перемещение максимума энергии в спектре

Спектр черного тела при данной температуре T дает максимум для определенной длины волны λ_m. Этот максимум при повышении температуры будет перемещаться в сторону коротких длин волн. Закон Вина позволяет определить перемещение этого максимума.

Найдем λ_m, соответствующую максимуму интенсивности в спектре при температуре T.

Условие максимума будет:

$$\frac{\partial J_\lambda}{\partial \lambda} = 0, \quad \text{т. е.} \quad -\frac{5}{\lambda^6} F\left(\frac{V}{\lambda T}\right) - \frac{V}{\lambda^7 T} F'\left(\frac{V}{\lambda T}\right) = 0. \qquad [\text{II, } 45]$$

Положим, $x = \frac{V}{\lambda T}$. Уравнение [45] преобразуется к виду:

$$5F(x) + x\frac{\partial F}{\partial x} = 0. \qquad [\text{II, } 46]$$

и имеет решением некоторое значение x равное x_0, из которого мы можем определить λ_m с помощью соотношения:

$$\lambda_m = \frac{V}{x_0 T}. \qquad [\text{II, } 47]$$

Эта длина волны λ_m будет изменяться обратно пропорционально абсолютной температуре. Опыт подтверждает этот закон и дает следующие величины (Луммер и Принсгейм):

$$\lambda_m T = 0{,}294 \text{ см/град}.$$

23. Законы Релея и Планка, формула Вина

Законы Релея и Вина дают все, что классическая механика и термодинамика могут нам сказать относительно теплового излучения. Остается еще определить вид универсальной функции

$$F\left(\frac{\nu}{T}\right).$$

Были сделаны многочисленные попытки найти точный вид этой функции различными методами. Рассуждения, основанные

на старой статистике, приводят к равномерному распределению энергии между различными степенями свободы. При этом каждая степень свободы при температуре T получает среднюю кинетическую энергию $\frac{1}{2}kT$. Для гармонических осцилляторов рассматривавшихся в этой главе, полная энергия равна удвоенной средней кинетической энергии, т. е. kT.

$$u_\nu = kT; \qquad F\left(\frac{\nu}{T}\right) = k\frac{T}{\nu},$$

что дает для изотермического излучения формулу Релея:

$$\rho_\nu\, d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{UV^2} kT\, d\nu. \qquad [\text{II, 48}]$$

Эта формула приблизительно верна для больших длин волн (ν очень мало) и высоких температур, но совершенно неверна, когда отношение $\frac{\nu}{T}$ перестает быть очень малым. Кроме того эта формула неприемлема логически, так как заставляет приписывать тепловому излучению бесконечно большую полную энергию:

$$\int_0^\infty \rho_\nu\, d\nu = \infty.$$

Изучение экспериментальных результатов, относящихся к малым длинам волн, привело Вина к установлению другой формулы, которая хорошо удовлетворяет большим значениям $\frac{\nu}{T}$:

$$u_\nu = h\nu e^{-\frac{h\nu}{kT}}; \qquad F\left(\frac{\nu}{T}\right) = he^{-\frac{h\nu}{kT}};$$

$$\rho_\nu\, d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{UV^2} e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu. \qquad [\text{II, 49}]$$

Эта формула Вина содержит новую постоянную, известную под названием постоянной Планка. Предыдущая формула имеет большое неудобство: она не совпадает с формулой Релея при малых значениях $\frac{\nu}{T}$. Планку удалось путем очень любопыт-

ных рассуждений, вводящих непосредственно идею величин $h\nu$, вывести следующую формулу:

$$u_\nu = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}; \qquad F\left(\frac{\nu}{T}\right) = \frac{h}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \qquad [\text{II, } 50]$$

$$\rho_\nu \, d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{U_1 V^2} \cdot \frac{d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Эти формулы снова дают формулу Релея для малых значений отношения $\frac{\nu}{T}$ и формулу Вина для больших значений $\frac{\nu}{T}$.

Они получили великолепную экспериментальную проверку и могут считаться солидно обоснованными на фактах.

Мы не будем проверять рассуждение Планка, которое дает основания для очень серьезной критики, а найдем эти формулы как следствие новых статистик Бозе и Эйнштейна.

Чтобы уточнить вид законов излучения, нужно ввести дополнительную гипотезу. Если законы механики и электродинамики со всей строгостью были бы применимы к атомным процессам, то мы получили бы снова закон Релея. Но это практически невозможно. Самое существование атомов основано на новых *квантовых* законах, и эти законы приводят к формуле Планка для изотермического излучения.

III. Кванты и гипотеза фотонов

24. Общие замечания. Фото-электрический эффект

Теория квант характеризуется введением новой величины — постоянной Планка, которая связывает энергию с частотой соотношением

$$F = h\nu. \qquad [\text{III, } 1]$$

Для всех явлений излучения экспериментально установлено, что энергия всегда оказывается состоящей из конечных элементов тем больших, чем больше частота. Когда свет падает на металл и вырывает из него электроны, то энергия этих электронов не зависит от интенсивности освещения, а зависит лишь от частоты падающего света. Знаменитый закон Эйнштейна для фото-электрического эффекта гласит: энергия вырванных светом электронов равна:

$$E_{\text{кин}} = h\nu - W_0, \qquad [\text{III, } 2]$$

где W_0 представляет работу, необходимую для того, чтобы вырвать электрон из металла не сообщая ему заметной скорости. Все,

следовательно, протекает так, как-будто излучение переносит энергию порциями величины $h\nu$, а не непрерывно, как это следует из представлений волновой теории. Интенсивность падающего излучения не оказывает влияния на энергию испускаемых электронов, а только на их число. Эти результаты очень странны, если их рассматривать с волновой точки зрения. Между ними даже существует прямое противоречие. Чтобы его лучше понять, переведем эти экспериментальные факты на язык другой области, например, волн на поверхности воды. На этом языке соотношение (III, 1) обозначает, что волны малой частоты (большая длина волны) не могут, какова бы ни была их интенсивность, вырвать камней из плотины, в то время как волнение малой длины волны было бы способно вырвать камни и далеко оттолкнуть их с большой силой.

Фото-электрический эффект не является изолированным фактом. Его обращение следует одинаковым законам.

Рассмотрим электроны, падающие на металлическую пластинку, каков, например, антикатод рентгеновской трубки. Кинетическая энергия электронов переходит в излучение, и частота этого излучения связана с энергией формулой [1].

Следовательно, лучистая энергия испускается конечными порциями $h\nu$ и поглощается также порциями $h\nu$. Этот закон является совершенно общим и составляет один из основных принципов теории Бора.

25. Возвращение к корпускулярной теории света

Под давлением такого внушительного количества экспериментальных фактов естественно предположить, что световая энергия и в промежутках между ее излучением и поглощением существует в виде порций $h\nu$; это гипотеза *световых квантов* Эйнштейна (в последнее время вместо термина „световой квант" становится употребителен термин „*фотон*").

Перед нами основная трудность: очень большое число экспериментальных фактов (относящихся к так называемой физической оптике) подтверждают волновую гипотезу. Другой ряд результатов, не менее важный, чем предыдущий, приводит нас к корпускулярной гипотезе. Противоречие между этими двумя теориями столь же старо, как старо само научное изучение света и кажется неразрешимым. Видимо мы должны будем создать новую теорию, которая объединит обе эти точки зрения, сохранив их сущность. Много попыток было предложено для этой цели, но ни одну из них нельзя считать вполне удовлетворительной.

Посмотрим, какими рассуждениями может быть обоснована корпускулярная гипотеза, и дадим набросок механики фотонов в том виде, как это вытекает из исследований Эйнштейна, де-Бройля, Комптона и многих других.

26. Фотоны и релятивистская механика

Говорить о фотонах можно только используя формулы релятивистской механики, так как эти частицы двигаются со скоростью света c, по крайней мере тогда, когда они находятся в пустоте.

Мы сначала ограничимся случаем фотонов в пустоте. Возьмем законы движения частиц, имеющих покоящуюся массу m_0, а затем перейдем к пределу, когда масса m_0 бесконечно мала и стремится к нулю, а энергия остается конечной.

Частица массы m_0, находящаяся в покое, имеет энергию m_0c^2, если же она движется со скоростью v, то теория относительности приписывает ей энергию

$$E=\frac{m_0c^2}{\sqrt{1-\beta^2}}; \qquad \beta=\frac{v}{c}. \qquad [\text{III, 3}]$$

Кинетической энергией частицы обычно называют разность между E и m_0c^2.

Кинетическая энергия равна:

$$E_{\text{кин}}=m_0c^2\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}-1\right).$$

При малых скоростях ($\beta \ll 1$) это выражение в первом приближении приводится к $\frac{1}{2}m_0v^2$.

Движущаяся частица имеет количество движения:

$$\vec{p}=\frac{m_0\vec{v}}{\sqrt{1-\beta^2}}, \qquad [\text{III, 4}]$$

направленное параллельно скорости v.

Предположим теперь, что масса частицы m_0 стремится к нулю. Чтобы энергия E сохраняла при этом свою конечную величину, на основании формулы [3] мы должны допустить, что скорость частицы делается очень большой и стремится к пределу c; мы, следовательно, допустим, что m_0 стремится к нулю, а β — к единице, таким образом, что E остается постоянной. Что же нам дает в таком случае соотношение [4]? Мы можем написать:

$$\vec{p}=E\frac{\vec{v}}{c^2}\simeq\frac{E}{c}. \qquad [\text{III, 5}]$$

Количество движения частицы возрастает и стремится к пределу $\frac{E}{c}$. Если мы предположим энергию E фотона равной $h\nu$, если масса m_0 равняется нулю, то мы должны допустить, что

он всегда движется со скоростью c в пустоте и переносит количество движения:

$$\vec{p} = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} \qquad [III, 5]$$

в направлении распространения света.

Эти простые результаты верны только тогда, когда у нас одна волна, свободно распространяющаяся в пустоте.

27. Давление излучения; элементарные рассуждения

Что мы можем сказать о формуле [5]? Она представляется нам вполне правильной и находящейся в полном соответствии с классической электродинамикой. Известно, что при отражении электромагнитной волны от зеркала появляется сила, стремящаяся оттолкнуть зеркало—это давление излучения. В корпускулярной теории света это давление объясняется ударами фотонов по зеркалу.

Если у нас есть n фотонов, падающих в секунду на зеркало, то полная интенсивность света $I=nh\nu$; пусть θ будет угол падения. Изменение количества движения фотонов от удара о зеркало равно

$$2\,\frac{h\nu}{c}\cos\theta,$$

так как изменяется только нормальная составляющая количества движения. На зеркало воздействует, следовательно, сила

$$f = 2n\,\frac{h\nu}{c}\cos\theta = 2\,\frac{I}{c}\cos\theta. \qquad [III, 6]$$

Это нам дает снова хорошо известное выражение для светового давления. И действительно известно, что это последнее пропорционально косинусу угла падения и плотности энергии падающего излучения.

Предположим, что у нас есть зеркало с поверхностью S, и что падающее излучение полностью диффузное. Иначе говоря, плотность энергии лучей, направление которых заключено внутри телесного угла $d\omega$, равна $\rho d\omega$, при чем множитель ρ не зависит от угла θ. Полная плотность энергии равна:

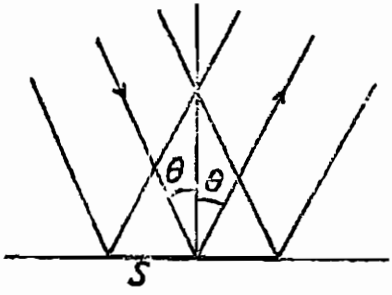
$$4\pi\rho = Nh\nu, \qquad [III, 7]$$

где N—число фотонов на 1 см^3. По направлениям фотоны будут распределены совершенно случайно.

Рассмотрим теперь фотоны, падающие на зеркало под углом от Θ до $\Theta+d\Theta$; и пусть их число будет n, тогда

$$nh\nu = S\cos\Theta\, c\rho\, d\omega = S c\rho \cos\Theta \cdot 2\pi \sin\Theta\, d\Theta,$$

так как $d\omega = 2\pi \sin\Theta\, d\Theta$ и число фотонов, падающих в секунду, равно числу фотонов, которое в начальный момент заключается внутри цилиндра, высотой c и с поперечным сечением $S\cos\Theta$. Давление, производимое этими фотонами, равно:



Фиг. 9.

$$dP = \frac{f}{S} = 4\pi\rho \cos^2\Theta \sin\Theta\, d\Theta$$

и полное давление для всех направлений падения находится посредством интегрирования по Θ от 0 до $\frac{\pi}{2}$:

$$P = \frac{4\pi\rho}{3} = \frac{Nh\nu}{3}. \qquad [III, 8]$$

Мы приходим, следовательно, к результату, подобному тому, который получен волновым путем. Мы попросту перевели те же факты на новый язык.

23. Эффект Допплера

Сущность эффекта Допплера заключается в изменении частоты света, когда он наблюдается движущимся наблюдателем. С корпускулярной точки зрения этот эффект выразится в изменении энергии E фотонов. Здесь все основывается на изменении осей координат и времени, соответствующем переходу от величин, измеряемых наблюдателем, находящимся в покое, к величинам, измеряемым движущимся наблюдателем. Эти изменения получаются в результате преобразования Лоренца.

Пусть x, y, z, t — неподвижные оси, а x', y', z', t' — оси, движущиеся со скоростью v; стало быть:

$$\begin{aligned} x' &= \frac{x+vt}{\sqrt{1-\beta^2}} \\ y' &= y \\ z' &= z \\ t' &= \frac{t+\frac{vx}{c^2}}{\sqrt{1-\beta^2}} \end{aligned} \qquad v=\beta c \qquad \left\{ \begin{aligned} x &= \frac{x'-vt'}{\sqrt{1-\beta^2}} \\ y &= y' \\ z &= z' \\ t &= \frac{t'-\frac{vx'}{c^2}}{\sqrt{1-\beta^2}} \end{aligned} \right\} \qquad [III, 9]$$

Рассмотрим сначала плоскую волну

$$H = A\,e^{i\,2\pi\nu\left(t-\frac{\alpha_1 x+\alpha_2 y+\alpha_3 z}{c}\right)}, \qquad \text{[III, 10]}$$

где α_1, α_2, α_3—направляющие косинусы нормали волновой поверхности. По отношению к движущимся осям мы получаем

$$H' = Ae^{i\,2\pi\nu'\left(t'-\frac{\alpha'_1 x'+\alpha'_2 y'+\alpha'_3 z'}{c}\right)}.$$

Простой подстановкой найдем:

$$\left.\begin{aligned} \nu' &= \nu\,\frac{1+\alpha_1\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}, \\ \alpha_1' &= \frac{\alpha_1+\beta}{1+\alpha_1\beta}, \\ \alpha_2' &= \alpha_2\,\frac{\nu}{\nu'},\quad \alpha_3' = \alpha_3\,\frac{\nu}{\nu'}, \end{aligned}\right\} \qquad \text{[III, 11]}$$

что дает нам изменение частоты и направления волны для движущегося наблюдателя.

Как представить себе это изменение для фотонов? Количество движения p_x, p_y, p_z и энергия E фотона составляют вектор с четырьмя составляющими

$$p_x, p_y, p_z \text{ и } \frac{E}{c},$$

который преобразовывается так же, как и величины

$$x,\ y,\ z \text{ и } ct;$$

используя соотношение [9] можем написать:

$$\left.\begin{aligned} p_x' &= \frac{p_x+\beta\frac{E}{c}}{\sqrt{1-\beta^2}}; \\ p_y' &= p_y; \quad p_z' = p_z; \\ \frac{E'}{c} &= \frac{\frac{E}{c}+\beta p_x}{\sqrt{1-\beta^2}}. \end{aligned}\right\} \qquad \text{[III, 12]}$$

Для фотона, движущегося в направлении α_1, α_2, α_3, мы имеем в силу соотношений [5]:

$$p_x = \alpha_1\frac{h\nu}{c};\quad p_y = \alpha_2\frac{h\nu}{c};\quad p_z = \alpha_3\frac{h\nu}{c};\quad E = h\nu$$

и точно также для движущегося наблюдателя

$$p_x' = a_1' \frac{h\nu'}{c}; \quad p_y' = a_2' \frac{h\nu'}{c}; \quad p_z' = a_3' \frac{h\nu'}{c}; \quad E' = h\nu'.$$

Достаточно внести эти значения в уравнение [12], чтобы получить формулу [11]; следовательно, обе точки зрения приводят к совершенно тождественным результатам. Все другие формулы эффекта Допплера при отражении или при испускании получаются аналогичным способом. Мы видим также, что это преобразование изменит частоту фотона. Достаточно будет, следовательно, допустить существование единственного вида частичек произвольной величины. Если мы будем эту частицу наблюдать в некоторой системе осей, движущихся со скоростью v, то этот фотон будет нам казаться имеющим другую частоту ν; в силу преобразований Лоренца скорость фотона для всех систем осей всегда равна c.

29. Эффект Комптона

Соотношения, о которых только что мы напомнили читателю, дают возможность заменить во многих примерах оптики представление световой волны представлением потока летящих фотонов. Эта гипотеза фотонов позволяет кроме того предсказать новые, чуждые волновой теории явления. К таковым принадлежит комптон-эффект.

Изучим столкновение фотона с свободным электроном. При столкновении фотон отклонится. Мы не знаем точно механизма удара, но мы можем приложить к нему законы сохранения энергии и количества движения.

Предположим, что электрон неподвижен перед ударом; он получит толчок и начнет двигаться со скоростью $\beta_1 c$, составляющей угол φ с первоначальным направлением движения фотона. Фотон же, если его энергия до удара была $E_0 = h\nu_0$, после удара будет иметь энергию $E_1 = h\nu_1$ и начнет двигаться по направлению, составляющему угол Θ со своим первоначальным направлением движения.

Все три направления будут, очевидно, лежать в одной плоскости. Закон сохранения полной энергии дает нам:

$$m_0 c^2 + E_0 = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta_1^2}} + E_1; \qquad [III, 13]$$

а сохранение количества движения дает нам два соотношения:

$$\frac{E_0}{c} = \frac{E_1}{c} \cos\Theta + \frac{m_0 c \beta_1}{\sqrt{1-\beta_1^2}} \cos\varphi_0; \qquad [III, 14]$$

$$0 = \frac{E_1}{c} \sin\Theta + \frac{m_0 c \beta_1}{\sqrt{1-\beta_1^2}} \sin\varphi_0. \qquad [III, 14]$$

Зададим угол Θ и будем искать энергию фотонов, которые испытают отклонение на этот угол. Мы должны из двух уравнений [14] исключить угол φ_0 и получим:

$$(E_0 - E_1\cos\Theta)^2 (E_0 - E_1\cos\Theta)^2 + E_1^2\sin^2\Theta = \frac{m_0^2c^4\beta_1^2}{1-\beta_1^2}.$$

Исключив из этого уравнения β_1^2, на основании [13] найдем:

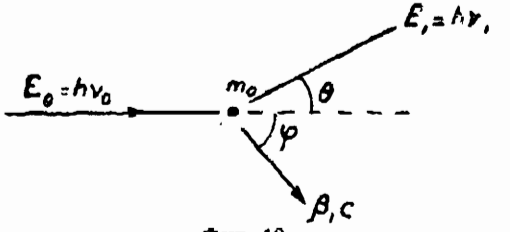
$$E_0E_1(1-\cos\Theta) = m_0c^2(E_0 - E_1). \qquad [III, 15]$$

Из этой формулы непосредственно видно, что энергия фотона E_1 после удара меньше начальной энергии; следовательно, должно получиться соответственное изменение частоты. Введем длины волн λ_0 и λ, и мы сможем переписать наше выражение [15] в виде:

$$2\sin^2\frac{\Theta}{2} = m_0c^2\left(\frac{1}{E_1} - \frac{1}{E_0}\right) =$$

$$= \frac{m_0c}{h}\left(\frac{c}{\nu_1} - \frac{c}{\nu_0}\right) =$$

$$= \frac{m_0c}{h}(\lambda_1 - \lambda_0),$$



Фиг. 10.

что можно написать так:

$$\lambda_1 - \lambda_0 = \Delta\lambda = 2\frac{h}{m_0c}\sin^2\frac{\Theta}{2}. \qquad [III, 16]$$

Введем частоту N и длину волны Δ с помощью соотношений

$$hN = m_0c^2; \qquad \Delta = \frac{h}{m_0c}, \qquad [III, 17]$$

и мы получим:

$$\Delta\lambda = 2\Delta\sin^2\frac{\Theta}{2}. \qquad [III, 18]$$

Для электрона числовое значение величины Δ равняется 0,024 Å; эти формулы были экспериментально проверены изучением рентгеновых лучей, рассеянных слабо связанными электронами легких атомов (парафин, уголь и т. п.), и при этом было получено такое изменение частоты в функции угла падения Θ, какое и следует ожидать на основании формул [15] и [18].

Мы изучали это явление в системе координат, в которых электрон вначале покоился. Этот случай важен в виду выше-

указанной экспериментальной проверки, но мы также хорошо могли бы вычислить результаты столкновения фотона и с движущимся электроном. Для этого необходимо было бы применить преобразование Лоренца ко всем начальным и конечным величинам предыдущих формул.

Мы не будем подробно приводить эти формулы, которые не научат нас ничему особенно новому. Отметим только, что преобразования Лоренца изменили бы частоту (и энергию) таким образом, что энергия фотона могла бы увеличиться или уменьшиться после удара.

Возьмем частный случай, рассмотренный Ланжевеном, и предположим, что мы наблюдаем удар (рассмотренный выше) в системе координат, в которой электрон находится в покое после удара. В этой новой системе $O'\,x'\,y'\,z'$ электрон имеет определенную кинетическую энергию перед ударом, и всю эту энергию теряет в момент столкновения. Новые оси координат двигаются со скоростью $\beta_1 c$ по отношению к осям, которыми мы до сих пор пользовались. Эта скорость составляет угол φ_0 с начальным направлением фотона и $\varphi_0+\Theta$ с его конечным направлением. На основании уже доказанных формул [11] и [12] мы можем сказать, что энергия до удара равна

$$\left.\begin{array}{ll} \dfrac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta_1^2}} & \text{для электрона} \\ \text{и} & \\ E_0' = E_0 \dfrac{1-\beta_1 \cos\varphi_0}{\sqrt{1-\beta_1^2}} & \text{для фотона.} \end{array}\right\} \qquad \text{[III, 19]}$$

После удара энергия будет равна:

$$\left.\begin{array}{ll} m_0 c^2 & \text{для электрона} \\ E_1' = E_1 \dfrac{1-\beta_1 \cos(\Theta+\varphi_0)}{\sqrt{1-\beta_1^2}} & \text{для фотона} \end{array}\right\} \qquad \text{[III, 20]}$$

Итак, мы видим, и в этом именно заключается сущность нашего замечания, что энергии [19] и [20] те же, что и в предыдущем случае покоящегося электрона, но следуют они в обратном порядке. Удар, [19] и [20], является точным обращением удара [13], [14] и [15] и, следовательно:

$$E_0' = E_1; \qquad E_1' = E_0. \qquad \text{[III, 21]}$$

Возьмем, например, уравнение [19] и сравним его с [14]. Исключив $\cos\varphi_0$ из [14], получим:

$$E_0' = E_0\left[\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - \frac{E_0 - E_1\cos\Theta}{m_0 c^2}\right].$$

Но уравнение [15] дает:

$$E_1 \cos\theta = E_1 - m_0 c^2 \frac{E_0 - E_1}{E_0},$$

откуда

$$E_0' = E_0 \left[\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - \frac{E_0 - E_1}{m_0 c^2} - 1 \right] + E_1.$$

Обратимся теперь к уравнению [13]. Мы видим, что выражение между скобками равно нулю, так что все приводится к первому из уравнений [21]. Так же легко проверить и второе из этих соотношений [21].

Следовательно, в зависимости от того, рассматривается ли комптон-эффект в системе координат, в которой электроны находятся в покое до удара или же после удара, получаются два взаимно обратных процесса.

30. Случаи применения гипотезы фотонов

В ходе нашего изложения нам часто придется встречаться с доказательствами, пользующимися гипотезой фотонов. Одна из наиболее известных проблем такого рода это проблема флюктуаций изотермического излучения. Мы ее рассмотрим дальше (§ 54). Именно при рассмотрении этого вопроса Эйнштейн впервые ясно высказал гипотезу фотонов (световых квант) и указал на возможность возвращения к корпускулярной теории света. Планк еще раньше ввел понятие квантов энергии $h\nu$, но он не осмелился приписать им реальное существование и не попытался уточнить их механические свойства. Де-Бройль, Комптон и многие другие развивали в дальнейшем гипотезу фотонов.

Эйнштейн поддержал эту теорию рядом аргументов, часть которых основана на следующем замечании.

Возьмем пустой сосуд при постоянной температуре T; этот сосуд содержит только излучение, распределение которого следует закону Планка, рассмотренному нами в предыдущей главе. Допустим теперь, что в этом сосуде находится какая-либо материальная частица, например, атом или электрон или пылинка, поверхность которой может быть или отражающей или поглощающей. Во всяком случае, эта частица материи будет обмениваться энергией с излучением. Если она — электрон, то обмен будет происходить при столкновении с фотонами (эффект Комптона). Если же это атом, то он будет поглощать и излучать энергию. Во всех случаях испускание и поглощение света будет сопровождаться передачей импульса, сообщаемого материальной частице; когда атом поглощает энергию $h\nu$ из

падающего на него излучения, то он получает импульс $\frac{h\nu}{c}$ в направлении падающего луча. Это является не новой гипотезой, а лишь следствием хорошо известного факта: светового давления.

Но зная, какой импульс получает атом, поглощая энергию, мы не знаем, как происходит толчок при излучении. Если атом испускает энергию $h\nu$ в виде сферической волны, то здесь нет никакого толчка, силы во всех направлениях уравновешиваются. Если же мы допустим испускание энергии в одном определенном направлении — в виде фотона, например, то мы должны считать, что испускание сопровождается отдачей $\frac{h\nu}{c}$.

Чем же руководиться при выборе точки зрения?

Эйнштейн рассматривает движение, получаемое частицей под влиянием этих беспорядочных импульсов. Эта частица будет находиться в состоянии броуновского движения, для которого можно подсчитать среднюю кинетическую энергию. Правильным будет, очевидно, то рассуждение, которое дает классическую величину средней кинетической энергии $\frac{3}{2}kT$ (см., например, следующую главу).

Оказывается, что для получения правильных результатов надо выбрать вторую из двух предыдущих гипотез. Нужно допустить, что при лучеиспускании, как и при поглощении, материальная частица получает импульс $\frac{h\nu}{c}$.

Именно здесь мы получаем сильный аргумент в пользу фотонов и против волновой точки зрения. Не станем подробно повторять вычислений, которые будут кратко указаны в последующих главах[1].

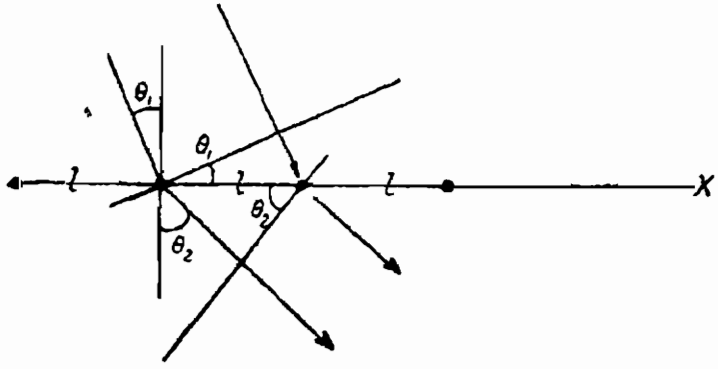
Эти исследования сыграли большую историческую роль в развитии теории квантов и вызвали в свое время оживленную дискуссию. Но с тех пор интерес к ним сильно упал. В самом деле, известно, что ни волновая теория, ни гипотеза фотонов не могут объяснить всех фактов, относящихся к свету. Нужно будет построить другую теорию, которая будет вероятно, аналогична волновой механике или же новой механике Борна и Дирака. По крайней мере в этом направлении идут работы, уже давшие очень многообещающие результаты. Для всех статистических рассуждений относительно излучения гипотеза фотонов

[1] См., например, статьи под № 23 и 29 в библиографическом указателе. Эти рассуждения строго были повторены Ланжевеном в его лекциях (в Collège de France) в 1927 г.

исключительно удобна. Положения ее отчетливы и позволяют дать проблемам теории излучения вид, аналогичный проблемам кинетической теории газов. В дальнейшем изложении мы будем исходить из этой точки зрения. Этот метод, введенный Эйнштейном, был систематически применен де-Бройлем в ряде работ, опубликованных в „Journal de Physique" и предшествовавших его диссертации. В дальнейшем мы будем следовать методу Бозе, который представляет большие логические преимущества и имеет большое значение.

31. Дифракция фотонов решеткой

Посмотрим, как с точки зрения гипотезы фотонов происходит дифракция света решеткой. Возьмем плоскую решетку, состоящую из полос, перпендикулярных плоскости рисунка и отстоящих одна от другой на расстоянии l.



Фиг. 11.

Пусть угол падения волны равен Θ_1, а угол отражения дифрагированной волны равен Θ_2. Волновая оптика дает нам условие:

$$l(\sin\Theta_1 - \sin\Theta_2) = n\lambda. \qquad [III, 22]$$

Что означает это соотношение на языке фотонов? Падающим и дифрагированным фотонам соответствуют количества движения p_1 и p_2, составляющие которых по оси Ox равны:

$$p_{1x} = \frac{h\nu}{c}\sin\Theta_1 = \frac{h}{\lambda}\sin\Theta_1; \qquad p_{2x} = \frac{h}{\lambda}\sin\Theta_2.$$

Таким образом, условие [22] перепишется так:

$$(p_{1x} - p_{2x})\,l = nh, \qquad [III, 23]$$

т. е. когда фотон $h\nu$ в результате диффракции отклонится от направления Θ_1 к Θ_2, то при этом он сообщит решетке количество движения:

$$P_x = p_{1x} - p_{2x}. \qquad [\text{III, 24}]$$

Решетка получит при этом толчок отдачи с определенной скоростью v, что нас сейчас не интересует и, кроме того, скорость v_x в плоскости решетки. Когда решетка (предполагаемая бесконечной) переместится на расстояние l, то вся фигура примет свой первоначальный вид, так что каждая черта займет место предыдущей. Мы должны, следовательно, написать, согласно старым квантовым условиям Зоммерфельда

$$\int P dQ = p_x l = nh. \qquad [\text{III, 25}]$$

Эти условия, которые выражают квантование движения решетки, снова дают нам классические соотношения диффракции, так как [24] и [25] идентичны [23].

Это замечательное совпадение не случайно и показывает, что квантовые условия дают фотонам свойства, очень схожие со свойствами волн.

Предыдущие рассуждения были сделаны Дьюэном[1]; впоследствии они были продолжены и усовершенствованы Эпштейном и Эренфестом, которые смогли вычислить интенсивность различных диффрагированных волн. Они при этом пользовались принципом соответствия Бора, который был остроумно применен к этой частной задаче.

Подобным образом можно рассмотреть и случай решетки конечных размеров. Мы имеем определенную плотность электричества, распределенного с известной правильностью вдоль по оси Ox на конечном расстоянии x. Это электронное распределение мы можем представить с помощью интегралов Фурье, при чем каждый член этого интеграла дает бесконечно протяженную синусоидальную решетку от $-\infty$ до $+\infty$. Таким образом, можно использовать формулу для диффракции от бесконечной решетки, затем наложить эти решетки и проинтегрировать. Таким образом, мы получим интенсивность света, диффрагированного в различных направлениях, как функцию угла Θ и длины решетки L.

Разрешив вопрос о диффракции плоских волн, те же авторы взялись за вопрос о диффракции волн сферических и смогли и для этого случая найти перевод на язык корпускулярной теории. Хотя применяемые при этом методы и кажутся несколько искусственными, но их математическая строгость не подвергается

[1] *Duane*, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S A. 9 (1923), стр. 159; *A. H. Compton*, Phys. Rev. т. 23 (1924), стр. 118; *P. S. Epstein* u. *Ehrenfest*, Proc. Nat. Acad. т. 10 (1924) стр. 133, т. 13 (1927), стр. 400. Phys. Rev. т. 23 (1924), стр. 663; Jauncey, Phys. Rev., т. 23 (1924), стр. 106 и много других.

сомнению. Не задерживаясь на этих вопросах, отметим, что гипотеза фотонов и квантовые условия позволяют глубоко проникнуть в область физической оптики и приблизиться к волновой точке зрения.

Получив формулы для диффракции от плоской решетки, нетрудно их обобщить на случай пространственной решетки и вывести правила Брегга и Лауэ для диффракции рентгеновых лучей в кристаллах. Все сводится к тому, чтобы ввести три условия типа [22] относительно осей x, y и z, вдоль которых решетка обнаруживает периодичность.

32. Волны и электроны

В предыдущих параграфах нами изложено, как квантовые явления приводят к тому, чтобы мы предположили прерывное строение энергии и приписали волновым явлениям света корпускулярные процессы.

Для элементарных частиц материи — электронов — мы находимся, как показывает новая волновая механика, в подобном же положении. Отдельный электрон не подчиняется законам классической механики. Чтобы определить его состояние, нужно связать с ним волну, распространение которой определяется уравнением:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}(E - P)\psi = 0, \qquad [\text{III, } 26]$$

где

P — потенциальная энергия электрона,

E — полная энергия,

$\psi(x, y, z)$ — волновая функция.

Это так называемое уравнение Шредингера; оно имеет место, правда, только для медленных электронов, т. е. только тогда, когда релятивистская изменяемость массы не играет роли. Уравнение [26] предполагает также существование независящей от времени потенциальной энергии $P(x, y, z)$.

Если мы сравним [26] с обыкновенным уравнением синусоидальной волны с частотой ν и скоростью распространения V:

$$\Delta\psi - \frac{1}{V^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t} = \Delta\psi + \frac{4\pi^2\nu^2}{V^2}\psi = 0,$$

то найдем для частоты и скорости распространения электронных волн выражения:

$$V = \frac{h\nu}{\sqrt{2m_0(E - P)}}; \qquad [\text{III, } 27]$$

$$\lambda = \frac{V}{\nu} = \frac{h}{\sqrt{2m_0(E - P)}}. \qquad [\text{III, } 28]$$

Если мы воспользуемся для энергии классической формулой:

$$E = P + \frac{1}{2} m_0 v^2, \qquad [III, 29]$$

то получим для длины электронных волн

$$\lambda = \frac{h}{m_0 v}, \qquad [III, 30]$$

хорошо известную сейчас формулу, которая впервые была выведена де-Бройлем.

Уравнение [26] представляет только распределение амплитуд; полное волновое уравнение, которое принимает в расчет также зависимость ψ от времени, дает:

$$\psi = u(x, y, z)\, e^{-2\pi i \nu t}. \qquad [III, 31]$$

Для электронных волн, принимая во внимание релятивистскую изменяемость массы электрона, надо положить:

$$h\nu = \varepsilon + m_0 c^2.$$

Тогда уравнение Шредингера получает вид:

$$\Delta\psi + \frac{4\pi m_0}{hi} \frac{\partial \psi}{\partial t} - \frac{8\pi^2 m_0}{h^2} (P_0 + m_0 c^2)\, \psi = 0. \qquad [III, 32]$$

Мы предполагаем, что [32] остается в силе и тогда, когда P зависит от времени.

Какое указание дает нам раз определенная волновая функция ψ относительно положения и движения соответствующей частицы? Ответ на этот вопрос имеет, впрочем, такое же значение и для взаимоотношения между световыми волнами и фотонами.

Рассмотрим сначала плоскую волну:

$$\psi = A\, e^{+2\pi i \varphi}; \quad \varphi = -\nu t + ax + by + cz.$$

Интенсивность волны (пропорциональная квадрату амплитуды A^2) определяет концентрацию ρ рассматриваемых частиц. При соответствующей нормализации имеем:

$$\rho = A^2. \qquad [III, 33]$$

Представим себе далее, что частицы движутся в направлении нормалей к поверхности волны; их количества движения таковы:

$$p_x = ah = h \frac{\partial \varphi}{\partial x}; \quad p_y = bh = h \frac{\partial \varphi}{\partial y}; \quad p_z = ch = h \frac{\partial \varphi}{\partial z}.$$

Вектор потока этих частиц, следовательно, составляющие:

$$\left.\begin{aligned}\Phi_x &= \frac{hA^2}{m_0}\frac{\partial\varphi}{\partial x}\\ \Phi_y &= \frac{hA^2}{m_0}\frac{\partial\varphi}{\partial y}\\ \Phi_z &= \frac{hA^2}{m_0}\frac{\partial\varphi}{\partial z}\end{aligned}\right\} \qquad \text{[III, 34]}$$

Простые формулы [33] и [34] имеют силу и в более сложных случаях, если A и φ — любые действительные функции пространственных координат и времени. Вместо вышеприведенных данных де-Броглем выражений можно, до Шредингеру [1], написать:

$$\rho = \psi\bar{\psi},$$

$$\Phi_x = +\frac{h}{4\pi m_0 i}\left[\bar{\psi}\frac{\partial\psi}{\partial x} - \psi\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial x}\right] \qquad \text{[III, 35]}$$

где $\bar{\psi}$ — комплексная сопряженная с ψ величина.

Эти общие формулы подтверждаются тем, что, исходя из них, можно прийти к закону сохранения полного числа частиц:

$$\frac{\partial\Phi_x}{\partial x} + \frac{\partial\Phi_y}{\partial y} + \frac{\partial\Phi_z}{\partial z} + \frac{\partial\varphi}{\partial t} = 0. \qquad \text{[III, 36]}$$

Соотношение [36] обращается в тождество вследствие [32] и соответствующего сопряженного уравнения для $\bar{\psi}$.

33. Принцип неопределенности Гейзенберга

Формулы де-Бройля, рассмотренные нами, легко могут быть применимы к материальным частицам, направляемым фазовыми волнами. Определения почти не изменятся, и те же общие замечания останутся в силе.

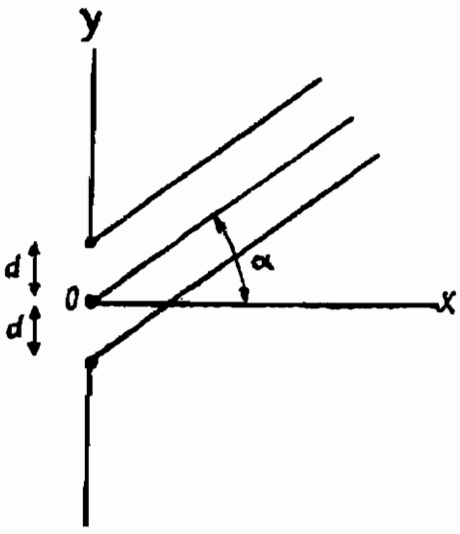
Это двойственное представление волн и управляемых ими частиц дает ряд интересных следствий; одно из наиболее важных названо Гейзенбергом „принципом неопределенности". Мы дадим его в элементарном виде для частного случая фотонов.

Известно, что в старой классической механике принималась возможность определить с любой точностью начальное положение

---

[1] *Schrödinger E.*, Ann. Physik, 81, 138, 1926.

системы. Законы механики позволяют со всей строгостью определить ее положение и скорости в любой последующий момент времени. Наоборот, в волновой механике мы не можем предполагать, что начальные условия точно известны: всегда будет существовать некоторая неопределенность, изменяющаяся в зависимости от способов измерения. Следствием этой неопределенности будет то, что мы не сможем со всей строгостью вывести последующее развитие системы. Мы сможем только вычислить средние результаты, которые будут верны статистически.



Фиг. 12.

Это положение может быть уточнено следующим образом: с каждой координатой q мы можем сопоставить момент (или количество движения) p; пусть Δq неточность при определении q, а Δp — неточность в измерении p. Стараясь улучшить способы измерения так, чтобы уменьшить эти неточности, мы столкнемся с одной принципиальной трудностью: произведение двух неточностей не сможет быть меньше h:

$$\Delta q \cdot \Delta p \geqslant h. \qquad [\text{III}, 37]$$

Это ограничение вытекает из дуалистического понимания материи и излучения.

Следующий пример поможет понять нам этот странный результат.

Рассмотрим прежде всего плоскую бесконечную волну, определяющую движение потока частиц. Мы очень точно (на основании предыдущего) знаем, каково будет количество движения фотонов в такой волне. Неточность Δp будет практически равна нулю; зато мы ничего не сможем сказать о положении фотонов. Мы сможем дать только статистические сведения, утверждая, что в среднем в единице объема находится ρ ($\rho = \text{const} \cdot A^2$) фотонов (где A — амплитуда волны). Если Δp равно нулю, Δq — бесконечно, и произведение этих величин может остаться в пределах [37].

Чтобы уменьшить величину неточности, попробуем определить положение фотонов и для этого воспользуемся экраном, который задержит часть волны. Если мы хотим определить

координату y, то мы возьмем бесконечно плоский экран, как видно из фигуры 12. Предположим, что плоская волна падает нормально на этот экран. Простое вычисление позволит нам найти амплитуду волны, рассеянной краями отверстия O под углом α; если $2d$ — ширина щели, то мы найдем:

$$a\int_{-d}^{+d} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} y \sin\alpha}\,dy = 2ad\,\frac{\sin\left[\frac{2\pi d}{\lambda}\sin\alpha\right]}{\frac{2\pi d}{\lambda}\sin\alpha}. \qquad [\text{III, 38}]$$

Максимальная интенсивность получится для отклонения, равного нулю: $\left(\alpha=0 \quad \text{и} \quad \frac{\sin\alpha}{\alpha}=1\right)$, и быстро уменьшается, когда α растет. Первый минимум получается для

$$\left.\begin{aligned} &\frac{2\pi d}{\lambda}\sin\alpha_1=\pi;\\ &\sin\alpha_1=\frac{\lambda}{2d}=\frac{c}{2d\nu}. \end{aligned}\right\} \qquad [\text{III, 39}]$$

Нигде не получается резкого ограничения углов отклонения α, хотя происходит очень быстрое уменьшение интенсивности дифракционных полос. Возьмем (с известным произволом) угол α_1, соответствующий первому минимуму интенсивности, за меру угловой неточности.

Фотоны проходят через щель, и это определяет их координату y с точностью до

$$\Delta y = 2d.$$

Их количество движения по Oy было точно известно и равно нулю. Но теперь, когда мы поставили экран, все, что мы можем сказать, это что p_y будет колебаться между двумя крайними значениями $\pm\frac{h\nu}{c}\sin\alpha_1$, соответствующими предельным отклонениям $\pm\alpha_1$ при дифракции. Мы, следовательно, получим на основании [39]:

$$\Delta p_y = 2\frac{h\nu}{c}\sin\alpha_1 = \frac{h}{d},$$

откуда

$$\Delta y\,\Delta p_y = 2h,$$

т. е. результат, вполнё соответствующий нашему принципу неопределенности [37]. Формула [38] может быть переписана несколько иначе; вместо того, чтобы вводить угол α, введем вели-

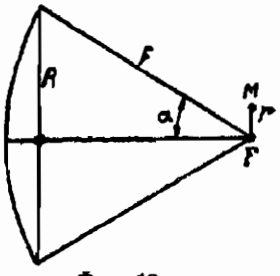
чину $p_y = \frac{h\nu}{c} \sin\alpha$ момента, сопряженного координате y. Тогда интегрируемое выражение будет иметь вид:

$$\Pi = e^{\frac{2\pi i}{\lambda} y \sin\alpha} = e^{\frac{2\pi i}{h} p_y y}. \qquad [III, 40]$$

В этом случае вероятность того, чтобы фотон имел количество движения p_y и сопряженную координату y (с точностью до dy), будет:

$$\Pi^2 dy.$$

Выражение Π называется амплитудой вероятности, при чем Π^2 — интенсивность; мы здесь на частном примере вывели формулу, которую в новой механике получают вполне общим путем и которая содержит точное выражение принципа неопределенности.



Фиг. 13.

Рассмотрим величину Q и ее сопряженный момент P; амплитуда вероятности всегда будет иметь вид:

$$\Pi = e^{\frac{2\pi i}{h} P \cdot Q}, \qquad [III, 41]$$

где $\Pi^2 dQ$ дает плотность представляющих точек в интервале Q, $Q+dQ$. Из этой формулы сразу видно, что, если предположить P известным совершенно точно, то Π^2 равно единице и все значения Q одинаково вероятны. Это как-раз случай, соответствующий потоку фотонов, соответствующих плоской бесконечной волне.

Если существует интервал изменений P, как в нашем примере с диффракцией, тогда Π^2 зависит от Q, и мы можем определить среднюю величину Q с некоторой точностью.

Другие примеры позволят нам лучше проникнуть в физический смысл этих замечаний. Рассмотрим сферическую волну, сходящуюся в фокусе F (фиг. 13); из этой волны круглая диафрагма радиуса R вырезает луч с углом раствора α:

$$\sin\alpha = \frac{R}{f}.$$

В этих условиях фокус не совершенный; он окружен диффракционными кольцами; в точке M, лежащей в фокальной плоскости и удаленной на расстояние r от F, амплитуда света будет:

$$A = \frac{2\pi R^2}{\xi} J_1(\xi); \qquad \xi = \frac{2\pi}{\lambda} r \frac{R}{f}, \qquad [III, 42]$$

где J_1 есть функция Бесселя первого порядка; эта формула дает

очень резко выраженный максимум для $\xi=0$, нуль для $\xi=3{,}832$ и ряд максимумов, все более и более ослабевающих с увеличением ξ. Пусть ξ_0 — величина, соответствующая средней неточности: для света данной длины волны при данном отверстии эта средняя неточность соответствует расстоянию r_0 в фокальной плоскости:

$$r_0=\frac{\lambda\xi_0 f}{2\pi R}=\frac{c\xi_0}{2\pi\nu\sin\alpha};$$

r_0 — не что иное, как неточность Δr, допущенная при определении положения фотонов.

Какова же будет неточность в моменте p_r? Для p_r мы можем взять любую величину в пределах $\pm\frac{h\nu}{c}\sin\alpha$:

$$\Delta p_r=2\frac{h\nu}{c}\sin\alpha;$$

$$\Delta r\,\Delta p_r=h\frac{2\xi_0}{2\pi}. \qquad \text{[III, 43]}$$

Здесь произведение двух неточностей также будет порядка величины h. Каков бы ни был способ, с помощью которого мы определим фокус, мы не сможем избавиться от неопределенности [43].

Можно до бесконечности множить примеры; Бор и Гейзенберг[1] придумали большое число таких примеров, при чем получили всюду одинаковые результаты. Эти замечания сыграют важную роль в статистических применениях новой механики. Мы к ним вернемся в § 50 и особенно в § 67.

В заключение покажем, как все это сказывается на неопределенности в энергии, при желании определить момент времени t, в который наблюдают фотоны; известно, что E и t образуют пару связанных переменных, аналогичных P и Q; это родство вытекает непосредственно из релятивистских формул, приведенных в предыдущих параграфах. Мы, следовательно, предполагаем найти неопределенность в E и t с условием:

$$\Delta E\cdot\Delta t\geqslant h. \qquad \text{[III, 44]}$$

Если E известно, то частота $\nu\left(=\frac{E}{h}\right)$ потока волн также известна. Чтобы предположить частоту известной вполне точно, необходимо допустить неограниченный во времени поток волн; если, следовательно, неточность ΔE предполагается равной

[1] Относительно этого вопроса, как и относительно других, разбираемых в этой главе, см. доклады Сольвей-конгресса в Брюсселе в 1928 г. Gauthiers — Villars, Paris (1929) и особенно книгу *W. Heisenberg*, „Die physikalischen Prinzipien der Quantentheorie".

нулю, то неточность Δt при *определении прохождения фотона* бесконечно велика, что удовлетворяет условию [41].

Попробуем ограничить время и для этого введем ограничение потока волн; предположим, что он начинается при $t=0$ и внезапно прерывается при $t=T=N\tau$

$$f=\begin{cases} 0 & t<0 \\ \sin 2\pi\dfrac{t}{\tau}; & 0<t<T; \\ 0 & t<T \end{cases} \qquad \omega=\frac{2\pi}{\tau}.$$

Такой ограниченный поток волн может быть разложен в интеграл Фурье, и мы найдем[1]:

$$f=\frac{4}{\tau}\int_0^\infty dn \sin n\left(t-\frac{T}{2}\right)\frac{\sin\dfrac{n\cdot T}{2}}{n^2-\omega^2}. \qquad [\text{III}, 45]$$

---

[1] См., например, *Sommerfeld*, Ann. d. Phys., т. 44 (1914), 135 стр. Чтобы доказать формулу [45], удобно преобразовать интегралы к комплексному виду:

$$f=\frac{1}{\tau}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{dn}{n^2-\omega^2}\left[e^{-\forall n\,(t-T)}-e^{-int}\right].$$

Мы увидим, что второй член в скобках дает волну, начинающуюся с $t=0$ и продолжающуюся до бесконечности. Первый член дает волну, начинающуюся при $t=T$ и при сложении с продыдущим уничтожающую колебания при $t>T$. В самом деле, возьмем выражение:

$$f=\frac{-1}{\tau}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{dn}{n^2-\omega^2}e^{-int}=\frac{-1}{2\omega i}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-int}\left[\frac{1}{n-\omega}-\frac{1}{n+\omega}\right]dn=$$

$$=-\frac{1}{4\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\left[\frac{e^{-int}}{n-\omega}+\frac{e^{+int}}{n-\omega}\right]dn=\frac{-1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{e^{-int}dn}{n-\omega}.$$

В этих формулах для f надо брать только вещественную часть интеграла. Последний интеграл взят вдоль вещественной оси переменной n; полюс лежит при $n=\omega$. Для отрицательного t мы можем изменить форму контура и перевести в бесконечность ту его часть, где n имеет вид $+i\infty$. Интеграл тогда исчезнет. Если же t положительно, то, вытянув контур в сторону $-i\infty$, мы обратим интеграл на бесконечности в нуль, и нам остается часть контура вокруг полюса; вычисление вычета дает

$$2\pi i\,e^{-i\omega t};$$

это приводит к $f=0$ при $t<0$ и

$$f=ie^{-i\omega t}=\sin\omega t$$

при $t>0$, что и требовалось доказать.

Интенсивность колебаний частоты n может быть представлена таким образом, выражением:

$$I=\left[\frac{4}{\tau}\frac{\sin\frac{nT}{2}}{n^2-\omega^2}\right]^2, \qquad \text{[III, 46]}$$

которое дает очень острый максимум, равный $\left(\frac{N\tau}{2\pi}\right)^2=\frac{T^2}{4\pi^2}$, при частоте $n=\omega$. Первые нулевые значения I получаются для

$$\frac{nT}{2}=\pm\pi.$$

Мы, следовательно, находим целый спектр частот. Примем первые нулевые значения за меру неточности при определении частоты n:

$$\Delta n=\frac{4\pi}{T};\quad \Delta\nu=\frac{2}{T};\quad \Delta E=\frac{2h}{T}.$$

Неточность, допущенная при определении момента прохождения фотона через место наблюдения будет $\Delta t=T$, откуда:

$$\Delta E\cdot\Delta t=2h,$$

что соответствует нашей формуле [44].

34. Фотоны и поляризация света

До сих пор мы совершенно не касались поляризации света. Несомненно, это важное упущение, но мы не беремся точно определить, какие свойства следует приписать фотону, чтобы он мог давать явления поляризации. Самое большее, что мы можем сделать, это указать на аналогию и уточнить характер встречающихся трудностей.

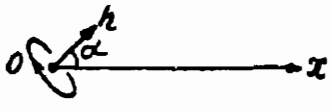
Мы видели в § 29, что преобразование Лоренца в применении к движущемуся фотону изменяет его частоту. Изменение частоты, или эффект Доплера, для электромагнитной волны также легко вычислить, и два полученных результата были тождественны. Нам, следовательно, не нужно вводить большого числа частиц с различными частотами. Одного типа фотонов будет для нас достаточно, и в зависимости от того, наблюдается ли он движущимся или неподвижным наблюдателем (преобразование Лоренца), этот фотон будет иметь все возможные частоты.

Рассмотрим ближе преобразования Лоренца, примененные к электромагнитной волне. Предположим, что перед нами плоская волна, распространяющаяся по Ox, и поляризованная эллиптически. У нас будут две составляющие F_y и F_z элек-

трического поля; соотношение $\frac{F_y}{F_z}$ служит нам для определения эллиптичности света.

Предположим, что та же волна измеряется наблюдателем, движущимся по Ox; преобразования Лорентца изменят одинаково поле F_y и F_z. Отношение этих величин останется постоянным, следовательно, в этом преобразовании эллиптичность света инвариантна.

Если, таким образом, мы хотим приписать фотону свойство, позволяющее интерпретировать поляризацию, то это свойстао должно оставаться инвариантным при преобразовании Лорентца.



Фиг. 14.

Что мы могли придумать в таком ходе идей?

Можно подумать, что фотон подобен вращающемуся телу. Предположим, что некоторая частица движется по оси Ox со скоростью c и при этом вращается вокруг оси, составляющей с осью Ox угол α. Если мы применим к этому телу преобразование Лорентца, то угол α *не изменится*. Рассмотрим теперь круг, лежащий в плоскости, перпендикулярной к OR; проекция этого круга на плоскость, перпендикулярную к Ox дает эллипс, имеющий свойства, аналогичные свойствам эллипса поляризации и остающийся инвариантным при преобразовании Лорентца.

Существует, следовательно, определенная аналогия между свойствами поляризованного излучения и свойствами потока движущихся и вращающихся частиц. Различные формы поляризации соответствуют различным углам α между осью вращения и направлением движения; но это только аналогия, которую невозможно более углубить.

Такого же рода проблема поставлена и в волновой механике. Гипотеза вращающегося электрона была очень полезна при объяснении спектров, и следовало найти перевод этой гипотезы на язык волн. Дарвин пытался установить связь, вводя поляризованные волны, но его попытка не увенчалась достаточным успехом. Решение было найдено с помощью системы волн, сильно отличающейся от того типа поперечных, к которым мы привыкли в оптике и в теории упругости.

Многие исследователи занимались этим вопросом и старались уточнить свойства, которые надо приписать фотонам. Отметим, например, недавние работы Прока[1]. Очень убедительные рассуждения позволяют автору показать, что фотоны, направляемые волнами, располагаются на расстояниях, равных целым кратным

[1] „Collection des suggestions scientifiques", Blanchard, Paris (1928); Journal de Physique et Radium, т. 10 (1929), стр. 186; C. r., Acad. Sci. Paris, т. 1 (1928), стр. 789; 1097 (1928).

длины волны; следовательно, пространственное распределение частиц отражает структуру волны. Когда волна *большой* интенсивности и число фотонов большое, то фотоны образуют подобие движущейся пространственной решетки. В этом случае можно будет предположить, что каждый фотон несет с собою электрическое и магнитное поле, и мы приходим к представлению о прерывной структуре полей световой волны.

Такие рассуждения любопытны и поучительны, но вряд ли можно с помощью столь наивных представлений пытаться разрешить загадку природы света.

35. Собственные значения и собственные функции; гармонический осциллятор

Старая теория квант определяла уровни энергии замкнутой системы при помощи квантовых условий:

$$\oint_{\tau_k} p_k dq_k = n_k h. \qquad \text{[III, 47]}$$

Каждой координате q_k соответствует p_k. Если переменные выбраны так, чтобы уравнение Гамильтона допускало разделение переменных, то мы находим, что p_k и q_k являются периодическими функциями с периодом τ_k. Тогда интегралов [47] достаточно, чтобы вычислить значения энергии.

Иначе ставится проблема в новой механике. Последняя исходит из волнового уравнения и старается определить то значение энергии, для которого это уравнение имеет стационарные и исчезающие в бесконечности решения. Эти значения энергии называются *собственными значениями* параметра E в волновом уравнении, а соответствующие им решения ψ — *собственными функциями*. Мы видим, на основании принципа соответствия Бора, что условия [47] соответствуют первому приближению при определении собственных значений.

Возьмем в качестве примера гармонический осциллятор, т. е. частицу с массой m, которая движется вдоль оси Ox под действием потенциала $P=\frac{1}{2}kx^2$. Период колебания τ в классической механике есть

$$\tau = 2\pi\sqrt{\frac{m}{k}} = \frac{1}{\nu}. \qquad \text{[III, 48]}$$

Координата x и количество движения $p=mx$ суть функции синусоидальные. Условие [47] дает для полной энергии следующие значения, допускаемые теорией квантов:

$$E = n_k \cdot h\nu \qquad n_k = 1, 2, 3 \ldots \qquad \text{[III, 49]}$$

В волновой механике мы исходим из рассмотрения волнового уравнения:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E-\frac{1}{2}kx^2\right)\psi=0. \qquad \text{[III, 50]}$$

Положим:

$$x=\sqrt{\frac{h\nu}{k}}\cdot s \quad \text{и} \quad E=\eta\, h\nu. \qquad \text{[III, 51]}$$

Волновое уравнение сводится тогда к

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial s^2}+(2\eta-s^2)\,\psi=0.$$

Мы ищем решение в форме:

$$\psi=u(s)\,e^{-\frac{s^2}{2}}; \qquad \text{[III, 52]}$$

подставив его в предыдущее уравнение, получаем:

$$u''-2su'+(2\eta-1)\,u=0.$$

Если мы попытаемся представить $u(s)$ в виде ряда:

$$u=a_0+a_1 s+a_2 s^2+\ldots,$$

то найдем для следующих друг за другом коэфициентов рекуррентную формулу:

$$a_{n+2}(n+1)(n+2)+(2\eta-2n-1)\,a_n=0. \qquad \text{[III, 53]}$$

Если взять для энергии величины:

$$\eta=n+\frac{1}{2}; \qquad E=\left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu, \qquad \text{[III, 54]}$$

то этот ряд обрывается на $(n+1)$-ом члене. Он представляет собой так называемый многочлен Эрмита. Можно доказать, что для всех других значений E, ψ с возрастанием s становится бесконечно велико; в самом деле, ряд u возрастает как e^{s^2}. Выражения [54] представляют, следовательно, собственные значения параметра энергии. Два следующие друг за другом собственные значения отличаются, как в [49] на $h\nu$; однако самые коэфициенты будут „половинные“ ($^1/_2$, $1^1/_2\ldots$), а уже не целые, как в старой теории.

Для более точного определения коэфициентов ряда, [53], поставим требование, чтобы интеграл $\psi_n\overline{\psi}_n$, взятый по всему бесконечному пространству, равнялся 1. Пользуясь для много-

членов Эрмита обычным обозначением $H_n(s)$, мы можем написать результат в виде:

$$\psi_n = \frac{1}{a\sqrt{2^n n!\sqrt{\pi}}} = H_n\left(\frac{x}{a}\right) e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{a}\right)^2} \qquad [\text{III, 55}]$$

где $a = \sqrt{\frac{\hbar\nu}{k}}$; при этом:

$$\int_{\infty} \psi_n \bar{\psi}_m dx = \delta_{nm} = \left\{ \begin{matrix} 0 & (n \neq m) \\ 1 & (n = m) \end{matrix} \right\} \qquad [\text{III, 56}]$$

$\bar{\psi}_m$ означает, как уже однажды упоминалось, комплексную величину, сопряженную с ψ_m.

Условия ортогональности и нормальности [56] находят общее применение в механике атома.

Заметим себе также следующее соотношения, которые понадобятся нам впоследствии:

$$\int_{\infty} x\psi_n \bar{\psi}_m dx = \left\{ \begin{matrix} a\sqrt{\frac{n+1}{2}} & (m = n+1) \\ a\sqrt{\frac{n}{2}} & (m = n-1) \\ 0 & (m \neq n \pm 1) \end{matrix} \right\} \qquad [\text{III, 57}]$$

Эти соотношения легко могут быть выведены из рекурентных уравнений многочлена Эрмита.

$$H_{n+1} - 2sH_n + 2nH_{n-1} = 0;$$

$$H_0(s) = 1; \qquad H_1(s) = 2s; \qquad H_2(s) = 4s^2 - 2.$$

Мы рассмотрели несколько простых примеров волнового уравнения. В общем случае это уравнение образуется следующим образом: пишут для данной задачи классическую функцию Гамильтона $H(q_k, p_k)$, которая содержит координаты q_k и соответствующие импульсы p_k. Затем образуют *оператор* H, заменяя p_k операторами $\frac{\hbar}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q_k}$, и получают волновое уравнение, вводя H в выражение:

$$H\psi - E\psi = 0, \qquad [\text{III, 58}]$$

где $H\psi$ — результат применения оператора H к волновой функции $\psi(q_1 \ldots q_i \ldots)$.

Решение задачи состоит теперь в нахождении собственных значений и собственных функций уравнения [58]. Функции ψ удовлетворяют условию ортогональности; полное определение их производится с помощью нормализации по [56].

36. Проблемы возмущения

Иногда непосредственное решение волнового уравнения бывает затруднительно; в этих случаях предпочитают исходить из несколько упрощенного приближенного уравнения. Пусть

$$H=H_0+\lambda H_1+\lambda^2 H_2+\ldots \qquad [\text{III, } 59]$$

есть функция Гамильтона, которая может быть разложена на главную составную часть H_0 и поправочные члены λH_1, $\lambda_2 H_2$ и т. д., при чем λ есть малая величина. Можно решить уравнение [58], если мы возьмем в нем *невозмущенную* величину H_0; пусть ψ_{0i} будут собственные функции этой невозмущенной проблемы и E_{0i} соответствующие им собственные значения. Мы предполагаем, что вырождение не имеет места, так что каждое собственное значение дает единственную собственную функцию.

Было предложено два различных метода полного решения, исходя из невозмущенной проблемы. Один метод (Шредингер, Борн, Гейзенберг, Жордан) состоит в том, что ищут разложение в ряд собственных функций:

$$\psi_i=\psi_{0i}+\lambda\psi_{1i}+\ldots \qquad [\text{III, } 60]$$

и шаг за шагом повышают точность. Второй (разработанный Дираком) есть так называемый „метод изменения постоянных". Так как мы далее должны будем пользоваться обоими методами, то мы их вкратце поясним.

Сначала первый: пусть собственные функции имеют вид [60] и собственные значения выражены через

$$E_i=E_{0i}+\lambda E_{1i}+\ldots$$

Введем эти величины в [58]. Первое приближение дает E_{0i} и ψ_{0i}; второе, которое принимает в расчет члены линейные по λ, дает:

$$(H_0-E_{0i})\psi_{1i}=-(H_1-E_{1i})\psi_{0i}. \qquad [\text{III, } 61]$$

Это уравнение может иметь конечные решения только тогда, когда второй член ортогонален ко всем решениям транспонированного однородного уравнения. Это представляет в нашем случае сопряженное уравнение, и оно имеет только одно решение $\bar{\psi}_{0i}$. Условие ортогональности при этом:

$$\int\bar{\psi}_{0i}(H_1-E_{1i})\psi_{0i}d\tau=0 \qquad [\text{III, } 62]$$

или, в соответствии с нормировкой [56]:

$$\left.\begin{aligned} E_{1i} &= H_1(i, i) \\ H_1(k, i) &= \int \bar{\psi}_{0k} H_1 \psi_{0i} d\tau. \end{aligned}\right\} \qquad [\text{III, } 63]$$

Таким образом появляются диагональные элементы $H_1(i, i)$ матрицы $H_1(k, i)$, которая представляет H_1 в системе функций ψ_{0i}. Можно теперь искать решения в виде ряда:

$$\psi_{1i} = \sum c_{ki} \psi_{0k}. \qquad [\text{III, } 64]$$

Внесем эту сумму в [61] и вспомним, что ψ_{0k} удовлетворяет невозмущенному уравнению с собственным значением E_{0k}:

$$\sum_k c_{ki} (E_{0k} - E_{0i}) \psi_{0k} = -(H_1 - E_{1i}) \psi_{0i}.$$

Умножим теперь обе части на $\bar{\psi}_{0k}$ и проинтегрируем; вследствие условия ортогональности [56], при этом остается только выражение:

$$c_{ki} = -\frac{H_1(k, i)}{E_{0k} - E_{0i}}, \qquad k \neq i, \qquad c_{ii} = 0. \qquad [\text{III, } 65]$$

Предварительное условие [62] предполагало возможность освободиться от члена c_{ii}, который иначе сделался бы бесконечно большим.

Затруднение возникает в том случае, когда система собственных функций ψ_{0i} вырождена и одному значению энергии E_{0i} соответствует много функций $\psi_{0ik} \ldots \psi_{0il}$. Мы должны в этом случае написать много условий вида [62], и было бы невозможно удовлетворить их все единственной постоянной E_{1i}. Здесь необходимо выбирать для каждого рода возмущения соответствующие функции. Вместо первоначальной системы ψ_{0il} можно, правда, воспользоваться и всеми линейными комбинациями:

$$\overset{*}{\psi}_{0im} = \sum_l a_{ml} \psi_{0il} \qquad [\text{III, } 66]$$

и искать решения полного уравнения

$$\psi_{im} = \overset{*}{\psi}_{0im} + \lambda \psi_{1im} + \ldots$$

Второе приближение будет всегда дано [61]; условие ортогональности будет гласить, что второй член этого уравнения должен быть ортогонален ко всем решениям ψ_{0n} этого однородного уравнения. При этом получается l соотношений:

$$\sum_l a_{ml} [H_1(il', il) - E_{1im} \delta_{ll'}] = 0 \qquad [\text{III, } 67]$$

где $$H_1(il', il) = \int \overline{\varphi}_{0l'} H_1 \varphi_{0l}\, d\tau.$$

У нас, таким образом, l однородных уравнений [67] для определения E_{1lm} и a_{ml}.

Решение существует только, если детерминант

$$|H_1(il', il) - E_{1lm}\delta_{ll'}| = 0 \qquad [\text{III}, 68]$$

обращается в нуль. Это дает секулярное уравнение l-той степени для определения энергий E_{1lm}. После того как последние будут определены, из [67] получаются величины a и приближение может быть продолжено обычным образом.

37. Зависящая от времени функция Гамильтона. Метод измененных постоянных (Дирак)

В вышеприведенных выводах было предположено, что функция Гамильтона зависит только от q и p и не содержит явно времени t. Волновое уравнение [58] позволяет в этом случае определение решающей функции Ψ_i, зависящей только от координат, и нахождение собственного значения E_i энергии. Оба эти результата могут быть выражены вместе через одну, зависящую от времени, волновую функцию:

$$\Psi_i = \psi_i(q)\, e^{-\frac{2\pi i}{h} Et}, \qquad [\text{III}, 69]$$

точно так же, как это было в уравнении [31]. Эта волновая функция удовлетворяет соотношению, аналогичному уравнению [32]

$$H\Psi + \frac{h}{2\pi i}\cdot\frac{\partial\Psi}{\partial t} = 0. \qquad [\text{III}, 70]$$

Последнее уравнение может быть выведено и из [58], если подумать, что в механике $-E$ представляет импульс сопряженный со временем t. Понятно, следовательно, что преобразование [58] нужно дополнить заменой $-E$ через $\frac{h}{2\pi i}\cdot\frac{\partial}{\partial t}$.

Формула [70] применима еще и тогда, когда функция Гамильтона явно содержит время, — следовательно, в том случае, когда уравнение [58] становится непригодным.

В результате этого обобщения смысл выведенных формул подвергается довольно глубокому изменению. Пусть, например, $\Psi_1, \Psi_2, \ldots, \Psi_i \ldots$ суть ряд собственных функций [69]. Линейная комбинация

$$\Psi = \sum_i c_i \Psi_i \qquad (c_i = \text{const.}) \qquad [\text{III}, 71]$$

представляет общее решение [70].

Что означает эта *суперпозиция* волновых функций? Мы предполагаем вместе с Дираком, что она представляет совокупность

атомов, которые так распределены по различным стационарным состояниям Ψ_i, что в среднем $|c_i|^2$ атомов находятся в состоянии Ψ_i. Это является естественным развитием ранее изложенных взглядов.

Отдельные Ψ_i представляют стационарные состояния; но общее состояние Ψ уже не стационарно. Дирак называет его „собственным состоянием".

Рассмотрим теперь возмущенную проблему:

$$H = H_0 + \lambda H_1, \qquad [\text{III}, 72]$$

где H_0 не зависит от времени, тогда как H_1 может быть и функцией t. Мы можем написать решение в виде:

$$\Psi = \sum_i a_i(t)\,\Psi_{0i}, \qquad [\text{III}, 73]$$

где Ψ_{0i} суть функции вида [69], которые соответствуют значениям энергии E_{0i} невозмущенной системы. Мы предполагаем, что выражения $|a_i|^2$ определяют среднее число систем, которые находятся в момент t в состоянии Ψ_{0i}. Внесем [73] в [72] и вспомним, что зависимость Ψ_{0i} от времени определена показательной функцией $e^{-\frac{2\pi i}{h}E_{0i}t}$.

В таком случае находим:

$$\lambda \sum_i a_i H_1 \Psi_{0i} + \frac{h}{2\pi i}\sum_i \dot{a}_i \Psi_{0i} = 0.$$

Умножение на $\overline{\Psi}_{0k}$ и интегрирование с принятием в расчет нормальности Ψ дает:

$$\lambda \sum_i a_i H_1^*(k, i) + \frac{h}{2\pi i}\dot{a}_k = 0, \qquad [\text{III}, 74]$$

где $H_1^*(k, i)$ суть элементы матрицы $H_1|k, i|$, определенные в [63] и умноженные на $e^{\frac{2\pi i}{h}(E_{0k} - E_{0i})t}$.

Мы можем теперь подтвердить данное выше статистическое толкование $a_i(t)$ выводом принципа сохранения. Выраженные уравнением [74] колебания величин a не изменяют полного числа рассматриваемых систем (например, атомов); в самом деле:

$$\sum_i |a_i|^2 = \sum_i a_i \overline{a}_i = \text{const}. \qquad [\text{III}, 75]$$

Аналогичным образом уравнение [36] служит для статистической интерпретации уравнения Шредингера. Действительно мы получаем:

$$\frac{d}{dt}\sum_k (a_k \overline{a}_k) = \sum_k (a_k \dot{\overline{a}}_k + \dot{a}_k \overline{a}_k) =$$

$$= -\frac{h\lambda}{2\pi i}\sum_{ik}\left[-\overline{a}_i a_k \overline{H}^*,\ (k, i) + a_i \overline{a}_k H_1^*(k, i)\right] = 0, \qquad [\text{III}, 76]$$

так как $\bar{a}$ определяется из уравнения, сопряженного с [74], и по определению:

$$\bar{H}_1^*(k, i) = H_1^*(i, k) \qquad [\text{Ш}, 77]$$

(H_1 суть матрицы Эрмита).

Заметим, что уравнение [74] вполне строгое; и только при решении их мы вынуждены применить приближенные способы. Мы воспользуемся в главе VIII методом Дирака для рассмотрения одной проблемы, в которой возмущение зависит от времени; там мы познакомимся с подробностями этого вычисления.

38. Изображение наблюдаемых величин при помощи матрицы

До сих пор проблемы квантовой механики рассматривались нами элементарно, что было достаточно для наших целей. Более глубокий анализ можно найти в прекрасной книге Борна и Иордана[1]. Однако нам следует познакомиться с изображением наблюдаемых величин при помощи матриц. Всякое наблюдение производит определенное возмущение исследуемой атомной системы. Это возмущение выражается при математическом рассмотрении поправочным членом $H_1(q, p)$ характерной формы в функции Гамильтона. Если рассматривать проблему по методам § 37 и 38, то величина H_1 получается в виде матрицы. Диагональные члены H_1 (k, k) этой матрицы относятся к определенному стационарному состоянию; они дают среднее значение H_1 в этом состоянии. Остальные члены $H(i, k)$ соответствуют комбинациям из двух стационарных состояний; они обусловливают, если принять статистическую точку зрения предыдущего параграфа, переходы атомов из одного состояния в другое.

Возьмем в самом деле уравнение [76] и отбросим в нем суммирование *по значениям* k.

Мы видим, что изменение числа атомов в k состоянии представляется в следующем виде:

$$\frac{d}{dt}(a_k \bar{a}_k) = -\frac{h\lambda}{2\pi i}\sum_i [a_i \bar{a}_k H_1^*(k, i) - \bar{a}_i a_k \bar{H}_1^*(k, i)].$$

Если матрица H_1 диагональна, то возмущение H_1, т. е. наблюдение величины H_1, не вызывает никаких переходов; наблюдение H_1 и одновременное определение энергии E принципиально возможны; H_1 есть функция энергии и величина, коммутативная с E.

Напротив, если матрица не диагональна, то недостаточно знать E (которое может быть получено из прежнего измерения),

[1] *Born, M.* u. *P. Jordan*, Elementare Quantenmechanik, Berlin, Juluis Springer (1930).

чтобы определить H_1; нам известны только средние значения H_1 (или вероятности определенных значений). Величины H_1 и E не могут быть получены одновременно — их матрицы не коммутативны.

Мы можем установить на всех наших формулах, что предмет квантовой механики составляют функции, которые определяют *амплитуды вероятностей*. Квадраты этих функций (или их модули) представляют собою меру для вероятностей различных состояний. Так, функция Шредингера ψ_n (см. уравнение [III, 25]) определяет при помощи квадрата своего модуля вероятность того, что координаты составных частей атома при данной энергии имеют определенные величины.

Рассмотрим нестационарное состояние (уравнение [71]): коэфициенты c_1 суть опять амплитуды, и квадрат его модуля дает основания считать, что атом в состоянии Ψ (уравнение [71]) обладает в данное время энергией E_1.

Выберем какую-нибудь координату x системы и постараемся определить ее измерением. Мы должны образовать матрицу:

$$x_{kl} = \int_{\infty} \overline{\psi}_{0k} x \psi_{0l}\, d\tau \cdot e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_k - E_l)t}, \qquad \text{[III, 78]}$$

амплитуда которой определена уже в [63] и которая экспоненциально зависит от времени, как мы это отметили при рассмотрении уравнения [74]. В уравнении [57] были выведены значения амплитуд элементов этой матрицы для случая линейного осциллятора. Можно видеть, что в этом случае диагональные члены матрицы равны нулю; вместе с тем исчезает и средняя величина $\bar{x}$. Но соседние с диагональю члены отличны от нуля. Координата x связана, следовательно, с переходами из одного состояния в предыдущее или последующее.

Мы ограничились кратким изложением исходной проблемы квантовой теории, в которой энергия есть первично определяемая величина. Далее постановка проблемы была значительно расширена. В книгах Борна и Иордана и Дирака можно найти общее ее изложение.

39. Примеры применения выведенных формул

Один пример поможет нам понять способ применения выведенных общих формул. Мы выберем случай, который подготовит нас к исследованиям главы VIII.

Рассмотрим сначала электрон, который движется в направлении Oy в области постоянного потенциала P_0. Пусть свобода его движения будет ограничена промежутком между двумя точками $y=0$ и $y=l$ на оси Oy. Это требование соответствовало бы, например, электрону, заключенному в одномерном сосуде длиной l. Но мы рассмотрим несколько иную проблему: предположим,

что принадлежащая электрону волна принуждена повторяться на оси Oy с периодом l, т. е. что в точках y, $y+l$, $y+2l$ и т. д. господствует все время одинаковое состояние. Невозмущенная волна будет, следовательно, обладать следующими собственными функциями:

$$\left.\begin{aligned} &\Psi_{0j}(yt) = e^{-2\pi i(\nu_j t - \tau_j y)} \\ &\tau_j = \frac{j}{l} \qquad (j \text{ целое число}) \\ &h\nu_j = m_0c^2 + P_0 + \frac{h^2}{2m_0}\,\tau_j^2. \end{aligned}\right\} \qquad [III, 79]$$

Функция [79] действительно удовлетворяет уравнению [32] и условиям, поставленным на концах промежутка l.

Перейдем теперь к возмущенной проблеме, предположив, что потенциальная энергия P содержит небольшой поправочный член, который представляет собою синусоидальную функцию времени:

$$P = P_0 + \lambda A\varphi(y)e^{-2\pi i\nu t}. \qquad (\lambda \text{ — мало}) \qquad [III, 80]$$

Член с λ представляет функцию возмущения § 38. Будем искать решение по методу Дирака. На основании [73] и [74] получаем:

$$\left.\begin{aligned} &\Psi = \sum_j a_j(t)\Psi_{0j}, \\ &\lambda\sum_j a_j H_1^*(k,j) + \frac{h}{2\pi i}\,\dot{a}_k = 0, \end{aligned}\right\} \qquad [III, 81]$$

где

$$H_1^*(k,j) = A\int_0^l \varphi(y)e^{-2\pi i\nu t}\overline{\Psi}_{0k}\Psi_{0j}\,dy = Ae^{2\pi i(\nu_k - \nu - \nu_j)t}\varphi(k,j). \qquad [III, 82]$$

Выражение $\varphi(k,j)$ представляет элемент матрицы

$$\varphi(k,j) = \int_0^l \varphi(y)e^{2\pi i(\tau_j - \tau_k)y}\,dy.$$

Систему уравнений [81] для a можно решать, если знать начальные условия и принять во внимание малость λ. Предположим, что первоначально все электроны находятся в заданном состоянии j, т. е. что

$$a_j(0) = 1,$$

тогда как для других значений $a(k \neq j)$

$$a_k(0) = 0.$$

Мы сохраняем в первом приближении в уравнениях [81] только члены с a_j и получаем:

$$\nu A a_j(0) e^{2\pi i(\nu_k - \nu - \nu_j)t} \varphi(k,j) + \frac{h}{2\pi i} \dot{a}_k = 0,$$

соотношение, которое имеет силу до тех пор, пока t не станет слишком большим. Далее находим:

$$a_k = -\lambda A a_j(0) \frac{\varphi(k,j)}{h(\nu_k - \nu - \nu_j)} [e^{2\pi i(\nu_k - \nu - \nu_j)t} - 1]. \qquad [III, 83]$$

Постоянная интегрирования была при этом выбрана так, что для $t=0$ и a_k делается равным нулю.

Отсюда следует:

$$\left.\begin{aligned} a_k a_k = |\overline{a_k}|^2 = \\ = 2\lambda^2 A^2 a_j^2(0) \frac{|\varphi(k,j)|^2}{h^2(\nu_k - \nu - \nu_j)^2} [1 - \cos 2\pi(\nu_k - \nu - \nu_j)\cdot t]. \end{aligned}\right\} \qquad [III, 84]$$

Возмущение [80] проявляется, следовательно, как видно из [84], в продолжающемся изменении распределения электронов по собственным функциям [79].

Перейдем теперь к несколько другой проблеме. Представим себе гармонический осциллятор с частотой ν. Мы можем вызвать одно из возмущений вполне аналогичное описанным в [80] тем, что введем связь между осциллятором и рассмотренным выше свободным электроном. Ось колебания осциллятора пусть будет x.

Положим: $$x = Ae^{-2\pi i\nu t},$$

и для энергии связи

$$H_1 = \lambda x \varphi(y). \qquad [III, 85]$$

Мы находим опять возмущение вида:

$$\lambda A \varphi(y) e^{-2\pi i\nu t},$$

которое очень похоже на возмущение [80]. Обе эти проблемы были бы даже тождественны, если бы мы знали точно амплитуду колебаний гармонического осциллятора. *Однако мы не можем точно указать эту амплитуду*, так как осциллятор сам подчиняется волновой механике, которая позволяет определить только *распределение вероятностей* возможных амплитуд. Мы рассмотрим подробно вытекающую отсюда проблему, чтобы показать, каким образом появляются в решении элементы матрицы [57]; эти элементы определяют относительную вероятность различных возможных значений амплитуды A.

Невозмущенная система состоит из электрона с его волновой функцией [79] и независимого осциллятора с функцией [55]:

$$\Psi_n = \frac{1}{a\sqrt{2^n n!}\sqrt{\pi}} H_n\left(\frac{x}{a}\right) e^{-\frac{1}{2}\frac{x^2}{a^2}} e^{-2\pi i\left(n+\frac{1}{2}\right)\nu t}; \qquad [III, 86]$$

$$a = \sqrt{\frac{h\nu}{k}},$$

так как функции Ψ_n соответствует энергия $\left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu$.

Если рассматривать оба эти объекта — электрон и осциллятор — как одну систему без взаимодействия, то волновая функция всей системы будет:

$$\Psi_0(j, n) = \Psi_{0j} \cdot \Psi_n.$$

Чтобы принять во внимание связь на основании [85], мы должны приложить метод Дирака (§ 38). Формулы [73] и [74] дают:

$$\left.\begin{aligned} \Psi &= \sum_{jn} a_{jn}(t)\, \Psi_{0j} \cdot \Psi_n \\ \lambda \sum_{jn} a_{jn} H_1^*(k, m; j, n) &+ \frac{h}{2\pi i} \dot{a}_{k,m} = 0 \end{aligned}\right\} \qquad [III, 87]$$

где:

$$\left.\begin{aligned} H_1^*(k, m; j, n) &= \int_0^l dy \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, x\varphi(y) \overline{\Psi}_{0k} \overline{\Psi}_{0k} \cdot \Psi_{0j} \cdot \Psi_n \\ &= e^{2\pi i[\nu_k - \nu_j + (m-n)\nu]t} x(m, n)\, \varphi(k, j) \end{aligned}\right\} \qquad [III, 88]$$

Здесь $x(m, n)$ означает элемент матрицы [57], а $\varphi\,|k, j|$ элемент матрицы [82]. Но элементы [57] отличны от нуля только для $m = n \pm 1$.[1]

$$x(n+1, n) = \sqrt{\frac{h\nu}{2k}(n+1)};$$

$$x(n-1, n) = \sqrt{\frac{h\nu}{2k}\, n}.$$

Предположим, что первоначально существует одно единственное состояние с n колебательными квантами осциллятора и квантовым числом j электрона

$$t = 0; \quad a_{j,n}(0) \quad 1; \quad a_{k,m}(0) = 0. \qquad (k \neq j \text{ или } m \neq n).$$

---

[1] Входящий в формулу [86], как и в следующей формулы, коэфициент упругой силы k не следует смешивать с индексом k элементов матрицы в [87], [88] и т. д.

Если t не слишком велико, то суммы [87] сводятся к одному члену и дают:

$$\left.\begin{aligned} & m = n \pm 1 \\ & \lambda a_{j,n}(0)\, e^{2\pi i (\nu_k - \nu_j \pm \nu)t} x(n \pm 1, n)\, \varphi(k,j) + \frac{h}{2\pi i} a_{k,n\pm 1} = 0, \\ & a_{k,n\pm 1} = -\lambda a_{j,n}(0) \frac{x(n\pm 1, n)\, \varphi(k,j)}{h(\nu_k - \nu_j \pm \nu)} \left[e^{2\pi i (\nu_k - \nu_j \pm \nu)t} - 1\right], \\ & a_{k,n\pm 1} \overline{a}_{k,n\pm 1} = a_{k,n\pm 1}|^2 = \\ & = 2\lambda^2 a^2_{j,n}(0) \frac{x^2(n\pm 1, n)\, |\varphi(k,j)|^2}{h^2(\nu_k - \nu_j \pm \nu)^2} \left[1 - \cos 2\pi (\nu_k - \nu_j \pm \nu)t\right]. \end{aligned}\right\} \text{[III, 89]}$$

Эта формула имеет большое сходство с [84]. Если мы вставим в [89] наши значения $x\,|n\pm 1, n|$, то получим:

$$a_{k,n\pm 1}|^2 = \frac{h\nu}{k} \lambda^2 a^2_{j,n} \frac{|\varphi(k,j)|^2}{h^2(\nu_k - \nu_j \pm \nu)^2} \left[1 - \cos 2\pi (\nu_k - \nu_j \pm \nu)t\right] \Big\}_n^{n+1} \text{[III, 90]}$$

Если бы мы просто воспользовались уравнением [84], то получили бы неточный результат. Этот способ был бы тождественен с предположением, что осциллятор в состоянии с энергией $\left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu$ обладает определенной амплитудой:

$$A = \sqrt{\frac{h\nu}{2k}\left(n + \frac{1}{2}\right)}.$$

При внесении этого значения A в [84] мы нашли бы вместо формулы [90] выражение:

$$|a_{k,n\pm 1}|^2 = \frac{h\nu}{k} \lambda^2 a^2_{j,n} \frac{|\varphi(k,j)|^2}{h^2(\nu_k - \nu_j \pm \nu)^2} \left[1 - \cos 2\pi (\nu_k - \nu_j \pm \nu)t\right] \left(n + \frac{1}{2}\right), \text{[III, 91]}$$

т. е. одинаковую вероятность для обоих переходов $n \to n+1$ и $n \to n-1$.

Формулы [90] и [91], как легко видеть, имеют важные различия. Представим себе, например, что осциллятор находится в наиболее глубоком энергетическом состоянии:

$$E = \frac{1}{2} h\nu; \qquad n = 0.$$

Формула [90] показывает, что при этих условиях осциллятор может получить от электрона энергию $h\nu$:

$$\nu_k = \nu_j - \nu, \qquad \text{(переход } n = 0 \to n = 1\text{)};$$

однако осциллятор не может терять энергию, так как на основании [90] вероятность перехода $n \to n-1$ пропорциональна n; при $n=0$ и эта вероятность будет, следовательно, равна нулю.

Напротив, формула [91] дает одинаковую вероятность как для получения, так и для потери энергии; поэтому в случае $n=0$ получается результат, противоречащий физическому смыслу. Но если квантовое число n не слишком мало, то [91], как среднее между обоими значениями [90], дает хорошее приближение к действительным условиям.

В результате, мы можем, следовательно, утверждать, что теория квант уничтожает всякую возможность доказать непосредственно существование минимальной энергии $\frac{1}{2}h\nu$ осциллятора. В самом деле, чтобы наблюдать эту энергию, нужно было бы исследовать взаимодействие осциллятора ν с какой-нибудь другой системой. Это взаимодействие может состоять только в передаче энергии. Но „энергия нулевого состояния" $\frac{1}{2}h\nu$ представляет собою непередаваемый остаток, который осциллятор ни в каком случае не может потерять.

40. Системы со многими одинаковыми частицами. Симметрические и антисимметрические волновые функции

Вышеприведенные определения и рассуждения могут быть применены без особого труда к системам, которые состоят из совершенно различных частиц; эти частицы могут находиться в любых силовых полях.

Первое расширение, которое нужно ввести в теперешние формулы, состоит во введении новой добавочной переменной. Электрон не есть простой точечный заряд; он обладает также моментом вращательного импульса (так называемым спином). Чтобы точно определить его положение в пространстве, требуется, кроме трех координат центра тяжести x, y, z, еще четвертая, σ, которая показывает направление в пространстве оси спина. Эта переменная может, впрочем, принимать только два различных значения (например ± 1), так как ось спина устанавливается или параллельно, или антипараллельно местному магнитному полю. Мы не можем здесь подробно входить в физическое обоснование этих представлений, которые имеют огромное значение для всей теории спектров.

Аналогично обстоит дело и с фотонами: и там нужна добавочная переменная для описания поляризованного состояния света. Мы уже указывали однажды — в § 35 — на параллелизм между обоими явлениями.

Принципиальная трудность возникает тогда, когда система содержит много совершенно одинаковых частиц.

Представим себе, что мы и в этом случае пробуем применять обычные методы механики. Обозначим прежде всего N одинаковых частиц индексами от 1 до N; координаты их пусть будут $x_1, y_1, z_1, \sigma_1; x_2, y_2, z_2, \sigma_2 \ldots; x_N, y_N, z_N, \sigma_N$. Мы проводим, следовательно, *искусственное различие* между отдельными идентичными частицами.

Рассмотрим, например, состояние, представляемое функцией $\psi(x_1\ y_1\ z_1\ \sigma_1, x_2\ y_2\ z_2\ \sigma_2, \ldots, x_N\ y_N\ z_N\ \sigma_N)$. Его невозможно отличить, например, от состояния $\psi(x_2\ y_2\ z_2\ \sigma_2, x_1\ y_1, z_1\ \sigma_1, \ldots, x_N\ y_N\ z_N\ \sigma_N)$, которое получается путем простой перестановки двух первых частиц. Чтобы охарактеризовать математически это положение вещей, физически вполне ясное, мы должны сделать специальный выбор волновой функции ψ.

Если мы образуем ψ без особых предосторожностей, то полученная функция не будет вообще нечувствительна к перестановке двух частиц. Но мы имеем перед собою $N!$ раз вырожденную систему. Обозначим для упрощения определенную волновую функцию всех координат через $\psi(x)$ и такую же функцию после перестановки частиц, т. е. после обмена индексов между двумя группами координат x, y, z, σ, через $\psi(Px)$. Все возможные функции $\psi(Px)$ являются решениями, которые соответствуют одинаковым энергиям рассматриваемой системы. Мы знаем, что в случае такого вырождения мы можем образовать новую систему функций ψ, например, с помощью линейных комбинаций

$$\Phi(x) = \sum_P c_p \psi(Px), \qquad \text{[III,92]}$$

где c_p — коэфициенты, подлежащие определению каким-нибудь образом. Однако все $\psi P(x)$ совершенно равноправны; следовательно, было бы недопустимо пользоваться для отдельных $\psi(Px)$ коэфициентами c_p различной абсолютной величины. Следовательно, все c_p, независимо от знака, должны быть равны между собою.

К какому же результату приводят такие условия? Перестановка двух частиц не повлияет на абсолютную величину Φ, не может привести к изменению знака при Φ.

Если перестановка двух частиц оставляет неизменным знак волновой функции, то эту функцию называют *симметричной* относительно обеих этих частиц. При перемене знака говорят об *антисимметричной* функции.

Нужно заметить, что вследствие тождества N частиц симметрия ψ в отношении всех возможных процессов обмена между двумя частицами должна быть одинакова. Мы можем, следовательно, ограничиться рассмотрением вполне симметричных или вполне антисимметричных функций. Если бы ψ было, например, симметрично относительно n, частиц и антисимметрично относительно остальных $N-n$, частиц, то это означало бы, что у нас две группы различных частиц.

Функция Гамильтона H со своей стороны симметрична относительно всех частиц, и при том во всех приближениях. Никакой физический способ не может нам позволить отметить один данный электрон и затем отличить его от других. Отсюда можно сделать почти интуитивный вывод, что род симметрии волновой функции всегда должен оставаться неизменным.

Можно показать, что свойства симметрии инвариантны и относительно всякого канонического преобразования координат.

Если, следовательно, придавать искусственное различие N идентичным частицам, то получается большое число $(N!-1)$ побочных решений, которые не обладают требуемой симметрией и должны быть исключены. Только единственный вид волны должен быть выделен из всех как физически возможный. Это будет, смотря по обстоятельствам, волна с симметричной или антисимметричной собственной функцией.

Симметрия собственных функций является изображением определенных основных свойств частиц, к которым принадлежат волны.

Симметричное решение будет, очевидно,

$$\Phi_s=\frac{1}{N!}\sum_P \psi(Px), \qquad \text{[III, 93]}$$

а антисимметричное:

$$\Phi_a=\frac{1}{N!}\sum_P (-1)^k \psi(Px), \qquad \text{[III, 94]}$$

при чем k означает число четных перестановок, необходимых для осуществления перестановки P.

Между этими решениями отличают особенно такие, которые симметричны только относительно пространственных координат („частично симметричные"). Им соответствуют группы состояний, которые отличаются особыми свойствами.

Особенно важен пример ряда систем, из которых каждая содержит только одну частицу, например, несколько одноэлектронных атомов. Пусть $\psi_1(x_1\sigma_1)$, $\psi_2(x_2\sigma_2)$, ..., $\psi_N(x_N\sigma_N)$ будут собственные функции отдельных атомов, пока они не зависят друг от друга. Пусть первый электрон $(x_1\sigma_1)$ принадлежит сначала к первому атому ψ_1. Теперь образуем из всех N атомов одну систему. Атомы должны при этом войти в слабое взаимодействие. Собственная функция всей системы будет в первом приближении:

$$\psi=\psi_1(x_1\sigma_1)\cdot\psi_2(x_2\sigma_2)\ldots\psi_N(x_N\sigma_N). \qquad \text{[III, 95]}$$

Симметричная функция Φ определяется тогда на основании [93], а антисимметричная может быть написана в виде детерминанта:

$$\psi_a=\begin{vmatrix} \psi_1(x_1\sigma_1) & \psi_1(x_2\sigma_2)\ldots & \psi_1(x_N\sigma_N) \\ \psi_2(x_1\sigma_1) & \psi_2(x_2\sigma_2)\ldots & \psi_2(x_N\sigma_N) \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_N(x_1\sigma_1) & \psi_N(x_2\sigma_2)\ldots & \psi_N(x_N\sigma_N) \end{vmatrix} \qquad \text{[III, 96]}$$

Взаимная замена двух электронов равнозначна перестановке двух столбцов в [96], а это, как известно, приводит к изменению знака детерминанта.

При симметричной волновой функции возможно даже, что две или более системы частиц имеют одинаковые волновые функции $\psi_i = \psi_k$; но антисимметричная функция в этом случае будет равна нулю, как это сейчас же видно из [94] и [96]. Это различие позволяет нам установить, для каких частиц надо брать симметричную и для каких антисимметричную функцию. Известно, например, что возможно существование любого количества фотонов с одинаковой длиной волны; но равная длина волны означает одинаковую волновую функцию ψ. *Следовательно, для фотонов надо брать только симметричные волновые функции.*

Для *электронов*, напротив, имеет место *запрет Паули*, который делает невозможным существование двух электронов с четырьмя тождественными квантовыми числами — следовательно, с равными волновыми функциями — внутри одной системы (атома, молекулы или кристаллической решетки). Отсюда с определенностью следует, что волновые функции, которые принадлежат электронам, должны быть *антисимметричны*.

Мы возвратимся к этой теме в пятой главе, при исследовании статистики излучения и электронного газа. Различию в свойствах симметрии собственных функций соответствует различие между статистикой световых квантов Бозе-Эйнштейна, с одной стороны, и статистикой электронов Ферми-Дирака — с другой.

Для *протонов* можно с самого начала ожидать таких же условий, как и для электронов, т. е. антисимметричных собственных функций и пригодности статистики Ферми-Дирака.

Рассмотрим систему атомов водорода. Каждый атом состоит из одного электрона и одного протона. Взаимная замена двух атомов равнозначуща, следовательно, двойной взаимной замене элементарных частиц. Знак собственной функции дважды изменяется, стало-быть, в конце концов остается неизменным. *Собственная функция* системы должна, значит, быть *симметрична относительно отдельных атомов*. Атомы водорода подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна.

Атомное ядро с зарядом $+Ze$ содержит N электронов и $N+Z$ протонов. Если атом как целое нейтрален, то он содержит Z внешних электронов. Нейтральный атом содержит, таким образом, всегда четное число $2(N+Z)$ частиц (электронов и протонов) с антисимметричными собственными функциями.

Если бы можно было принять для электронов и протонов в ядре те же свойства симметрии, которыми обладают эти частицы в свободном состоянии, то мы имели бы основания заключить, что *собственные функции всех нейтральных атомов симметричны* и что все такие атомы подчиняются статистике Бозе. То же имело бы место для всех ионов с четной валентностью (заряд $\pm 2e$, $\pm 4e \ldots$), тогда как ионы с нечетным зарядом

должны бы были иметь всегда *антисимметричные* собственные функции и подчиняться статистике Ферми.

Но возможно, и даже вероятно, что протоны и электроны в атомных ядрах подчиняются другим законам и что поэтому только что сделанные общие заключения не обязательны.

Все изложение основывалось до сих пор на описанных в начале этого параграфа методах. Все частицы рассматривались всегда сначала как различимые (нумерованные); это давало большое число (порядка $N!$) решений, из которых только одно имело смысл. В статистике дело обстоит совершенно так же. И там мы познакомимся (в пятой главе) с методами, которые исходят из искусственного различия по существу тождественных частиц и отбрасывают это различие только в конце вычисления — но наряду с этим есть методы, которые с самого начала придерживаются тождественности частиц. В шестой главе мы будем рассматривать такие примеры, в которых, вследствие различия частиц, число решений увеличивается в отношении $N!$, и такие, в которых число решений остается меньше $N!$

Пока мы пренебрегаем взаимодействием частиц, легко считаться с их специальными свойствами. Если мы откажемся от попытки различать частицы и захотим с самого начала считаться с их тождественностью, то мы должны поступать так, как это делалось выше (уравнения [95] и [96]). Мы образуем отдельные собственные функции $\psi_i(x, \sigma)$, которые возможны при условиях задачи и довольствуемся определением чисел n_i, которые определяют „заполнение" каждой собственной функции ψ_i частицами[1]. Числа n_i для частиц с нечетным зарядом (электронов, протонов) могут иметь значение только 0 или 1; для нейтральных или четно заряженных частиц (фотонов, нейтральных атомов) они могут быть любыми целыми числами. В начале пятой главы мы возвратимся к этим соотношениям. Мы познакомимся там специально с эквивалентностью, которая существует между понятиями стационарных собственных волн и фазовых пространственных ячеек Планка.

41. Квантование осцилляторов излучения

В § 12 и 13 мы показали, как можно разложить излучение в закрытом сосуде на систему стоячих волн. Рассмотрим это подробнее и исследуем применение квантовой теории к такому роду осцилляторов.

Чтобы упростить изложение, представим себе, вместо замкнутого объема, пространство *циклического свойства* (§ 13). Мы рассматриваем, стало-быть, только такие волновые процессы, которые тождественно повторяются на определенных расстояниях l_1, l_2, l_3

[1] Существенно, чтобы было указано только число частиц, которые соответствуют определенной собственной функции, и ничего не говорилось о том, какие это частицы.

вдоль трех осей координат; состояние в $x_1+m_1l_1$, $x_2+m_2l_2$, $x_3+m_3l_3$ (m — целое число) будет, следовательно, такое же, как в x_1, x_2, x_3.

Произведем вычисление для световых волн в пустоте; однако совершенно аналогично можно рассматривать также и упругие или любые другие волны.

По Максвеллу в рассматриваемом случае имеют место следующие соотношения между электрическим и магнитным векторами поля:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial \vec{H}_3}{\partial x_2}-\frac{\partial \vec{H}_2}{\partial x_3}-\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{E}_1}{\partial t}=0,\\ &\cdots\cdots\cdots\\ &\frac{\partial \vec{E}_3}{\partial x_2}-\frac{\partial \vec{E}_2}{\partial x_3}+\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{H}_1}{\partial t}=0,\\ &\operatorname{div}\vec{E}=0,\ \operatorname{div}\vec{H}=0. \end{aligned}\right\} \qquad [\text{III, 97}]$$

Мы постараемся удовлетворить эти уравнения, разложив в ряды напряжения полей E и H

$$\left.\begin{aligned} \vec{E}_1&=\sum_{a_1a_2a_3}\vec{B}_{1(a_1a_2a_3)}\,e^{2\pi i\,(a_1x_1+a_2x_2+a_3x_3)}\\ \vec{H}_1&=\sum_{a_1a_2a_3}\vec{C}_{1(a_1a_2a_3)}\,e^{2\pi i\,(a_1x_1\pm a_2x_2+a_3x_3)} \end{aligned}\right\} \qquad [\text{III, 98}]$$

Чтобы напряжения полей E и H были действительны, величины $B_{1\,(a_1a_2a_3)}$ и $B_{1(-a_1-a_2-a_3)}$ и соответственно $C_{1\,(a_1a_2a_3)}$ и $C_{1\,(-a_1-a_2-a_3)}$ должны быть комплексно сопряжены, т. е.

$$\vec{B}_{1\,(a_1a_2a_3)}=\vec{B}_{1\,(-a_1,-a_2,-a_3)};$$
$$\vec{C}_{1\,(a_1a_2a_3)}=\vec{C}_{1\,(-a_1,-a_2,-a_3)}$$

Условия циклической структуры гласят:

$$a_1=\frac{n_1}{l_1};\quad a_2=\frac{n_2}{l_2};\quad a_3=\frac{n_3}{l_3}, \qquad [\text{III, 99}]$$

где n_1, n_2, n_3 — целые числа.

Эти условия совершенно аналогичны тем, которые мы вывели в § 13, когда рассматривали вопрос о длине волны стоячих волн, которые могут образоваться в объеме V (l_1, l_2, l_3). Мы нашли там уравнения [II, 3] и [II, 4]:

$$a_1=\frac{a}{\lambda}=\frac{n_1}{2l_1};\quad a_2=\frac{n_2}{2l_2};\quad a_3=\frac{n_3}{2l_3}. \qquad [\text{III, 99}']$$

Стоячая волна в объеме V образуется вследствие наложения друг на друга восьми волн типа (98) с коэфициентом $\pm a_1$, $\pm a_2$ и $\pm a_3$, так как каждое отражение от стенки изменяет знак одного коэфициента a на обратный. В (99′) все значения должны быть положительны, в (99) они могут быть как положительны, так и отрицательны.

При подстановке [98] в [97] мы получаем для каждого значения коэфициентов a_1, a_2, a_3:

$$2\pi i(a_2\vec{C}_3 - a_3\vec{C}_2) - \frac{1}{c}\vec{B}_1 = 0,$$

$$2\pi i(a_2\vec{B}_3 - a_3\vec{B}_2) + \frac{1}{c}\vec{C}_1 = 0,$$

$$a_1\vec{B}_1 + a_2\vec{B}_2 + a_3\vec{B}_3 = 0,$$

$$a_1\vec{C}_1 = a_2\vec{C}_2 + a_3\vec{C}_3 = 0.$$

Два последние уравнения показывают, что векторы $\vec{B}$ и $\vec{C}$ перпендикулярны к a. Выберем два единичных вектора α и β, которые направлены перпендикулярно друг к другу и к вектору a (и, следовательно, лежат в плоскости волны); взаимная ориентировка α, β, a должна быть такая же, как $x_1x_2x_3$:

$$\left.\begin{aligned} &|\alpha|^2 = |\beta|^2 = 1 \\ &(a\cdot\alpha) = (a\cdot\beta) = (\alpha\cdot\beta) = 0, \\ &a_2\alpha_3 - a_3\alpha_2 = \beta_1 |a|, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ &a_2\beta_3 - a_3\beta_2 = -\alpha_1 |a|, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \quad \text{[III, 100]}$$

где $|a|$ означает абсолютную величину вектора a.

Мы можем разложить векторы $\vec{B}$ и $\vec{C}$ каждый на две комплексные составляющие в направлениях α и β, но теперь мы введем только действительные переменные ξ_α, η_α, ξ_β, η_β. Напишем в [101] рядом комплексные сопряженные величины $\vec{B}_{a_1a_2a_3}$ и $\vec{B}_{-a_1-a_2-a_3}$

$$\left.\begin{aligned} \vec{B}_{a_1a_2a_3} &= 2\pi|a|c\sqrt{\frac{2\pi c}{V}}\left[\vec{\alpha}\xi_{\alpha\, a_1a_2a_3} + i\vec{\alpha}\,\eta_{\alpha\, a_1a_2a_3} + \right. \\ &\quad \left. + \vec{\beta}\,\xi_{\beta\alpha\, a_1a_2a_3} + i\vec{\beta}\,\eta_{\beta\, a_1a_2a_3}\right]. \\ \vec{B}_{-a_1-a_2-a_3} &= 2\pi|a|c\sqrt{\frac{2\pi c}{V}}\left[\vec{\alpha}\,\xi_{\alpha\, a_1a_2a_3} - i\vec{\alpha}\,\eta_{\alpha\, a_1a_2a_3} + \right. \\ &\quad \left. + \vec{\beta}\,\xi_{\beta\, a_1a_2a_3} - i\vec{\beta}\eta_{\beta\, a_1a_2a_3}\right], \\ \vec{C}_{a_1a_2a_3} &= \sqrt{\frac{2\pi c}{V}}\left[\vec{\alpha}\,p_{\eta\, a_1a_2a_3} - i\vec{\alpha}\,p_{\xi\beta a_1a_2a_3} - \vec{\beta}\,p_{\eta\alpha\, a_1a_2a_3} + \right. \\ &\quad \left. + i\vec{\beta}\,p_{\xi\, a_1a_2a_3}\right], \\ \vec{C}_{-a_1-a_2-a_3} &= \sqrt{\frac{2\pi c}{V}}\left[\vec{\alpha}\,p_{\eta\beta\, a_1a_2a_3} + i\vec{\alpha}\,p_{\xi\beta\, a_1a_2a_3} - \right. \\ &\quad \left. - \vec{\beta}\,p_{\eta\alpha\, a_1a_2a_3} - i\vec{\beta}\,\xi_{\alpha a_1a_2a_3}\right]. \end{aligned}\right\} \quad \text{[III, 101]}$$

Коэфициенты были выбраны так, чтобы выражение энергии впоследствии упростилось; $p_{\xi\alpha}, p_{\eta\alpha}, p_{\xi\beta}, p_{\eta\beta}$ должны получить значение импульсов, сопряженных с $\xi_\alpha\ \eta_\alpha\ \xi_\beta\ \eta_\beta$.

Так как в (101) мы привели $\vec{B}_{-a_1-a_2-a_3}$ и $\vec{C}_{-a_1-a_2-a_3}$ отдельно, то следует обращать внимание на то, чтобы в суммах [98] одни и те же члены не считались два раза: этого можно достигнуть, принимая для a_1 только положительные значения, тогда a_2 и a_3 могут быть положительные или отрицательные; такое суммирование мы будем обозначать через Σ'.

Внеся величины [101] в формулы Максвелла, мы получим следующие отдельные уравнения:

$$\dot{\xi}_a - p_{\xi a} = 0; \qquad 4\pi^2 |a|^2 c^2 \xi_a + \dot{p}_{\xi a} = 0, \qquad \text{[III, 102]}$$

а также аналогичные условия для других переменных $\eta_a, \xi_\beta, \eta_\beta$. Для каждой из этих переменных имеет место, следовательно, уравнение гармонического осциллятора с частотой:

$$\nu = |a| c.$$

Выражение для энергии дополняет аналогично

$$\left.\begin{aligned} W &= -\frac{1}{8\pi c}\int_v \left[\vec{E}^2 + \vec{H}^2\right] d\tau \\ &= -\frac{V}{4\pi c}\sum_{a_1,a_2,a_3}{}' \left[\vec{B}_{j,a_1a_2a_3}\vec{B}_{j-a_1-a_2-a_3} + \vec{C}_{ja_1a_2a_3}\vec{C}_{j-a_1-a_2-a_3}\right] \\ &= \frac{1}{2}\sum_{a_1,a_2,a_3}{}' \Big[4\pi^2 |a|^2 c^2 (\xi_{\alpha a}^2 + \eta_{\alpha a}^2 + \xi_{\beta a}^2 + \eta_{\beta a}^2) + p_{\xi\alpha a}^2 + p_{\eta\alpha a}^2 + \\ &\qquad + p_{\xi\beta a}^2 + p_{\eta\beta a}^2\Big]. \end{aligned}\right\} \qquad \text{[III, 103]}$$

Для сокращения в последней строке в индексах у p поставлено a вместо $a_1\ a_2\ a_3$, α и β суть два направления поляризации; для каждой системы величин $a_1\ a_2\ a_3$ (a_1 — только положительно) получается четыре переменных $\xi_\alpha, \eta_\alpha, \xi_\beta, \eta_\beta$ — стало быть всего вдвое больше переменных, чем систем значения $a_1\ a_2\ a_3$, если приписать трем числам $a_1\ a_2\ a_3$ всевозможные положительные и отрицательные значения.

Бесконечная последовательность переменных ξ, η заменяет непрерывную величину E; ξ и p_ξ образуют на основании [101] сопряженную пару как в случае осциллятора с частотой ν:

$$\frac{\nu^2}{c^2} = |a|^2 = \left(\frac{n_1}{l_1}\right)^2 + \left(\frac{n_2}{l_2}\right)^2 + \left(\frac{n_3}{l_3}\right)^2. \qquad \text{[III, 104]}$$

Займемся теперь вопросом о числе осцилляторов с частотой, лежащей между ν и $\nu + d\nu$. Мы рассматриваем пространство $a_1 a_2 a_3$.

и определяем число точек [90], которые лежат в этом пространстве между сферами с радиусами $\frac{\nu}{c}$ и $\frac{\nu+d\nu}{c}$. Оно равняется:

$$dn = l_1 l_2 l_3 \cdot 4\pi = \left(\frac{\nu}{c}\right)^2 d\,\frac{\nu}{c} = \frac{V}{c^3} 4\pi\nu^2\, d\nu, \qquad [III, 105]$$

так как вследствие [99] в единице объема имеется $l_1\ l_2\ l_3$ точек. Каждой системе чисел $n_1\ n_2\ n_3$ соответствует, как мы видели, пара осцилляторов. Полное число осцилляторов будет, следовательно:

$$dN = V\,\frac{8\pi\nu^2}{c^3}\,d\nu. \qquad [III, 106]$$

Этот результат аналогичен формуле [II, 11]. В самом деле, числа $a_1\ a_2\ a_3$ определяются для замкнутого объема условиями [99']. Хотя это дает в восемь раз большую плотность, однако так как числа a должны быть все положительны, сумму [105] надо распространять только на один октант пространства (как в § 14). Таким образом, множитель 8 опять выпадает, и оба результата становятся тождественными.

Все вычисление было до сих пор строго классическое.

За неимением совершенной квантовой теории электромагнитного поля до сих пор поступали обычно следующим образом: исходили из уравнений движения [101] и уравнения энергии [102]; они применялись, как в предыдущих параграфах, для получения *волнового уравнения*. Так как энергия осциллятора $n_1\ n_2\ n_3 j$ определяется уравнением:

$$\frac{1}{2}(4\pi^2 a^2 c^2\,\xi^2 + \underset{\xi}{p^2} - W_{n_1 n_2 n_3 j} = 0,$$

то получается волновое уравнение в виде:

$$\frac{h^2}{8\pi^2}\,\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi^2} - (2\pi^2\nu^2\xi^2 - W)\psi = 0, \qquad [III, 107]$$

при чем p_ξ заменяется через $\frac{h}{2\pi i}\cdot\frac{\partial}{\partial\xi}$, как это обычно делается в волновой механике.

Мы *накладываем*, таким образом, *на классическую электромагнитную волну „ψ-волну"*.

Уравнение [107] есть волново-механическое представление гармонического осциллятора (ср. § 36). Пользуясь результатами § 36 (уравнение 54), мы находим для уровней энергии:

$$W_{n_1 n_2 n_3 j} = \left(m + \frac{1}{2}\right) h\nu_{n_1 n_2 n_3}. \qquad [III, 108]$$

Если при всех взаимодействиях между материей и излучением эффект пропорционален напряжению электрического поля $\vec{E}$, то единственное, что поддается наблюдению в этом эффекте — по § 39 и 40 — это соответствующая матрица. Матрица, которая представляет слагающую $(n_1\ n_2\ n_3\ j)$ поля, будет иметь вид [57]. В [57] входит коэфициент:

$$a=\sqrt{\frac{h\nu}{k}}=\sqrt{\frac{h}{4\pi^2\nu}},$$

где k получено сравнением [50] с [107].

Матрица $\vec{E}$ имеет, следовательно, только составляющие:

$$\vec{E}_{a\,\xi\,n_1\,n_2\,n_3}(m',\ m)=\begin{cases}\sqrt{\frac{2\pi h\nu c}{V}(m+1)} & (m'=m+1)\\ \sqrt{\frac{2\pi h\nu c}{V}m} & (m'=m-1)\\ 0 & (m'\neq m\pm 1)\end{cases}\quad\text{[III, 109]}$$

Под ν надо при этом понимать частоту [104].

42. Можно ли наблюдать энергию нулевого состояния?

Полученные результаты требуют некоторых пояснений.

1. Формулы [93] допускают скопление любого числа квантов $h\nu$ в каждой волне. Таким образом, они согласуются с представлением о фотонах, подчиняющихся статистике Бозе-Эйнштейна (сравн. § 42). Если принадлежащие к волнам частицы подчинены принципу Паули, то предыдущие выводы перестают быть справедливыми.

2. Формула [93] дает минимальную энергию $\frac{1}{2}h\nu$, которую имеет каждый осциллятор. Но как мы видели, в единице объема имеется $\frac{8\pi^2\nu^2}{c^3}\mathrm{d}\nu$ осциллятор с частотами от ν до $\nu+\mathrm{d}\nu$. *Полная энергия нулевого состояния для всех частот*:

$$E_0=\int_0^\infty\frac{4\pi h\nu^3}{c^3}\mathrm{d}\nu \qquad \text{[III, 110]}$$

была бы, таким образом, бесконечно велика. Этот результат неприемлем. Бесконечно большой энергии должна бы соответствовать бесконечно большая масса и бесконечно большая сила тяжести.

Розенфельд[1] систематически исследовал эту проблему Часть трудностей может быть устранена введением квантующихся волн тяготения, но бесконечность энергии тяготения остается и в этом случае.

Энергия упругого или электромагнитного осциллятора может проявляться различным образом. Осциллятор может, например, влиять на движение частицы, электрона или фотона (т. е. на распространение соответствующей волны). В § 40 мы исследовали простой пример такого рода: возмущение электрона упругим осциллятором. Случай осциллятора, который возмущает распространение электромагнитной волны, был бы совершенно аналогичен. Мы видели, что все опыты над процессами взаимодействия такого рода позволяют константировать только перенос энергии и не могут поэтому дать никакого указания относительно непереносимого остатка $\frac{1}{2}\ h\nu$.

В восьмой главе мы познакомимся с одним обобщением разобранного в § 40 примера. Там осциллятор подвергнутый возмущению будет заменен всеми стоячими упругими волнами, которые могут образоваться в твердом теле. Возмущение электромагнитной волны упругой происходит, например, при светорассеянии, а также при размывании точек диаграммы Лауэ вследствие теплового движения рассеивающего кристалла. Это тепловое движение может быть разложено на систему стоячих упругих волн. Дебай[2], который пользовался старой квантовой теорией, получил для этого случая формулу типа [91], которую теперь надо заменить двумя формулами типа [90].

Формулы Дебая нашли удовлетворительное экспериментальное подтверждение в измерениях Брегга, что объясняется тем, что формула [91] дает среднюю величину из обеих формул [90].

Энергия осциллятора должна проявляться в *световом давлении*. Представим себе колеблющуюся систему и будем очень медленно изменять один из параметров колебания ξ, так чтобы изменялся период: при этом система будет затрачивать работу, так как колебание сопротивляется с силой Ξ изменению параметра ξ. Такое бесконечно медленное изменение должно быть адиабатически обратимым. Борн и Иордан доказали по старой, а Борн и Фок[3] по новой квантовой теории, что в этом случае квантовое состояние системы остается неизменным во время изменения. Если до изменения было n квантов, то и в конце осциллятор сохраняет n квантов. Если $n=0$, и осциллятор следовательно, обладает вначале энергией $\frac{1}{2}\ h\nu$

[1] *Rosenfeld*, Z. Physik 65, 589 (1930). Ann. Inst. Poincaré 1 (1931).
[2] *Debye*, Ann. Physique 43, 49 (1914); *Waller*, Z. Physik 17, 198 (1923).
[3] *Born, M.*, Physik 40, 167 (1927). *Born, M.* u. *U. Fock*, Z. Physik 51, 165 (1928).

то и после процесса он будет иметь еще нуль квант, однако его энергия вследствие изменения частоты будет уже не $\frac{1}{2}h\nu$, а, например, $\frac{1}{2}h\nu'$. Стало быть, против светового давления была совершена работа:

$$\Delta E = \int \Xi \, d\xi = \frac{1}{2} h(\nu - \nu'). \qquad [III, 111]$$

Итак, измерение светового давления должно было бы дать доказательство существования энергии нулевого состояния $\frac{1}{2}h\nu$. Но это измерение возможно только на упругом осцилляторе, а не на излучающих осцилляторах, так как, если энергия нулевого состояния бесконечно велика, то и световое давление должно быть бесконечно. Если мы сжимаем излучение, например, с помощью поршня, то на этот поршень действует световое давление не только изнутри, но также и извне — точно так же бесконечно большое, так как и окружающее пространство наполнено тепловым излучением. Мы не можем, следовательно, таким образом, получить никакого указания относительно изменения светового давления при сжатии.

IV. Статистическая термодинамика. Общие определения

43. Постановка вопроса

Мы вкратце резюмировали современные идеи о строении атомов и молекул и показали важную роль, которую здесь играют кванты. Сейчас необходимо вернуться к вопросу, которым мы занимались в первых главах, т. е. к изучению изотермического излучения. Кванты впервые были введены Планком, чтобы интерпретировать экспериментальные законы черного излучения. Гипотеза Планка довольно сильно отличались от тех, которые выше нами рассматривались. Представляется необходимым проверить, дает ли наша точка зрения для излучения снова формулу Планка. С этой целью нам необходимо будет напомнить некоторые основные понятия, относящиеся к статистической интерпретации термодинамики. Эти понятия вероятности были введены Гиббсом и Больцманом при рассмотрении непрерывных проблем, т. е. при изучении тел или систем тел, способных проходить непрерывный ряд состояний, из которых каждое

бесконечно мало отличается от предыдущего. Таков, например, случай всех обычных макроскопических механических систем. В атоме Бора с его дискретным рядом состояний мы встретили совершенно иную задачу, так что необходимо детально выяснить смысл понятия вероятности в таких случаях и установить возможные применения этого понятия[1].

Каждый атом или молекула может существовать только в определенном ряде форм (или комплексий)

$$\Sigma_1, \Sigma_2, \ldots, \Sigma_n,$$

существенно отличных одна от другой. Пусть будут

$$E_1, E_2, \ldots, E_n$$

полные внутренние энергии различных комплексий. Некоторые из этих величин могут быть равны. Рассматриваемое тело не может непрерывным образом изменять свою энергию, когда оно находится в соприкосновении с другими телом или с излучением. Изменения происходят скачками с испусканием или поглощением кванта $h\nu$.

Рассмотрим сложное тело, содержащее некоторое число атомов или молекул, способных реагировать друг с другом.

Если этой системе соответствуют определенные макроскопические условия (давление, объем, полная энергия, химический состав), то этим самым определится некоторое макроскопическое состояние системы A. Обозначим через P число комплексий, соответствующих этим условиям. Эти P комплексий, которые нам представляются как практически неразличимые, определяют термодинамическое состояние A. Среди переменных, которые определяют состояние A, полная внутренняя энергия E (благодаря принципу сохранения энергии) играет особую роль. Изолированная система может изменяться произвольно при изменении ее макроскопических переменных, но энергия E остается постоянной.

44. Основные термодинамические определения

Прежде всего перечислим те термодинамические понятия, которым мы хотим дать статистическую интерпретацию.

Количество теплоты тела. Количество теплоты со статистической точки зрения есть энергия неупорядоченного движения составных элементов тела (атомов, молекул).

Точное описание деталей теплового движения невозможно. Мы можем проследить только его суммарные результаты. Также

[1] По *Планку* это—термодинамическая вероятность. (*Прим. переводчика*).

невозможно превратить эту энергию в энергию упорядоченного движения.

Тепловое равновесие тел. Так называется термодинамически устойчивое состояние тела. С точки зрения статистики мы считаем его не единственно возможным, но наиболее вероятным состоянием и предполагаем, что тело может иногда, само самой, без внешних влияний, эволюционировать к менее вероятным состоянием, но что практически мы почти никогда не наблюдаем таких переходов. Однако явления флюктуаций и броуновского движения доказывают существование таких процессов.

Температура. Каждому телу в устойчивом состоянии мы приписем некоторый коэфициент Θ, называемый температурой и определяемый следующими свойствами, выражающими результаты известных опытов:

a) если сообщить телу теплоту, при чем одновременно не произойдет никаких других изменений, то при этом температура поднимется;

b) два тела, имеющие одинаковые температуры и не способные действовать физически или химически друг на друга, будучи приведены в соприкосновение (так что они могут обмениваться теплом), находятся в состоянии равновесия;

c) если начальные температуры неодинаковы (например, $\Theta > \Theta_2$), то после соприкосновения произойдет необратимый переход теплоты от тела c_1 к телу c_2 и температуры сравниваются.

Со статистической точки зрения мы рассматриваем вышеуказанный процесс как наиболее вероятный, но допускаем возможность обратного (весьма мало вероятного) перехода тепла с холодного тела на теплое.

Эти определения сами по себе не позволяют определить шкалу температуры. Если мы имеем данную шкалу Θ, то и всякая функция $\tau = f(\Theta)$ может быть использована так же хорошо для определения температуры, если эта функция имеет всюду положительную производную.

Энтропия, абсолютная температура. Чтобы уточнить шкалу температур, необходимо обратиться к принципу Карно-Клаузиуса.

Возьмем тело, температуру которого мы будем изменять обратимо, сообщая ему или отнимая от него теплоту бесконечно медленно. При каждой температуре тело будет в состоянии равновесия (наиболее вероятное состояние).

Пусть dQ — сообщенное тепло, т. е. увеличение внутренней энергии dE; принцип Карно-Клаузиуса утверждает, что величина

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dE}{T} \qquad [IV, 1]$$

есть полный дифференциал. Функция S называется энтропией тела. Шкала температур T, определенных таким образом, удов-

летворяет вышеуказанным условиям (*a*, *b* и *c*). Она одинакова для всех тел; это шкала абсолютных температур. Энтропия S термодинамически определяется с точностью до постоянной.

Энтропия и вероятность. Устойчивое состояние тела при данной температуре есть состояние максимальной энтропии. С статистической точки зрения мы допускаем, что состояние равновесия есть состояние максимальной вероятности. Между двумя этими условиями должна быть связь. Так как энтропия S есть величина аддитивная, а вероятность П, наоборот, мультипликативная, то соотношение будет иметь вид:

$$S = k \log \Pi. \qquad [IV.2]$$

Это основная формула Больтцмана; здесь участвует универсальная постоянная k; изучение идеальных газов показывает, что величина:

$$k = \frac{R}{N},$$

где R — есть газовая постоянная из закона Бойля-Мариотта $pv = RT$ ($R = 8{,}313 \cdot 10^7$ CGS на грамм-молекулу), а N — число молекул в грамм-молекуле, или число Авогадро ($N = 6{,}06 \cdot 10^{23}$).

45. Статистическое определение энтропии

Вероятность состояния — а также и его энтропия — может быть статистически определена различными способами. Первое определение такого рода было дано Больтцманом. Оно весьма часто употребляется, хотя при этом не всегда дается полное оправдание лежащих в его основе предположений. По Больтцману принимается, что *все элементарные состояния (комплексии) Σ тела равновероятны независимо от соответствующих им значений макроскопических параметров (например, внутренней энергии E). Вероятность макроскопического состояния A* дается тогда выражением

$$\Pi_A = \frac{P_A}{m}.$$

где P_A есть число элементарных состояний или комплексий, которые дают состояние A. Число m представляет во второй формуле простую аддитивную постоянную $k \log m$, которая не играет, вообще говоря, никакой роли, так что ею можно пренебречь.

Это определение, которое кажется очень простым с первого взгляда, влечет за собой большие затруднения. Пусть, например, m означает полное число всех возможных состояний, тогда m

обычно бесконечно велико, так что вероятность становится равной нулю. После многих споров одержало верх мнение, что энтропии нужно дать *статистическое определение*, ничего не говоря о вероятности, — так что формулу пишут:

$$S = k \log P_A$$

без какой бы то ни было аддитивной постоянной. Постоянная энтропии при этом фиксируется, и теория квантов позволяет непосредственно вычислить комплексии рассматриваемого типа A. Последний метод находится в согласии с принципом Нернста.

Как можно вычислить число комплексий P_A? К этому вопросу можно подойти с разных точек зрения, и, повидимому, сейчас не представляется возможным остановиться на какой-нибудь одной. Когда задаются макроскопическим состоянием A, то необходимо, конечно, попутно определить величину полной энергии системы E_A в данном состоянии A.

При этом мы предусматриваем три случая:

1. Число комплексий, которые, удовлетворяя всем прочим условиям, имеют энергию $E \leqslant E_A$. Назовем это число P_{1A}.

2. Более целесообразным кажется учитывать только те комплексии, полная энергия которых E равна E_A, а не так, как перед этим, число всех комплексий с энергией меньше этой величины. Пусть в таком случае число комплексий составит P_{2A}.

3. Можно, наконец, еще более сузить выбор и среди комплексий с энергией E_A рассматривать только те, которые воспроизводит наиболее вероятное состояние системы в этих случаях; это даст число, которое мы обозначим через P_{3A}.

Ясно, что всегда

$$P_{1A} > P_{2A} > P_{3A}.$$

Но для систем, содержащих очень большое число составных частей, разности между этими числами уменьшаются и становятся, в пределе, незаметными; но энтропия, с другой стороны, имеет смысл только для сложной системы именно такого рода, так что при определении они будут практически равнозначащими. Эта эквивалентность может служить критерием пригодности энтропии.

В своих лекциях в Коллеж де Франс Лоренц настаивает на этой нечувствительности формулы Больтцмана. Мы можем это утверждение пояснить на одном простом примере [49,50]; предположим, что P_{1A} имеет вид E^f, где f — очень большое число. Полная энергия системы будет определена неточно, но с некоторой ошибкой ΔE_A. Можно будет только сказать, что состояние A имеет энергию, заключенную между E_A и $E_A + \Delta E_A$; число комплексий P_{1A}, обладающих энергией E с точностью до ΔE_A, будет дано выражением:

$$P_{2A} = \Delta P_{1A} = (E_A + \Delta E_A)^f - E^f_A.$$

Если число f очень велико, то можно удовлетвориться следующими неравенствами:

$$\Delta E_A \ll E_A \text{ и } \Delta P_{1A} \gg P_{1A},$$

так как

$$\frac{\Delta P_{1A}}{P_{1A}} = \left(1 + \frac{\Delta E_A}{E_A}\right)^f - 1 = f\frac{\Delta E_A}{E_A} + \frac{f(f-1)}{2}\left(\frac{\Delta E_A}{E_A}\right)^2 + \ldots$$

Число комплексий P_{2A}, имеющих подходящую энергию, будет значительно выше числа систем, имеющих меньшую энергию. Определение 1 и 2 будут тогда практически эквивалентны. Определение 3 также будет весьма мало отличаться от предыдущих. Ниже мы проверим эти утверждения на различных примерах.

46. Непрерывные вероятности; классическая статистическая механика; теорема Лиувилля

Классическая механика являлась той областью, в которой основные понятия статистики раньше всего получили приложение и дискуссировались. Мы вкратце резюмируем основные результаты, которыми нам придется часто пользоваться впоследствии и обстоятельное изложение которых можно найти в любом классическом курсе.

Рассмотрим материальную систему, которая характеризуется очень большим числом параметров $q_1, q_2, \ldots, q_r$. Это могут быть, например, $3N$ координат N молекул рассматриваемого тела. Если анализ желательно углубить, то можно будет рассматривать молекулы не как материальные точки, но ввести еще координаты всех атомов или даже всех электронов, образующих систему. Допустим, что для рассмотрения системы имеют силу законы классической механики. Следовательно, в противоположность тому, что принимается в квантовой теории, тело сможет проходить непрерывную последовательность состояний, бесконечно мало отличающихся друг от друга. Для того, чтобы проследить за этими изменениями, удобно представить состояние системы в пространстве $2r$ измерений, называемым *фазовым пространством*. Эта точка будет определена r значениями координат $q_1, q_2, \ldots, q_r$ и r значениями моментов $p_1, p_2, \ldots, p_r$.

Почему пользуются моментами, а не, к примеру, скоростями? Это основано на хорошо известной симметрии в уравнениях Гамильтона:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}; \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i},$$

где $H(q_1, q_2, \ldots, q_r; p_1, p_2, \ldots, p_r)$ функция Гамильтона, которая для консервативных систем означает просто полную энергию.

Эволюция изучаемой системы выражается в фазовом пространстве движением представляющей точки. Если система

изолирована, то ее полная энергия остается постоянной, и представляющая точка описывает кривую $H = \text{const}$ на поверхности $2r - 1$ измерений.

Теорема Лиувилля дает в этом случае ряд чрезвычайно интересных указаний. Предположим, что начальные условия определены с некоторой неопределенностью; известно только, что в момент $t=0$ представляющая точка находится в элементе объема $d\omega$ фазового пространства

$$d\omega = dq_1\ dq_2 \ldots, dq_2 . dp_1\ dp_2, \ldots d_r p_r.$$

В самом деле, способы измерения нам дадут возможность сказать только, что первая координата заключена между q и $q_1 + dq_1$, а соответствующий момент — между p_1 и $p_1 + dp_1$; то же самое для других p и q. Теорема Лиувилля позволяет утверждать, что во время изменения системы объем $d\omega$ останется неизменным. Представляющие точки, собранные сначала на малом расстоянии друг от друга, впоследствии могут сильно отдалиться одни от других. Первоначально — кубический элементарный объем может произвольно деформироваться не изменяя своей величины. Больше того, эта инвариантность справедлива и при перемене осей координат; если от переменных q перейти к другим переменным Q и ввести моменты P, соответствующие этим новым координатам, то

$$d\omega = dq_1 \ldots dq_r \cdot dp_1 \ldots dp_r = dQ_1 \ldots dQ_r \cdot dP_1 \ldots dP_r = d\Omega. \quad [IV, 3]$$

Эти законы позволяют нам допустить одинаковую вероятность a priori различных элементов равного объема $d\omega$, содержащихся в том же слое энергии E (с точностью до dE).

Предположим, что мы наблюдаем большое число одинаковых систем, представляющие точки которых в начальный момент беспорядочно распределены во всем слое E. Согласно теореме Лиувилля мы можем утверждать, что это однородное распределение сохранится и плотность представляющих точек останется прежней. Однородное распределение обладает, следовательно, особой устойчивостью, и мы сможем взять объем некоторой области Ω фазового пространства за меру соответствующего числа комплексий; например, мы напишем:

$$P_A = \frac{1}{a} \Omega_A. \quad [IV, 4]$$

Классическая механика не может ничего сказать относительно числа a, которое входит как множитель пропорциональности в эту формулу. Мы ниже увидим, что квантовая механика приводит к $a = h^r$ и заставляет фазовое пространство делить на ячейки объемом h^r.

47. Эргодическая гипотеза

Было бы желательно использовать эти результаты и получить более точные сведения, чем те, которые даются теоремой Лиувилля. Рассмотрим систему, которая не имеет других однородных первых интегралов кроме интегралов энергии. Больцман высказал идею, что такая система будет *эргодической*. Любая бесконечно продолженная траектория (как в будущее так и в прошедшее) равномерно покрыла бы слой E фазового пространства, проходя бесконечно близко от каждой точки этого слоя. Вместо единственной траектории можно также рассматривать пучек траекторий, выходящих в момент $t=0$ из элементарного объема фазового пространства $d\omega$. Это приводит к *квазиэргодической гипотезе*.

Несмотря на свою большую вероятность, эта гипотеза не могла быть строго доказана до настоящего времени. Она дает большие преимущества, позволяя заменять среднюю во времени для данной группы систем средним взятым для однородного распределения многочисленных систем во всем слое E, $E+dE$. Эта гипотеза может быть, как мы увидим ниже, переведена на язык прерывных вероятностей. Она сведется к допущению, что при своей эволюции данная система в среднем существует одинаковые времена во всех формах (с данной энергией E), в которых теория квант позволяет ей быть.

Рассмотрим квазиэргодическую гипотезу. Мы должны следить за эволюцией большого числа систем, представляющие точки которых в момент $t=0$ собраны в объеме $d\omega$. Предположим, что через правильные промежутки времени мы отмечаем положение этих систем в фазовом пространстве. Допустим, что эта система точек заполнит вес слой E, $E+dE$ и будет всюду одинаково плотной. Нельзя утверждать, что распределение, наблюдаемое в некоторый определенный момент, будет там равномернее, чем более поздним взят этот момент. Можно даже с уверенностью сказать, что такого стремления быть не может, так как элементарные процессы взаимодействия между атомами, молекулами и т. д. все обратимы. Поэтому каждому такому процессу соответствует также мыслимый и возможный обратный процесс. Но выше определенное среднее распределение может стремиться к пределу и наша гипотеза утверждает, что это предельное распределение равномерно.

Такое равномерное распределение настолько более вероятно, чем всякое иное, что практически почти всегда оно и осуществляется. Это вытекает из того факта, что для тела, состоящего из очень большого числа элементарных составляющих, все три определения энтропии (§ 46) практически равнозначны, так что число P_{2A} комплексионов, соответствующих наиболее вероятному распределению, только немного меньше числа P_{2A} всех комплексий, соответствующих всем распределениям с одинаковой

полной энергией. Если, следовательно, исходить из произвольного распределения, отвечающего P комплексиям (и энтропии $S=k\log P$), то можно сказать, что нормальный ход эволюции будет в сторону наиболее вероятных состояний (возрастания энтропии), при чем предельной величиной S будет $k\log P_{3A}$, однако точное доказательство этого положения H-теоремы Больтцмана все же не легко; эта трудность проистекает от допущения в классической механике полного детерминизма.

В новой механике в силу разных причин эта трудность исчезает. Прежде всего там существует неустранимая неопределенность в начальных условиях (принцип Гейзенберга, глава II). Далее, волновая механика не дает точного закона эволюции. Мы рассмотрим этот вопрос несколько ниже (§ 77) и покажем там, как доказывается H-теорема Больтцмана.

48. Адиабатическая инвариантность Ф. Определение энтропии

Мы увидели, каким образом можно определить число элементарных комплексий с точки зрения классической механики. $E=E_A$ в фазовом пространстве ограничивает определенный внутренний объем Ф. Величина этого внутреннего объема дает нам меру числа P_{1A} комплексий, энергия которых меньше или равна E_A. Наши два первых определения § 45 получат, таким образом, вид (на основании формулы [4] § 46):

$$\left.\begin{aligned} &S_1=k\log\Phi-k\log a; \quad P_1=\frac{\Phi}{a};\\ &S_2=k\log\frac{\partial\Phi}{\partial E}\Delta E-k\log a; \quad P_2=\frac{1}{2}\Delta\Phi=\frac{1}{a}\frac{\partial\Phi}{\partial E}\Delta E. \end{aligned}\right\} \text{[IV, 5]}$$

Эти определения имеют смысл только тогда, когда Ф — адиабатический инвариант; если состояние системы определено координатами всех ее молекул и содержит параметр ξ, способный чрезвычайно медленно изменяться, то мы сможем с помощью уравнений механики полностью описать изменение системы, когда ξ меняется; при изменении ξ совершилась работа, энергия системы изменилась, а энтропия осталась той же самой.

Необходимо, следовательно, показать, что объем внутри поверхности E_A есть адиабатический инвариант. Если это так, то объем $\Delta\Phi$, заключенный между поверхностями E_A и $E_A+\Delta E_A$, очевидно, также будет инвариантен.

Доказательство адиабатической инвариантности Ф было дано Р. Герцем, но этот автор основывается на эргодической гипотезе, так как он заменяет среднюю (во времени) величину кинетической энергии ее средней величиной для равномерного распределения в слое ΔE.

Не претендуя на точное доказательство, мы постараемся связать эту проблему с задачей адиабатических инвариантов в квантовой теории.

Рассмотрим механические системы, где можно произвести разделение переменных. Исходя из начальных координат $q_1, q_2, \ldots, q_r$, можно будет составить ряд разделенных переменных $Q_1 Q_2, \ldots, Q_r$; тогда следующие интегралы будут адиабатическими инвариантами:

$$I_1 = \oint P_1 \mathrm{d}Q_1; \quad I_2 = \oint P_2 \mathrm{d}Q_2; \quad I_r = \oint P_r \mathrm{d}Q_r.$$

Но что выражает, например, интеграл I_1? Это не что иное, как часть плоскости $P_1 Q_1$, заключенная внутри кривой, изображающей поведение системы для этого набора переменных. Это, следовательно, интеграл $\mathrm{d}P_1 \mathrm{d}Q_1$, взятый внутри кривой E. Возьмем произведение различных I и получим:

$$I_1 I_2 \ldots I_r = \int_{E<E_A} \mathrm{d}Q_1 \mathrm{d}Q_2 \ldots \mathrm{d}Q_r . \mathrm{d}P_1 \ldots \mathrm{d}P_r = \Phi. \qquad [\mathrm{IV}, 6]$$

С другой стороны, Φ остается инвариантным при произвольном преобразовании координат q. Поэтому Φ есть также адиабатический инвариант.

Это замечание, быть может, дает даже общее доказательство, если только принять во внимание утверждения Черри[47]. Этот автор утверждает, что все механически устойчивые системы непременно квази-периодичны. Но, вообще говоря, не существует никакого простого правила для нахождения переменных $Q_1 \ldots Q_r$, допускающих разделение. Эти переменные могут быть представлены весьма различными способами, даже для очень близких начальных условий. Можно видеть, что при этом интегралы I, постоянные для всякого данного движения, не стоят ни в каком простом соотношении с обычными координатами. Они будут интегралами движения, но при этом не будут однородны. Только одна комбинация этих интегралов сохраняет всегда свое значение, — их произведение, которое дает объем Φ. Мы видим, таким образом, что этот объем — адиабатический инвариант.

49. Равновесие двух соприкасающихся тел; равенство температур

Этих замечаний будет достаточно для изучения общего случая. Пусть у нас есть система C, состоящая из двух соприкасающихся тел C_1 и C_2, совершенно изолированная от внешних влияний. Эти тела могут обмениваться теплотой между собой, не производя друг на друга никакого другого физического или химического воздействия; их полная энергия остается постоянной:

$$E_1 + E_2 = E.$$

Найдем наиболее вероятное распределение энергии между телами C_1 и C_2. Предположим, что мы знаем для тела C_1 число $P_1(E_1)$ элементарных комплексий, соответствующее каждому возможному значению E_1 энергии тела.

Предполагается, что возможные значения E_1 образуют прерывную последовательность:

$$E_1^1,\ E_1^2,\ldots,E_1^i\ldots$$

Предположим также, что и для тела C_2 мы знаем возможные значения внутренней энергии E_2 и числа P_2 элементарных состояний, им соответствующие.

Можно при этом найти состояние тел C_1 и C_2, удовлетворяющих тождеству

$$E_1+E_2=E.$$

Составим число P комплексий, соответствующих энергии E_1 первого тела; так как энергия второго тела будет $E_2=E-E_1$, это число, очевидно, представится в виде:

$$P=P_1(E_1)\cdot P_2(E-E_1). \qquad [IV,7$$

Эта формула пригодна только в том случае, когда допускается полная независимость двух систем. Число $P_1(E_1)$ состояний первого тела C_1 не должно ни в какой мере зависеть от энергии E_2 для C_2 или от всех других величин, определяемых C_2.

Каково же наиболее вероятное распределение энергии между двумя телами C_1 и C_2? Чтобы ответить на этот вопрос, допустим, что:

1) разность энергий ΔE_1 между двумя последовательными элементарными состояниями тела C_1 мала;

2) числа $P_1(E_1)$ и $P_2(E_2)$ элементарных состояний полной энергии E_1 и E_2 могут быть с достаточной точностью представлены непрерывными и дифференцируемыми функциями переменных E_1 и E_2.

Назовем *нормальным телом* всякое тело, соответствующее этим условиям. Тогда наиболее вероятное распределение будет дано максимумом P.

Условия максимума имеют вид:

$$\frac{\mathrm{d}\log P}{\mathrm{d}E_1}=0 \qquad [IV,8]$$

или, принимая во внимание условие $\mathrm{d}E_1=-\mathrm{d}E_2$:

$$\frac{\partial\log P_1}{\partial E_1}=\frac{\partial\log P_2}{\partial E_2}. \qquad [IV,9]$$

Это условие определяет наиболее вероятное состояние двух соприкасающихся тел. Оно устанавливает величины E_1^m, E_2^m соответствующие наиболее вероятному распределению энергии между C_1 и C_2.

Обратимся к термодинамическим определениям. Если два тела находятся в состоянии равновесия (или в наиболее вероятном состоянии), то их температуры равны:

$$T_1 = T_2.$$

Абсолютная температура определяется соотношениями [1]

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1};$$

так что термодинамическое условие принимает вид

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}. \qquad [IV, 10]$$

Сравним соотношение (10) с теми, которые нам дает теория вероятностей (9), и мы увидим, что для каждого тела логарифм числа P элементарных состояний, соответствующий данному макроскопическому состоянию, играет роль энтропии этого состояния. Мы таким образом приходим к нашему основному уравнению:

$$S = k \log P,$$

где P — число комплексий данной энергии (§ 46, определение II). Следующее соотношение получается из сравнения (1) и (2).

$$\frac{\partial \log P}{\partial E} = \frac{1}{kT}; \qquad [IV, 11]$$

оно определяет температуру, для которой рассматриваемое макроскопическое состояние (энергии E) есть наиболее вероятное состояние изучаемого тела.

50. Термостат. Каноническое множество Гиббса

Мы займемся сейчас более точным описанием *состояния* тела с *заданной температурой* T. Определив наиболее вероятное состояние при данной температуре, поищем вероятность других состояний тела.

Возьмем такие условия, которые экспериментально определяют задачу. Предположим, что изучаемое тело C_1 помещено в термостат C_2; термостат — это большой резервуар теплоты при температуре T; это значит, что полная энергия термостата E_2 предполагается очень большой по сравнению со всеми изменениями:

$$\Delta E_2 = E_2 - E_2^m,$$

которые мы рассматриваем. Допустим, кроме того, как в § 48 и 49, что два тела C_1 и C_2 не оказывают никакого воздействия друг на друга, кроме обмена тепла. Ниже мы увидим примеры исключений из приведенных здесь формул; эти исключения будут иметь место в том случае, когда, в силу какой-либо причины, число комплексий одного из тел C_1 и C_2 будет зависить от существования и состояния второго тела.

В этих условиях мы сможем разложить $\log P_2$ в ряд Тейлора, ограничиваясь первым членом. На основании (11) мы найдем:

$$\Delta \log P_2 = \frac{1}{kT} \Delta E_2,$$

что дает

$$P_2 = P_2^m \, e^{\frac{\Delta E_2}{kT}}; \qquad [IV, 11']$$

термостат при этом рассматривается конечно, как нормальное тело, для которого над числом P_2 возможно производить интегрирование и дифференцирование.

Тело C_1 может быть произвольным, сколь угодно уклоняющимся от нормального. Мы предполагаем только, что мы знаем ряд значений $E_1^1 \ldots E_1^i \ldots E_1^m$, которые может принимать его внутренняя энергия и число конфигураций P_i, которые имеют полную энергию E_1^i; число случаев, когда тело C_1 (находясь в соприкосновении с C_2) имеет внутреннюю энергию E_1^i (на основании [7] и [11]), дается выражением:

$$P_i = P_1^i P_2 = P_1(E_1^i) P_2^m e^{\frac{\Delta E_2}{kT}}. \qquad [IV, 12]$$

Но

$$\Delta E_2 = E_2 - E_2^m = E_2^m - E_1^i,$$

так как полная энергия $E_1 + E_2$ предполагается постоянной.

Вероятность состояния с энергией E_1^i определяется отношением приведенного числа конфигураций P к полному числу N комплексий, соответствующих полной энергии E:

$$\Pi_i = \frac{P_i}{N} = P_1(E_1^i) \frac{P_2^m}{N} e^{\frac{E_1^m - E_1^i}{kT}},$$

что можно написать так:

$$\Pi_i = P_1(E_1^i) \, e^{\frac{\phi - E_1^i}{kT}}, \qquad [IV, 13]$$

где ψ — некоторый коэфициент, зависящий от T. Коэфициент ψ определится из условия, что сумма вероятностей Π_i должна быть равна единице

$$\sum_i \Pi_i = \sum_i P_i(E_i^i)\, e^{\frac{\psi - E_1^i}{kT}} = 1, \qquad [IV, 14]$$

или

$$e^{-\frac{\psi}{kT}} = \sum_i P_i(E_1^i)\, e^{-\frac{E_1^i}{kT}} = Z; \qquad [IV, 14']$$

знак $\sum$ переходит в знак интеграла для непрерывных вероятностей. Это те формулы, которые Гиббс допускает à priori в своем трактате: Планк постоянно пользуется формулой [14'] и называет сумму Z, которая входит во второй член, *суммой по состояниям* (Zustandsumme).

Наши формулы позволяют найти для любого сколь угодно неправильного тела C каноническое множество Гиббса, т. е. определить относительную вероятность различных комплексий тела, когда оно находится в термостате.

Этот термостат может быть осуществлен на практике пустым сосудом, содержащим изотермическое излучение. Окончательный результат можно будет сформулировать так: всякое внутреннее состояние Σ тела при данной температуре T имеет коэфициент вероятности:

$$w = e^{\frac{\psi - E}{kT}}. \qquad [IV, 15]$$

Смысл этого коэфициента вероятности зависит от того смысла, которое придается самой вероятности. Если мы вместе с Эйнштейном допустим, что вероятность соответствует относительной продолжительности состояния, то должны считать, что при температуре T длительность элементарного микроскопического состояния Σ_i дается коэфициентом вероятности w.

Мы можем снова найти классическое выражение для термодинамического потенциала ψ, как функции энтропии. Заменим в уравнении [14'] число комплексий $P(E_i)$ равнозначащим выражением $e^{\frac{S(E_i)}{k}}$ и получим:

$$e^{-\frac{\psi}{kT}} = \sum e^{-\frac{E_i - TS(E_i)}{kT}}. \qquad [V, 4'']$$

Но *для обычного тела, состоящего из очень большого числа частей*, члены под знаком суммы во второй части имеют резко выраженный максимум для определенного значения $E(T)$, которое является нормальной энергией тела при температуре T; этот член настолько больше остальных, что их можно отбросить, и наша формула примет следующий вид:

$$\psi = E(T) - TS(T) \qquad [IV, 16]$$

Проверим это на примере. Допустим, как мы это делали в конце § 45, что число комплексий с энергией, равной или меньшей E, составляет E^f, где коэфициент f чрезвычайно велик. Идеальный газ дает пример такого рода. Число $P(E_i)$ состояний при энергии E_i (с точностью до dE_i) выглядит так:

$$fE^{f-1}dE;$$

интеграл (14′) напишется в виде:

$$e^{-\frac{\psi}{kT}} = \int_0^\infty fE^{f-1} e^{-\frac{E}{kT}} dE = f!(kT)^f.$$

Перейдем к логарифмам и используем формулу Стирлинга, согласно которой приближенно:

$$\log f! = f \log (f-1).$$

Мы получаем:

$$\psi = -fkT[\log (fkT) - 1]. \qquad (IV, 16')$$

Но легко видеть, что выше рассмотренный ряд имеет резко выраженный максимум для члена, энергия которого равна наиболее вероятной энергии $E(T)$ при данной температуре T.

При этом:

$$E(T) = (f-1)kT \simeq fkT.$$

Этой энергии $E(T)$ соответствует число комплексий $[E(T)]^f$ и энтропия

$$S(T) = kf \log E(T) = kf \log fkT.$$

Сравним этот результат с выражением для ψ [16′] и мы найдем:

$$\psi = E(T) - TS(T).$$

Это, конечно, только приближенные результаты, пригодные для тел, состоящих из очень большого числа атомов или молекул. Энтропия может быть определена только для макроскопических тел, так как только для них три определения § 46 эквивалентны. Если бы мы захотели говорить об энтропии отдельной молекулы или нескольких молекул, то нам пришлось бы различать между этими тремя определениями.

Точно так же, как энергия E и энтропия S, термодинамический потенциал ψ обладает *аддитивным свойством*. Если привести в соприкосновение два тела C_1 и C_2, находящиеся при той же температуре, то термодинамический потенциал системы ψ будет равен сумме потенциалов ψ_1 и ψ_2 рассматриваемых тел. Конечно, это происходит при условии, что между телами не происходит никакой реакции. Если $E_1^1, E_1^2 \ldots E_1^i$ уровни энергии

тела C_1, а E_2^1, $E_2^2 \ldots E_2^i$ уровни энергии тела C_2, то по определению [14] получаем:

$$Z_1 = e^{-\frac{\psi_1}{kT}} = \sum_i P_1(E_1^i)\, e^{-\frac{E_1^i}{kT}}$$

и

$$Z_2 = e^{-\frac{\psi_2}{kT}} = \sum_j P_2(E_2^j)\, e^{-\frac{E_2^j}{kT}},$$

но для совокупности $C_1 + C_2$ возможные уровни энергии находятся путем комбинаций $E_1^i + E_2^j$, и соответствующие числа комплексий будут $P_1 \cdot P_2$, следовательно,

$$Z = e^{-\frac{\psi}{kT}} = \sum_i \sum_j P_1(E_1^i)\, P_2(E_2^j)\, e^{-\frac{E_1^i + E_2^j}{kT}} = e^{-\frac{\psi_1}{kT}} e^{-\frac{\psi_2}{kT}},$$

что приводит нас к разыскиваемому выражению:

$$\psi = \psi_1 + \psi_2.$$

51. Средняя энергия системы при данной температуре

Пусть мы имеем прерывную систему, способную принимать последовательные состояния:

$$\Sigma_1, \Sigma_2, \ldots, \Sigma_i, \ldots, \Sigma_m,$$

внутренняя энергия которых равна

$$E_1, E_2, \ldots, E_i, \ldots, E_m.$$

Функции ψ при данной температуре T определяется соотношением

$$Z = e^{-\frac{\psi}{kT}} = \sum P_i\, e^{-\frac{E_i}{kT}}, \qquad [\text{III}, 14']$$

Средняя энергия получается из формулы:

$$\overline{E} = \sum P_i E_i\, e^{\frac{\psi - E_i}{kT}} = \frac{\sum E_i P_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum P_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}. \qquad [\text{IV}, 17]$$

Чтобы составить второе выражение, нужно заменить ψ его значением, полученным из предыдущего уравнения. Знаменатель дроби равен $e^{-\frac{\psi}{kT}}$, а числитель можно написать в виде

$$\frac{\partial e^{-\frac{\psi}{kT}}}{\partial\left(-\frac{1}{kT}\right)} = \frac{\partial Z}{\partial\left(-\frac{1}{kT}\right)},$$

откуда получается общая формула

$$\overline{E} = \frac{\partial \log Z}{\partial\left(-\frac{1}{kT}\right)}. \qquad [IV, 17']$$

Возьмем, например, тело (осциллятор Планка) способное поглощать энергию порциями, равными q (кванты). Различные значения энергии будут

$$E_1 = 0; \quad E_2 = q; \quad E_3 = 2q, \ldots, E_m = (m-1)\,q.$$

Формула [14'] дает:

$$Z = e^{-\frac{\Phi}{kT}} = 1 + e^{-\frac{q}{kT}} + e^{-\frac{2q}{kT}} + \ldots = \frac{1}{1 - e^{-\frac{q}{kT}}}, \qquad [IV, 18]$$

откуда на основании [17']

$$\overline{E} = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial\left(\frac{1}{kT}\right)} = \frac{q}{e^{\frac{q}{kT}} - 1}. \qquad [IV, 17']$$

Положив $q = h\nu$, мы получим формулу Планка. Этот вывод был предложен Джинсом[1].

Если величина q стремится к нулю, то энергия вибратора стремится к kT, значению, которое соответствует закону равнораспределения. Это имеет место также для всех значений q при безконечно-возрастающей температуре T.

Мы можем также рассматривать случай осциллятора, обладающего двумя уровнями энергии $E_1 = 0$ и $E_2 = q$; это предложение соответствует статистике Ферми-Дирака, которую мы подробно изучим ниже.

В этом случае

$$Z = 1 + e^{-\frac{q}{kT}}; \quad \overline{E} = \frac{q}{e^{\frac{q}{kT}} + 1}.$$

В этих двух примерах мы должны были допустить, что число комплексий $P(E)$ равно единице для каждого из возможных состояний. Это означает, что мы рассматривает кванты энергии q (или фотоны) как *неотличимые друг от друга*.

Это важный вопрос, и мы несколько остановимся на нем. Предположим, что у нас есть N квантов энергии величины q, которые можно каким-либо путем отличать друг от друга. В этом случае мы могли бы различными способами выбрать m квантов из N; число этих способов равно $\frac{N!}{m!\,(N-m)!}$, это

[1] *Jeans, J. H.*, „Reports on radiation and quantum Theory", London; Physical Society 1914.

будет число комплексий, содержащих m квантов. Эта гипотеза существенно изменила бы наши результаты, так как мы имели бы:

$$Z=1+Ne^{-\frac{q}{kT}}+\ldots+\frac{N!}{m!\,(N-m)!}e^{-\frac{mq}{kT}}+\ldots$$

Мы видим, таким образом, что для получения статистическим путем формул, совпадающих с опытом (формула Планка), мы обязательно должны допустить, что кванты энергии q неотличимы друг от друга.

В предыдущих рассуждениях мы подразумевали, что соприкасающиеся тела C_1 и C_2 могут обмениваться только энергией; допустим, однако, что может происходить также и обмен частицами материи. Пусть N_1 — число атомов определенного рода, заключающихся в C_1, а N_2 — число атомов такого же рода в C_2. Число комплексий P_1 и P_2 будет функциями двух переменных $P_1(N_1E_1)$ и $P_2(N_2E_2)$. Рассуждение, аналогичное § 50, даст нам два условия наиболее вероятного состояния:

$$\frac{1}{kT_1}=\frac{\partial\log P_1}{\partial E_1}=\frac{\partial\log P_2}{\partial E_2}=\frac{1}{kT_2};$$

$$\frac{\partial\log P_1}{\partial N_1}=\frac{\partial\log P_2}{\partial N_2}.$$

Второе условие получается из того, что число атомов $N_1+N_2=N$ дано. Производная $\frac{\partial\log P_1}{\partial N_1}$ есть не что иное, как *химический потенциал* тела C_1 относительно атомов N_1; обозначим эти химические потенциалы α_1 и α_2.

Мы можем допустить, что тело C_2 является одновременно очень большим резервуаром атомов и термостатом, так что для малых изменений δN_1 и δE_1 можно написать:

$$\delta\log P_2=\alpha_2\delta N_2+\frac{1}{kT}\delta E_2.$$

Состояние первого тела:

$$N_1=N_1^m+\delta N_1;\qquad(\delta N_1=-\delta N_2),$$

$$E_1=E_1^m+\delta E_1;\qquad(\delta E_1=-\delta E_2),$$

находящегося в соприкосновении с резервуаром C_2, будет характеризоваться коэфициентом вероятности

$$w=e^{\frac{\psi_1-E_1}{kT}-\alpha_1N_1}.$$

Мы получили результат, который обобщает формулу [15].

Выше разобранный пример осциллятора Планка может также рассматриваться в предположении, что число квантов энергии q не бесконечно, а подвержено ограничению такого же рода; когда тело получит m квантов энергии, то:

$$\delta E=qm;\quad\delta N_1=m.$$

и сумма [18] будет:

$$Z=1+e^{-\left(\frac{q}{kT}+\alpha\right)}+\ldots+e^{-m\left(\frac{q}{kT}+\alpha\right)}+\ldots=\frac{1}{1-e^{-\left(\frac{q}{kT}+\alpha\right)}}.$$

В этих условиях среднее число квантов, полученных нашим телом, будет

$$\frac{1}{e^{\alpha+\frac{q}{kT}}-1}, \qquad [IV,18'']$$

и его средняя энергия равна

$$\overline{E}=\frac{q}{e^{\alpha+\frac{q}{kT}}-1}.$$

52. Способ Дарвина и Фаулера

Мы видим на этом примере, какое значение имеет вычисление суммы состояний Z Планка. Она позволяет непосредственно получать среднее значение энергии или какой-либо другой величины, минуя затруднения, относящиеся к статистическому определению энтропии. Вместо того, чтобы искать наиболее вероятные состояния, можно искать среднее значение. Именно это очень ясно разобрали Дарвин и Фаулер на ряде примеров и показали общность этого метода.

Для начала рассмотрим две системы осцилляторов Планка A и B. Пусть кванты энергии первой равны q_a, а второй q_b, N_a и N_b — число осцилляторов этих двух типов и E заданная полная энергия.

Распределение энергии между осцилляторов будет известно, если дано число осцилляторов a_0, a_1, $a_2,\ldots$, a_r типа a, содержащих 0, 1, 2...,r и т. д. квантов и число b_0, b_1, $b_2,\ldots,b_s$ осцилляторов b, содержащих 0, 1, 2,...,s и т. д. квантов. Эти числа должны будут удовлетворять условиям:

$$\sum a_r=N_a; \quad \sum b_s=N_b; \quad \sum r a_r q_a+\sum s b_s q_b=E.$$

Каково число распределений, удовлетворяющих этим условиям? Их число равно числу перестановок в системе из N_a элементов при распределении на группы с числами элементов $a_0, a_1, a_2,\ldots$ $\ldots a_r,\ldots$, умноженному на число перестановок в системе из N_b элементов при распределении на группы $b_0, b_1,\ldots, b_2,\ldots b_s,\ldots$

$$\frac{N_a!}{a_0!\,a_1!\ldots a_r!\ldots}\cdot\frac{N_b!}{b_0!\,b_1!\ldots b_s!\ldots}.$$

Общее число комплексий с энергией E получается суммированием чисел, относящихся к частным распределениям:

$$C=\sum_{a,\,b}\frac{N_a!\;N_b!}{\Pi a_r!\;\Pi b_s!},$$

где числа a_r и b_s удовлетворяют трем вышеупомянутым условиям. Введем суммы состояний Z_a и Z_b:

$$Z_a=1+z^{q_a}+z^{2q_a}+\ldots+z^{rq_a}\ldots=\frac{1}{1-z^{q_a}};$$

$$Z_b=1+z^{q_b}+z^{2q_b}+\ldots+z^{sq_b}\ldots=\frac{1}{1-z^{q_b}};$$

переменная z заменяет выражение $e^{-\frac{1}{kT}}$ и упрощает написанные формы. Для N_a осцилляторов A и N_b осцилляторов B, получим A выражение:

$$Z=Z_a^{N_a}\,Z_b^{N_b}=(1+z^{q_a}+z^{2q_a}\ldots)^{N_a}\,(1+z^{q_b}+z^{2q_b}+\ldots)^{N_b}.$$

Разложим по степеням бесконечные ряды, стоящие в скобках, и воспользуемся для этого хорошо известной формулой для многочленов. Общий член будет иметь вид:

$$\frac{N_a!\;N_b!}{\Pi a_r!\;\Pi b_s!}\cdot z^{\Sigma ra_r\,q_a\,+\,\Sigma sb_s\,q_b};$$

следовательно, сумма C, которую мы хотим вычислить, является в этом разложении коэффициентом члена z^E; используем формулу Коши для вычета, и мы сможем написать:

$$C=\frac{1}{2\pi i}\int_{\gamma}Z_a^{N_a}\,Z_b^{N_b}\,\frac{dz}{z^{E+1}},\qquad\text{[IV, 19]}$$

где интеграл взят по малому кругу γ вокруг начала[1] в комплексной плоскости z. Предположим, что мы хотим найти среднюю энергию, полученную осциллятором A; это будет:

$$C\overline{E}_A=\sum_{a,\,b}\frac{(\Sigma ra_r\,q_a)\,N_a!\;N_b!}{\Pi a_r!\;\Pi b_s!}.$$

[1] Известно что при интегрировании по γ все члены с z^m дают нуль, за исключением члена $m=-1$, интеграл которого равен $2\pi i$; формулы, написанные здесь, допускают, что E — целое число, т. е. что взята такая единица энергии, для которой основные кванты $q_a\,q_b$ выражаются целыми числами.

Рассуждение, аналогичное предыдущему, покажет, что $C\overline{E}_A$ есть не что иное, как коэфициент при z^E в разложении выражения

$$\left[z\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}(1+z^{q_a}+z^{2q_a}+\ldots)^{N_a}\right](1+z^{q_b}+\ldots)^{N_b}=N_a\,z\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\log Z_a\cdot Z_a^{N_a}\cdot Z_b^{N_b},$$

так что формула для вычета приобретает вид:

$$C\overline{E}_A=\frac{1}{2\pi i}\int_\gamma N_a z\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\log Z_a\cdot Z_a^{N_a}\cdot Z_b^{N_b}\frac{\mathrm{d}z}{z^{E+1}}. \qquad [IV, 20]$$

Эти интегральные выражения, определяющие C и $C\overline{E}_A$, вполне строги; но мы можем их приближенно вычислить, используя метод комплексного интегрирования, так называемый способ быстрейшего спуска (méthode de col, method of descent — по-английски)[1]. Рассмотрим подинтегральное выражение в формуле [19], которое дает C; это выражение бесконечно для $z=0$ и $z=1$ и имеет минимум на вещественной оси в точке

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}(z^{-E-1}Z_a^{N_a}Z_b^{N_b})=0.$$

Определенную отсюда точку обозначим $z=\Theta$. Возьмем за круг интегрирования γ такой круг, который имеет центр вначале и проходит через эту точку. В силу свойств комплексных функций легко убедиться, что модуль интегрируемой функции будет чрезвычайно быстро убывать при удалении от точки $z=\Theta$. Это убывание настолько быстро, что в интеграле, определяющем $C\overline{E}_A$, нас будут интересовать только окрестности этой точки. Мы вынесем за знак интеграла член с медленным изменением и напишем:

$$C\overline{E}_A=\frac{1}{2\pi i}N_a\Theta\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\Theta}\log Z_a\int_\gamma Z_a^{N_a}Z_b^{N_b}\frac{\mathrm{d}z}{z^{E+1}}.$$

Остающийся интеграл есть не что иное как C, так что мы находим:

$$\overline{E}_A=N_a\Theta\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\Theta}\log Z_a. \qquad [IV, 20']$$

Вернемся к уравнению, которое нам дает эту точку $z=\Theta$ из условия минимума. Если мы туда внесем значение Z_a и Z_b, то получим:

$$E=\frac{N_a q_a}{\Theta^{-q_a}-1}+\frac{N_b q_b}{\Theta^{-q_b}-1}$$

[1] *L. Brillouin*, Ann. Ec. Norm. Sup., т. 33 (1916), стр. 17; *P. Debye*, Math. Ann. т. 67 (1909), стр. 535; *Sitz*, ber. Boyr. Akad. Wiss. (1910).

Значение Θ, соответствующее выделенной точке, определяется температурой T_1, для которой наиболее вероятная энергия системы равна E:

$$\Theta = e^{-\frac{1}{kT_1}}.$$

Интегрировать в окрестности указанной точки есть математический прием, физически соответствующий вышеприменённому методу, т. е. эквивалентный замене изолированной системы с полной энергией E системой, находящейся в соприкосновении с термостатом T, температура которого такова, что наиболее вероятная энергия равна E.

Формула, которая дает нам в таком случае E_A, имеет вид:

$$\overline{E_A} = N_a \frac{\mathrm{d} \log Z_a}{\mathrm{d}\left(-\frac{1}{kT}\right)}$$

и тождественна с ранее полученной формулой. Этот метод Фаулера и Дарвина весьма общий. Мы его изложили для частного случая, когда материальные системы суть осцилляторы Планка. Однако он может быть применен к любой квантовой системе. За подробностями я и отсылаю к оригинальным работам.

53. Флюктуация энергии

Мы нашли наиболее вероятное распределение энергии между двумя соприкасающимися телами C_1 и C_2. Попытаемся найти и флюктуатацию этого распределения. Для упрощения положим, что тело C_2 есть термостат [§ 51]. Это тело содержит следовательно очень большое число элементарных комплексий, близких друг к другу, и его изменения можно считать непрерывными и прилагать к нему формулы § 49. Возьмем для энтропии второе из определений § 48:

$$S = k \log \frac{\partial \Phi}{a \partial E} \Delta E; \qquad P = \frac{1}{a} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial E} \Delta E = p_2 \mathrm{d}E. \qquad \text{[IV, 5]}$$

Пусть E_{1m} и E_{2m} наиболее вероятные значения энергии систем C_1 и C_2, а ε — отклонение от них

$$E_1 = E_{1m} + \varepsilon; \quad E_2 = E_{2m} - \varepsilon.$$

Число комплексий P общей системы, соответствующее значению энергии, заключенному между ε и $\varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon$, равно

$$\mathrm{d}P = P_1(E_{1m} + \varepsilon) \cdot P_2(E_{2m} - \varepsilon)\, \mathrm{d}\varepsilon. \qquad \text{(IV, 21)}$$

Когда отклонение ε не очень велико, то мы сможем написать разложение в ряд Тейлора:

$$\log P_1 = \log P_{1m} + \varepsilon \frac{\partial \log P_{1m}}{\partial E_1} + \frac{\varepsilon^2}{2} \frac{\partial^2 \log P_{1m}}{\partial E_1^2} + \cdots,$$

$$\log P_2 = \log P_{2m} - \varepsilon \frac{\partial \log P_{2m}}{\partial E_2} + \cdots$$

Для тела C_1 мы сохраним члены второго порядка малости, а для термостата C_2 первое приближение будет вполне достаточно. С другой стороны, по определению:

$$\frac{\partial \log P_{1m}}{\partial E_1} = \frac{1}{kT}, \qquad \frac{\partial^2 \log P_{1m}}{\partial E_{1m}^2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{\partial \left(\frac{1}{T}\right)}{\partial E_{1m}} = -\frac{1}{kT^2} \cdot \frac{\partial T}{\partial E_{1m}},$$

Производная $\frac{\partial E_{1m}^2}{\partial T}$ есть не что иное, как удельная теплоемкость c_1, при постоянном объеме. Мы, стало-быть, получим:

$$\log P_1 = \log P_{1m} + \frac{\varepsilon}{kT} - \frac{\varepsilon^2}{2c_1 kT^2} \text{ или } P_1 = P_{1m}\, e^{\frac{\varepsilon}{kT} - \frac{\varepsilon^2}{2c_1 kT^2}}.$$

Такое же вычисление для термостата дает просто:

$$P_2 = P_{2m}\, e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}.$$

Внеся эти выражения в формулу [21], находим:

$$dP = P_{1m} P_{2m}\, e^{-\frac{\varepsilon^2}{2c_1 kT^2}} d\varepsilon; \qquad [IV, 22]$$

эта формула дает число случаев, когда отклонение имеет величину ε. Интегрируя[1] $\varepsilon^2 dP$ и деля на интеграл по dP, мы получим среднее значение $\overline{\varepsilon^2}$, которое напишется так:

$$\overline{\varepsilon^2} = c_1 kT^2. \qquad [IV, 22']$$

Следовательно, средний квадрат значения флюктуации энергии чрезвычайно мал из-за коэфициента k, который в него входит.

Вернемся к определению термодинамического потенциала Гиббса (§ 51) и посмотрим, какие поправки наши вычисления позволят внести в формулу [16]. На основании [14] мы должны получить ψ, вычисляя сумму:

$$e^{-\frac{\psi}{kT}} = \sum P(E_i)\, e^{-\frac{E_i}{kT}},$$

[1] Приложение 2, формула [18].

но на основании полученного выше выражения для P_1:

$$Pe^{-\frac{E_l}{kT}} = P_m e^{-\frac{E_m}{kT}} e^{-\frac{\varepsilon'}{2c_1 kT^2}} d\varepsilon, \text{ ибо } E_l = E_m + \varepsilon;$$

значит:

$$e^{-\frac{\psi}{kT}} = P_m e^{-\frac{E_m}{kT}} \int e^{-\frac{\varepsilon'}{2c_1 kT^2}} d\varepsilon;$$

показательная функция под знаком интеграла даже для малых значений ε становится чрезвычайно малой из-за малости коэфициента k. Итак, мы можем интегрировать от минус бесконечности до плюс бесконечности, что нам дает:

$$e^{-\frac{\psi}{kT}} = P_m e^{-\frac{E_m}{kT}} \sqrt{2\pi c_1 kT^2}$$

или, переходя к логарифмам:

$$\psi = E_m - kT(\log P_m + \log \sqrt{2\pi c_1 kT_2});$$

но мы знаем, что (§ 46, определение 2):

$$S = k \log P_m,$$

так что точное выражение, заменяющее формулу [16], будет:

$$\psi = E_m - T(S_m - S_0),$$

где

$$-S_0 = k \log \sqrt{2\pi c_1 kT^2}. \qquad [IV, 23]$$

Эта поправка S_0 совершенно незначительна из-за исключительной малости коэфициента k, входящего в нее множителем. В самом деле, $k = 1{,}4 \cdot 10^{-16}$. Легко удостовериться на числовых примерах, что логарифм корня мал по абсолютной величине. Он может быть положительным или отрицательным, но его абсолютная величина не может быть больше нескольких единиц или десятка. Следовательно, S_0 ничтожно, так как имеет порядок около 10^{-15}, и понятно, что выражение вида $k \log k$ стремится к нулю, когда k стремится к нулю.

Это и есть результат, который мы указали в § 50.

54. Флюктуация излучения

Предыдущие положения были развиты Эйнштейном [1], в весьма тонком исследовании механизма равновесия излучения. Мы вкратце резюмируем его точку зрения.

---

[1] *Cf. Lorentz*, „Leçons du Collége de France, стр. 41 и 71; *Einstein*, Congrès de Physique Solvay à Bruxelles, Gauthier-Willars, Paris 1912. См. также *M. Born* und *P. Jordan*, „Eleméntare Quanten mechanik, глава об излучении и *W. Heisenberg*, Sitz Ber. der Sachs. Akad. Wissenschaften, 1931.

Представим себе объем V, свободный от материи и окруженный изотермической оболочкой температуры T. Энергия излучения частоты ν (до $\nu+d\nu$), заключающаяся в объеме V, на основании закона Планка равна:

$$E_\nu = V\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}d\nu. \qquad [IV,24]$$

Энергия E_ν очень мала по сравнению с энергией всей системы. Последняя может играть роль термостата. Мы сможем воспользоваться формулой [22'] предыдущего параграфа, для того, чтобы вычислить флюктуации энергии в объеме V для частоты ν; мы легко найдем:

$$\overline{\varepsilon^2} = kT^2\frac{\partial E}{\partial T} = V\frac{8\pi h\nu^3 d\nu}{c^3}\ kT^2\frac{h\nu}{kT^2}\left[\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}+\frac{1}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}}-1\right)^2}\right],$$

что можно представить в виде:

$$\overline{\varepsilon^2} = h\nu E + \frac{c^3}{8\pi\nu^2 d\nu}\frac{E^2}{V}. \qquad [IV,25]$$

Результат этого вычисления замечателен тем, что он вводит два члена, один из которых пропорционален E, а другой — E^2.

Мы предположили, что изотермическое излучение подчиняется закону Планка. Можно было бы исследовать, что дают другие законы, указанные в конце главы II. Закон Вина, как мы видели, применим лишь при очень больших частотах и дает только первый член флюктуации $h\nu E$. Закон Релея, пригодный исключительно при очень малых частотах, дает только второй член; закон Планка и здесь представляет собой синтез двух этих приближений и приводит к точному значению флюктуации.

Как представить себе два члена формулы [25]? Легче всего понять второй; он представляет собой, как и закон Релея, результат классических теорий; флюктуации, которые получаются из него, обусловлены волновой природой излучения. В каждой точке объема V в каждый момент пересекается множество волн, частоты ν, направленных во все стороны и имеющих различные фазы. Эти волны интерферируют друг с другом и образуют сложную систему стоячих волн, непрерывно изменяющихся в каждый момент. Две волны одного периода с амплитудами a_1 и a_2 дают при интерференции стоячие волны, интенсивность (плотность энергии) которых изменяется от $(a_1+a_2)^2$ в точках, где волны усиливаются, до $(a_1-a_2)^2$ в точках, где они ослабляются. Средняя интенсивность равна $a_1^2+a_2^2$. Если амплитуды a_2 и a_1 увеличить в s раз, то энергия E умножится на s^2; флюктуация

энергии тоже будет увеличена в s^2 раз; ее квадрат, следовательно, возрастет пропорционально s^4, т. е. пропорционально E^2. Уточнив и рассмотрев поглубже эти соображения, мы при их посредстве сможем с большой точностью найти второй член формулы флюктуации, вместе с его сложным числовым коэфициентом. Но что же может означать первый член, пропорциональный энергии E? Представим себе излучение корпускулярной природы, состоящим из квантов величины $h\nu$; среднее число этих квантов в объеме V будет, очевидно,

$$n=\frac{E}{h\nu}.$$

Но в различные моменты времени это число может слегка изменяться, сделаться равным, например, $n+m$, отличаясь на малое число m от своей средней величины. Если мы предположим кванты независимыми друг от друга, то мы сможем вычислить, на основании известных правил теории вероятности, средний квадрат отклонения[1]

$$\overline{m^2}=n, \qquad \text{[IV, 26]}$$

что дает:

$$\overline{\varepsilon^2}=nh^2\nu^2=h\nu E.$$

Следовательно, введение квантов энергии или фотонов $h\nu$, независимых друг от друга, очень просто объясняет смысл этого члена в флюктуации. Мы видим, что ни волновая, ни корпускулярная точки зрения недостаточны для объяснения законов излучения. Разрешение будет дано промежуточным законом, где корпускулы $h\nu$ ассоциируются и образуют ряд систем волн; такие *связанные кванты* энергии позволяют нам найти оба члена (25) формулы флюктуации.

55. Пример классической статистики. Идеальный газ

При изложении квантовой теории мы будем вынуждены рассмотреть ряд проблем, решение которых основано на установлении наиболее вероятного распределения определенного числа тождественных объектов между некоторым числом ячеек. Мы начнем с наиболее простого случая. В объем V мы хотим поместить N одноатомных молекул, причем положения и скорости этих молекул совершенно случайны. Мы определим состояние молекулы в данный момент ее координатами x, y, z и импульсом p_x, p_y, p_z; следовательно, здесь шесть независимых величин, и это мгновенное состояние может быть представлено точкой

[1] Ниже мы дадим эти вычисления как частный случай более общего рассуждения [VI, 32].

в шестимерномм фазовом пространстве x, y, z, p_x, p_y, p_z. Предположим, что молекулы совершенно независимы друг от друга т. е. что их объем очень мал и присутствие молекулы в какой-либо точке не оказывает никакого влияния на возможность другой молекуле расположиться где угодно, хотя бы и очень близко от первой, мы предположим также, что молекулы действуют друг на друга только в очень короткие промежутки времени при ударах (столкновениях). Мы, следовательно, вообще пренебрегаем их взаимной потенциальной энергией.

Для того, чтобы свести проблему расположения атомов к простому случаю комбинаторного анализа, мы сможем предположить, что фазовое пространство разбито на большое число весьма малых и равных между собою ячеек. Пусть a объем такой ячейки. Нам интересно знать, сколько атомов будут иметь кинетическую энергию, заключенную в близких пределах E_i и $E_i+\Delta E_i$. Эта энергия соответствует импульсу p, заключенному в пределах p_i и $p_i+\Delta p_i$, где

$$E_i=\frac{1}{2}\frac{p_i^2}{m}; \quad \Delta E_i=\frac{1}{m}p_i\Delta p_i. \qquad [IV, 27]$$

Эти условия ограничивают в фазовом пространстве определенный объем. Мы его сможем вычислить, разлагая фазовое пространство на трехмерное пространство импульсов и трехмерное конфигурационное пространство координат x, y, z. Для второго из них имеется условие, что молекула остается в сосуде, объем которого равен V. В пространстве импульсов условия [27] определяют сферический слой радиуса $p_i=\sqrt{p_{ix}^2+p_{iy}^2+p_{iz}^2}$ и толщины Δp_i; его объем равен $4\pi p_i^2\Delta p_i$.

Мы получим, стало-быть, в фазовом пространстве объем:

$$\Phi_i=V\cdot 4\pi p_i^2\Delta p_i, \qquad [IV, 28]$$

и число ячеек в этом объеме будет равно:

$$g_i=\frac{\Phi_i}{a}=\frac{V}{a}4\pi p_i^2\Delta p_i. \qquad [IV, 28']$$

Для того, чтобы найти распределение молекул по скоростям, рассмотрим ряд концентрических сферических слоев в пространстве импульсов, кинетические энергии в которых будут равны $E_1, E_2, \ldots, E_i, \ldots$ $(\Delta E_i=E_{i+1}-E_i)$, числа ячеек в этих слоях будут $g_1, g_2, \ldots, g_i$. Каждое частное распределение по скоростям будет определено числами $n_1, n_2, \ldots, n_i \ldots$, молекул, представляющие точки которых попадут в указанные слои.

Для того, чтобы применять теорию вероятности, нам необходимо определить число способов, которыми может осуществиться данное распределение. Допустим сначала, что все N молекул отличны друг от друга, а затем к концу вычисления,

отождествим их. Мы сначала должны распределить N различных предметов всеми возможными способами в группы $n_1, n_2, \ldots, n_i$; число таких возможностей дается выражением для числа возможных размещений (с повторением)[1]:

$$\frac{N!}{n_1!\, n_2! \ldots n_i! \ldots}.$$

Возьмем n_i различных молекул, принадлежащих некоторому слою. Мы должны будем распределить их по законам случая между g_i-ячейками слоя E_i; если принять, что молекулы независимы, то каждую из них можно с одинаковой вероятностью поместить в любой ячейке g_i; что, в общем, дает $g_i^{n_i}$ различных распределений. Если предположить, что все молекулы различны, то число распределений N молекул по $g_1+g_2+\ldots g_i+\ldots$ ячейкам, которые соответствуют заполнениям n_1, $n_2\ldots$ отдельных слоев будет:

$$P=N!\prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}=\frac{N!}{a^N}\prod_i \frac{\Phi_i^{n_i}}{n_i!}. \qquad [IV, 29]$$

Вероятность W мы получаем, разделив это число на общее количество распределений всех видов. Это число, очевидно, равно G^N, если через G обозначить общее число ячеек, т. е. сумму всех g_i чисел. Следовательно:

$$W=\frac{P}{G^N}=\frac{P}{\Phi^N}a^N=\frac{N!}{\Phi^N}\prod_i \frac{\Phi_i^{n_i}}{n_i!}. \qquad [IV, 30]$$

Здесь $\Phi=\sum_i \Phi_i$, при чем Φ выражает общий объем рассматриваемого фазового пространства. Если величина ячеек a уменьшается, то вероятность становится независимой от их величины. Однако не так обстоит дело с комплексиями P.

Гипотеза, что все молекулы a priori могут быть различны, не соответствует рассматриваемой проблеме, так как все молекулы однородного газа тождественны. Если мы примем во внимание эту тождественность, то увидим, что некоторые ранее различные распределения P становятся тождественными. Предположим, например, что мы наблюдаем распределение, в котором m_1 ячеек содержит по одной молекуле, m_2 — содержат по две, ... m_s содержат по s молекул. Число молекул равно:

$$N=m_1+2m_2+\ldots+sm_s\ldots$$

В вышеприведенном выводе мы рассматривали как различные все

$$\frac{N!}{(1!)^{m_1}(2!)^{m_2}\ldots(s!)^{m_s}\ldots} \qquad [IV, 31]$$

[1] См. приложение, формула [7].

распределений, которые отличаются друг от друга только обменом молекул между различными ячейками[1]. Если мы хотим получить число P действительно различных распределений, нам нужно вышенайденное число [29] разделить на выражение [31]. Это отождествление молекул обязывает нас, таким образом, уточнить смысл различных комплексий P для того, чтобы выделить те из них, которые соответствуют ячейкам, занятым несколькими молекулами зараз.

В классической механике можно с большим успехом упростить задачу. Величина ячейки a может быть выбрана сколь угодно малой, так как она является только вспомогательной величиной при вычислениях. Мы, следовательно, выбираем объем настолько малым, чтобы в нем никогда не содержалось больше одной молекулы зараз. Тогда выражение [31] приводится к $N!$ и число комплексий P при предположении тождественности молекул равно:

$$P' = \frac{1}{N!} P = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} = \frac{1}{a^N} \prod_i \frac{\Phi_i^{n_i}}{n_i!}. \qquad [IV, 29']$$

Общее число распределений будет разделено на ту же величину и составит $\frac{G^N}{N!}$ вместо G^N, так что вероятность W не изменится[2].

56. Идеальный газ наиболее вероятное состояние; сравнение различных определений энтропии

Поищем теперь наиболее вероятное распределение энергии. Допустим, что число N всех молекул дано, также как и энергия U, которая равна

$$U = \sum_i E_i n_i.$$

Применим формулу Стирлинга (приложение 2, формула [14]) и, заменяя $\log n!$ через n ($\log n$—1), получим:

$$\left.\begin{aligned} \log W &= N[\log N - \log G - 1] - \sum_i n_i \log n_i - [\log g_i - 1] \\ \log P' &= -\sum_i n [\log n_i - \log g_i - 1]. \end{aligned}\right\} \qquad [IV, 32]$$

Если мы перейдем от распределения n_i к немного отличному от него $n_i + \delta n_i$, то вариация $\log P'$ будет равна:

$$\delta \log P' = \sum_i \delta n_i [\log g_i - \log n_i].$$

[1] Это непосредственное применение формулы [7] (дополнение 2) для размещений с повторением.

[2] Смысл деления на $N!$ был предметом многочисленных обсуждений у Планка, Эренфеста, Эйнштейна и Шредингера, Реф. [19, 20, 23, 41, 58 и т. д.]. Приведенные рассуждения, мне кажется, окончательно решают этот сложный вопрос и показывают, в каком случае деление на $N!$ законно.

Для наивероятнейшего состояния мы должны эту вариацию положить равной нулю, приняв во внимание добавочные условия

$$\delta N=\sum \delta n_i=0; \qquad \delta U=\sum E_i\,\delta n_i=0,$$

для этого умножим эти выражения на $-\alpha$ и $-\beta$ соответственно, и прибавим их к $\delta \log P'$; мы получим:

$$\delta \log P'-\alpha\delta N-\beta\delta U=\sum \delta n_i\,[\log g_i-\log n_i-\alpha-\beta E_i]=0.$$

Каждая из этих скобок в сумме должна быть равна нулю для того, чтобы полная вариация всегда равнялась нулю; стало быть:

$$\log\frac{g_i}{n_i}=\alpha+\beta E_i; \qquad n_i=g_i\,e^{-\alpha-\beta E_i}. \qquad [IV, 33]$$

Если сравнить эту формулу с той, которая была найдена выше (§ 51, уравнение [8]), то мы заметим их полное тождество; n_i есть число молекул в энергетическом состоянии E_i, а g_i—число комплексий, соответствующих этой энергии [мы его раньше обозначали $P(E_i)$]. Это сравнение показывает нам, что $\beta=1/kT$, что же касается коэфициента α, то он заменяет член ψ/kT; ниже мы изучим смысл этих двух величин α и ψ.

Формула [33] дает нам классический закон Максвелла для распределения скоростей теплового движения молекул. Во всех этих выводах, как и в § 50, необходимо было ввести гипотезу о полной независимости молекул. Этот первый конкретный пример позволяет нам сравнить различные определения энтропии, приведенные в § 45.

Возьмем сначала первое определение, вводящее число P_i всех комплексий, полная энергия которых меньше или равна значению U. Для вычисления этого числа мы поступим так, как это было указано (§ 46, формула [4] или § 48, формула [5]); мы возьмем $6N$-мерное фазовое пространство (вместо 6-мерного, как в § 59). Шесть первых осей $x_1, x_2, x_3, p_1, p_2, p_3$ соответствуют первой молекуле; шесть вторых соответствуют второй и т. д. Этот выбор предлагает a priori различимость молекул. Таким образом, чтобы отождествить молекулы друг с другом, мы будем вынуждены совершенно также, как и в предыдущем параграфе [1], разделить

---

[1] Легко отнести замечания § 56 о законности этого деления к нашему случаю; ячейке $\sqrt{a}$, занятой двумя представляющими точками в 6-мерном пространстве, соответствует ячейка a^N, расположенная на одинаковом расстоянии от двух групп из шести осей (относящихся к двум молекулам) в гиперпространстве $6N!$ измерений и т. д.

на $N!$ Величина ячеек, на которые разделится фазовое пространство, будет равна a^N, вместо a для 6-мерного случая.

Поверхность энергии U будет иметь в пространстве импульсов ($3N$ измерений) уравнение:

$$p_1^2+p_2^2+\ldots+p_{3N}^2=2mU,$$

если через m обозначена общая масса молекул. Это есть „гиперсфера“ радиуса $\sqrt{2mU}$, объем которой равен:

$$C(2mU)^{\frac{3N}{2}}.$$

Когда N очень велико, то для C можно получить приближенное значение

$$\log C=\frac{3N}{2}\left[\log\frac{2\pi}{3N}+1\right].$$

В конфигурационном пространстве объем равен V^N. Мы, следовательно, получаем для объема Ф фазового пространства и для числа комплексий P_{1A} выражения:

$$\Phi=CV^N(2mU)^{\frac{3N}{2}};\quad P_1=\frac{\Phi}{a^N N!}.$$

Применяя формулу Стирлинга:

$$\log N!=N(\log N-1),$$

получим для энтропии

$$S_1=k\log P_1=kN\left[\log\frac{V}{aN}\left(\frac{4\pi mU}{3N}\right)^{3/2}+\frac{5}{2}\right]. \qquad [IV, 34]$$

Число P_1 комплексий, энергия которых не превосходит U является, следовательно, пропорциональной очень высокой степени $f=\frac{3N}{2}$ энергии; замечания, сделанные в конце § 46, показывают, что два первых определения энтропии в таком случае совершенно эквивалентны.

Мы можем теперь применить также и третье определение, по которому энтропию определяют число комплексий, соответствующих наиболее вероятному распределению. Это число дается формулами [29] и [33]; следовательно, на основании приближения Стирлинга:

$$\log P_3=\sum_i n_i[\log g_i-\log n_i+1]=\sum n_i[\beta E_i+\alpha+1] \qquad [IV, 35]$$

Для упрощения вычислений определим α при помощи соотношения:

$$N=\sum n_i=e^{-\alpha}\sum g_i e^{-\beta E_i}=\frac{4\pi V}{a}e^{-\alpha}\int_0^\infty e^{-\frac{\beta p^2}{2m}}p^2dp=$$

$$=e^{-\alpha}\frac{V}{a}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2};$$

Стало быть

$$\alpha=\log\frac{V}{aN}(2\pi mkT)^{3/2},\quad\text{так как}\quad\beta=\frac{1}{kT}.\qquad[IV,36]$$

В этом вычислении мы воспользовались формулой [28] и соотношением [16] (приложение 3); мы получаем при этом:

$$S_s=k\log P_s=kN(\alpha+1)+k\beta U=kN\left(\alpha+\frac{5}{2}\right),$$

так как полная кинетическая энергия газа U равна $\frac{3}{2}NkT$,— (классический результат, который легко может быть получен и из наших формул).

Последнее выражение тождественно с тем, которое дается формулой [34], и таким образом мы проверили тождественность трех определений энтропии.

Вернемся теперь к вычислению термодинамических потенциалов Ψ, что позволит нам проверить утверждения § 50. Исходя из выражения энтропии и используя термодинамические соотношения, мы найдем:

$$\Psi=U-TS=-kNT(\alpha+1).\qquad[IV,37]$$

Постараемся показать, каким образом эти результаты могут быть найдены с помощью вычисления „суммы по состояниям" Планка. Рассмотрим сначала изолированную молекулу в малом объеме v при температуре T; вероятность того, что эта молекула имеет кинетическую энергию E_i, дается уравнениями [33—36]:

$$\overline{w_i}=g_i e^{-\alpha_1-\frac{E_i}{kT}},\quad\text{где}\quad\alpha_1=\log\frac{v}{a}(2\pi mkT)^{3/2}.$$

Сравним с уравнением [13] § 51; тождество — полное, и мы получаем уравнение:

$$\psi_1=-kT\alpha_1.\qquad[IV,37']$$

Вычислить ψ_1, составив сумму по состояниям, или получить α_1 с помощью интегрирования, которое нам дало формулу [36] — это совершенно одно и то же.

Предположим, что мы имеем систему N отдельных ячеек объема v, содержащих каждая по одной молекуле, и составим функцию ψ для этого многообразия; мы поступим также, как было указано в конце § 51, и образуем общую сумму по состояниям:

$$e^{-\frac{\psi}{kT}} = \Pi e^{-\frac{\psi_i}{kT}} = \left(e^{-\frac{\psi_1}{kT}}\right)^N;$$

следовательно:

$$\psi = N\psi_1 = -NkT\alpha_1. \qquad [IV, 37'']$$

Полученный результат против ожидания отличается от [37], если каждой ячейке приписать объем $v = \frac{V}{N}$, то полный объем будет V и α снова будет равно [36], но здесь ψ, вычисленное с помощью суммы по состояниям [37''], отлично от термодинамического потенциала Ψ.

Этот парадокс разрешается очень просто. Я уже подчеркивал раньше, что сумма по состояниям дает точное выражение термодинамического потенциала только для тел, состоящих из большого числа частиц. Но в [37'] и [37''] мы вычислили сумму по состояниям для изолированной молекулы, а затем просто взяли N таких молекул.

Этого всего, однако, недостаточно, чтобы дать картину действительного газа.

Для этого предположим, что объемы, раньше приписанные каждой молекуле, чрезвычайно малы по сравнению со средним объемом V/N, находящимся в распоряжении молекулы. Вычислив сумму по состояниям для одной молекулы, соединим в одну систему N ячеек объема v. Теперь нам нужно будет распределить по законам случая N ячеек в объеме V; пусть $M = V/v$. Число различных возможных распределений будет равно:

$$Q = \frac{M!}{N!\,(M-N)!}.$$

(Это задача распределения N предметов в M ящиках).

Следовательно, сумма по состояниям для такой газовой системы будет иметь вид:

$$e^{-\frac{\Psi}{kT}} = Q\left(e^{-\frac{\psi_1}{kT}}\right)^N,$$

мы сейчас увидим, что оно дает нам точное значение термодинамического потенциала Ψ. Применив формулу Стирлинга, получим:

$$\log Q = N\log\frac{M-N}{N} - M\log\frac{M-N}{M} \simeq N\log\frac{M}{N} - M\log\left(1-\frac{N}{M}\right) \simeq$$

$$\simeq N\log\frac{M}{N} + N,$$

так как мы предположили, что N очень мало по сравнению с M. Внесем эту величину в предыдущую формулу:

$$-\frac{\Psi}{kT}=N\left(\frac{\varphi_1}{kT}+\log\frac{M}{N}+1\right)=N\left(a_1+\log\frac{V}{Nv}+1\right)=$$

$$=N\left[\log\frac{V}{Na}(2\pi mkT)^{3/2}+1\right],$$

что дает нам точно такой же результат, как и непосредственное вычисление (уравнение [37]). Этот пример показывает, какие предосторожности нужно принимать для правильного применения общих определений.

57. Некоторые формулы классической термодинамики

Мы определили полную энергию тела и его энтропию S. Изучим теперь условия равновесия двух соприкасающихся тел в различных условиях. Если два тела имеют данные объемы и могут обмениваться только энергией, то, как мы видели, термодинамическое равновесие (или наиболее вероятное состояние) получается когда выполнено условие

$$T_1=T_2 \text{ или } \frac{\partial S_1}{\partial U_1}=\frac{\partial S_2}{\partial U_2}. \qquad [IV, 38]$$

Предположим теперь, что два различных тела при соприкосновении оказывают давление друг на друга; мы получим, кроме условия [38], выражение для равенства давлений:

$$p_1=-\frac{\partial U_1}{dv_1}=-\frac{\partial U_2}{\partial v_2}=p_2. \qquad [IV, 39]$$

Мы можем так же предположить, что между двумя телами происходит обмен не только энергией, но и материей, при котором определенный сорт молекул или атомов от одного тела переходит к другому. Допустим, что *при этом полный объем остается постоянным* и что реакция обратима.

Пусть dm_k — число атомов k-ой составляющей, переходящих из первого тела во второе. Оба тела находятся в соприкосновении с термостатом, температуры T; количество теплоты, отдаваемое термостатом, будет равно:

$$dQ=\left(\frac{\partial U_2}{\partial m_k}-\frac{\partial U_1}{\partial m_k}\right)dm_k$$

и должно составлять $T\left(\frac{\partial S_2}{\partial m_k}-\frac{\partial S_1}{\partial m_k}\right)dm_k$, чтобы существо-

вало равновесие и обратимость. Мы, следовательно, приходим таким образом к уравнению:

$$\mu_{k_1}=\frac{\partial\Psi_1}{\partial m_k}=\frac{\partial\Psi_2}{\partial m_k}=\mu_{k_2};\quad \Psi=U-TS, \qquad \text{[IV, 40]}$$

где μ_{k_1} — химический потенциал составляющей k при постоянном объеме, а функция Ψ — термодинамический потенциал при постоянном объеме[1].

Вместо того, чтобы пользоваться постоянным объемом, мы могли бы работать при постоянном давлении; при этом мы имели бы два тела; в термостате, где давление поддерживалось бы постоянным и равным p, условие обратимости имело бы вид:

$$T\left(\frac{\partial S_2}{\partial m_k}-\frac{\partial S_1}{\partial m_k}\right)\mathrm{d}m_k=\mathrm{d}Q=$$
$$=\left[\frac{\partial U_2}{\partial m_k}+p\frac{\partial V_2}{\partial m_k}-\frac{\partial U_1}{\partial m_k}-p\frac{\partial V_1}{\partial m_k}\right]\mathrm{d}m_k,$$

что дает нам равенство химических потенциалов при постоянных давлениях,

$$\eta_{k_1}=\frac{\partial\Phi_1}{\partial m_k}=\frac{\partial\Phi_2}{\partial m_k}=\eta_{k_2}. \qquad \text{[IV, 41]}$$

Эти потенциалы η суть частные производные функции

$$\Phi=U-TS+pv, \qquad \text{[IV, 42]}$$

которую мы назовем „термодинамическим потенциалом при постоянном давлении". Это название основано на следующем обстоятельстве: энергия U есть функция объема, энтропии и числа m_k атомов различных составляющих. Ее полный дифференциал таков:

$$\mathrm{d}U=-p\,\mathrm{d}v+T\,\mathrm{d}S+\sum_k\frac{\partial U}{\partial m_k}\mathrm{d}m_k. \qquad \text{[IV, 43]}$$

Для потенциала Ψ получим:

$$\mathrm{d}\Psi=-p\mathrm{d}v-S\mathrm{d}T=\sum_k\mu_k\,\mathrm{d}m_k, \qquad \text{[IV, 44]}$$

что показывает нам, что Ψ есть функция v, T и m_k, в то время как Φ является функцией p, T и m_k:

$$\mathrm{d}\Phi=v\,\mathrm{d}p-S\,\mathrm{d}T+\sum_k\eta_k\,\mathrm{d}m_k \qquad \text{[IV, 45]}$$

[1] Мы рассуждаем здесь термодинамически. Можно было бы также написать эти формулы статистически, как мы это наметили в конце § 52 для случая двух тел, при постоянном объеме и постоянной общей энергии (без термостата).

Для идеального газа мы нашли следующие соотношения:

$$\left.\begin{aligned} &1)\ S = kN\left(\alpha+\frac{5}{2}\right);\\ &2)\ \Psi = -kNT(\alpha+1);\\ &3)\ \Phi = -kNT\alpha, \qquad (\text{так как } pV = NkT),\\ &4)\ \alpha = \log\frac{V}{aN}(2\pi mkT)^{3/2}. \end{aligned}\right\} \quad [\text{IV, 46}]$$

Для полного выражения Ψ придется вместо α подставить ее выражение из [46, 4] в функции V, T и N, а в Φ мы должны будем выразить α как функцию p, T и N:

$$\alpha = \log\frac{kT}{ap}(2\pi mkT)^{3/2}. \qquad [\text{IV, 47}]$$

Мы можем дополнить эти результаты выражениями для химических потенциалов μ и η:

$$\mu = \frac{\partial\Psi}{\partial N} = -kT\left(\alpha + 1 + N\frac{\partial\alpha}{\partial N}\right) = -kT\alpha = \frac{\Phi}{N}; \qquad [\text{IV, 48}]$$

$$\eta = \frac{\partial\Phi}{\partial N} = -kT\alpha = \frac{\Phi}{N}, \qquad [\text{IV, 49}]$$

так как в Φ мы должны заменить α через [47], которое и зависит явно от N.

Следовательно, Φ есть функция, прямо пропорциональная числу N, что значительно облегчит ее использование. Что же касается уравнения [48], то мы с ним еще встретимся в новых статистиках.

V. Квантовые статистики

58. Введение квантов: конечные ячейки фазового пространства

В предыдущих рассуждениях деление фазового пространства на маленькие ячейки объемом a было только способом вычисления. При переходе от индивидуально различных к совершенно тождественным молекулам мы должны были даже предположить, что ячейки a бесконечно малы и поэтому не могут содержать больше одной молекулы. Теперь мы увидим, что основные посылки квантовой теории определяют величину этих ячеек, которые для случая одной степени свободы должны быть равны h и при наличии r степеней свободы — равны h^r. Для

случая идеального газа это заставляет нас предположить, что $a=h^2$. Предположение о конечных размерах ячеек требует пересмотра всех проведенных до сих пор рассуждений.

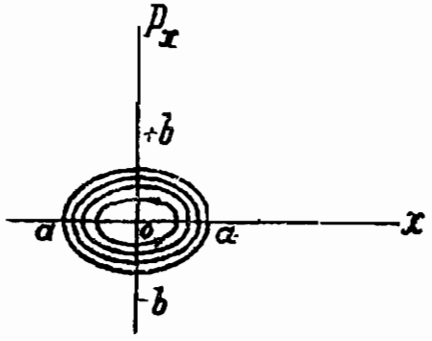
Установим сначала на нескольких примерах форму и величину ячеек. Рассмотрим, во-первых, линейный осциллятор частоты ν; обозначим через x координату, через p — импульсы. Уравнение движения будет:

$$E=E_p+E_e=2\pi^2\nu^2mx^2+\frac{p_x^2}{2m}; \qquad (p=m\dot{x}) \qquad [V, 1]$$

причем E — полная энергия, E_p и E_e — потенциальная и кинетическая энергия.

В квантовой теории возможны только такие колебания, полная энергия которых равна $nh\nu$ (n — целое число).

В плоскости x, p_x, которая является здесь фазовым пространством, представляющая точка описывает кривую, которая согласно [1] является эллипсом. Координата x изменяется между $+a$ и $-a$, а момент p_x между $+b$ и $-b$ (фиг. 15).



Фиг. 15.

$$a=\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{nh}{2m\nu}}; \quad b=\sqrt{2m\nu nh}.$$

Площадь эллипса равна:

$$\pi ab=nh. \qquad [V, 2]$$

Если изобразить на фазовой плоскости последовательности траекторий $n=1, 2, 3\ldots$, то мы получим семейство концентрических эллипсов. Площадь, заключенная между двумя последовательными эллипсами, образует ячейку фазового пространства величины h. Вместо того, чтобы произвольно распределять представляющие точки в фазовом пространстве, мы должны будем поместить их в отдельные кольцеобразные ячейки, или, точнее, на один из эллипсов. Две точки, помещенные на одном и том же эллипсе, будут физически неразличимы. Переход к половинным квантовым числам в новой квантовой механике не изменяет ячеек; изменяется лишь распределение представляющих точек в ячейках.

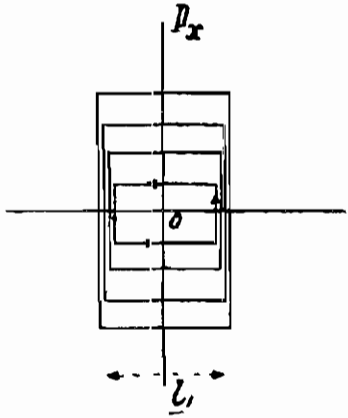
Рассмотрим теперь второй пример: частицу, которая может двигаться лишь по OX между двумя точками, отстоящими друг от друга на расстоянии l_1. Когда частица достигает одной из конечных точек, она отражается от нее, причем изменяется лишь знак момента p_x, величина же его остается неизменной. Фазовым пространством такой частицы, снова, как и в случае

осциллятора, будет плоскость (x, p_x). Ее траекторией будет прямоугольник ширины l_1 (фиг. 16).

Квантовые условия требуют, чтобы:

$$\oint p_x \mathrm{d}x = nh; \qquad 2p_x l_1 = nh. \qquad [\mathrm{V}, 3]$$

Площадь прямоугольника равна nh. Два последовательных прямоугольника ограничивают ячейку площади h; каждая из ячеек состоит из двух полос ширины $\frac{h}{2l_1}$, расположенных симметрично сверху и снизу оси OX.



Фиг. 16.

Мы можем обобщить этот пример: пусть молекула свободно перемещается в прямоугольном параллелепипеде, стороны которого: l_1 по OX, а по OY и по OZ соответственно l_2 и l_3. При каждом ударе о стенку, перпендикулярную OX, момент p меняет знак; то же будет и для других направлений. Мы получим, таким образом, три отдельных условия, аналогичных [3]:

$$\begin{aligned} 2p_x l_1 &= n_1 h; \\ 2p_y l_2 &= n_2 h. \\ 2p_z l_3 &= n_3 h. \end{aligned} \qquad [\mathrm{V}, 4]$$

Траектория покроет в фазовом пространстве трехмерную поверхность, объем которой будет равен:

$$8p_x p_y p_z l_1 l_2 l_3 = n_1 n_2 n_3 h^3,$$

где числа n_1, n_2 и n_3 могут изменяться только на 1, 2, 3,...

Всякое изменение квантового числа на 1 приводит к изменению ограниченного подобной поверхностью объема на h^3 и таким образом совокупность этих поверхностей разбивает фазовое пространство на ячейки величины h^3.

Для более сложных проблем с r степенями свободы мы будем иметь r боровских квантовых условий

$$n_i h = \oint p_i \, \mathrm{d}q_i = \int\int \mathrm{d}p_i \, \mathrm{d}q_i; \qquad i = 1, 2, 3, \ldots, r \qquad [\mathrm{V}, 5]$$

Для каждой степени свободы в фазовом пространстве есть площадь, где предыдущее условие определяет ряд ячеек площади h. Для r степеней свободы мы будем иметь, следовательно, ячейки объема h^r.

В главе III мы изложили дуалистическое представление о свете, как о фотонах, управляемых волнами. Волновая механика дает нам для движения материальных частиц (атомов и электронов) картину совершенно такого же рода; каждой ча-

стице сопоставляется броглевская волна, которая и определяет ее движение. Вернемся к проблеме распространения волн в прямоугольном сосуде $l_1 l_2 l_3$. Мы изучали эту проблему в § 15 и нашли, что существует бесконечно большое число устойчивых стоячих волн внутри сосуда. Каждая из этих стоячих волн определяется тремя целыми числами n_1, n_2 и n_3, которые дают число пучностей вдоль ребер l_1, l_2 и l_3 так, что какая-либо величина, связанная с амплитудой волны, будет содержать выражение вида:

$$\cos\frac{\pi n_1 x}{l_1}\cos\frac{\pi n_2 y}{l_2}\cos\frac{\pi n_3 z}{l_3}\cos 2\pi\nu t.$$

Последнее получается путем наложения падающей волны:

$$\cos 2\pi\left(\nu t-\frac{n_1}{2l_1}x-\frac{n_2}{2l_2}y-\frac{n_3}{2l_3}z\right).$$

на волны, отраженные от зеркальных стенок, ограничивающих объем V.

Плоской падающей волне по волновой механике соответствуют частицы, имеющие составляющие импульса:

$$p_x=\frac{n_1}{2l_1}h;\quad p_y=\frac{n_2}{2l_2}h;\quad p_z=\frac{n_3}{2l_3}h;$$

как это легко видеть из формул [III, 28] — [III, 34].

Эти условия тождественны изложенным в § 63. Мы видим, таким образом, что каждой ячейке величины h^3 фазового пространства соответствует определенная стоячая волна внутри рассматриваемого сосуда. Мы часто будем пользоваться этим соответствием.

Существует также тесная связь между этими представлениями и принципом неопределенности Гейзенберга [§ 34], на основании которого мы не можем определить начальных условий движения с неограниченной точностью. Если мы делаем ошибку Δp в p и Δq в q, то максимальная точность отвечает: $\Delta p\cdot\Delta q=h$, т. е. области фазового пространства, равной по объему элементарной ячейке.

59. Статистика Бозе-Эйнштейна. Вырождение газа

Деление фазового пространства на ячейки конечной величины h^r заставляет нас пересмотреть рассуждения § 56 и 57. Строго говоря, нужно было бы для каждой проблемы вычислить точную форму ячеек и их распределение, но их малая величина позволяет нам удовлетвориться приближенным вычислением. Когда область фазового пространства Φ_i содержит очень большое число ячеек, их число приблизительно равно:

$$g_i=\frac{\Phi_i}{h^r}. \qquad [V, 6]$$

Полезно отметить порядок величины этих подразделений фазового пространства. Возьмем, например, идеальный газ, рассмотренный выше. В 6-мерном фазовом пространстве, относящемся к одной молекуле, число ячеек, соответствующих энергии равной или меньше E_1, дается выражением

$$g=\frac{V}{h^3}\frac{4}{3}\pi p^3=\frac{4\pi V}{3h^3}(2mE)^{3/2}=\frac{4\pi V}{3h^3}(3mkT)^{3/2}, \qquad [V, 7]$$

так как в пространстве импульсов объем, заключающийся внутри сферы радиуса $p=\sqrt{2mE}$ есть $\frac{4}{3}\pi p^3$, а энергия E связана с температурой T обычным „классическим“ образом. Мы хотим сравнить число ячеек g с числом молекул N:

$$\frac{g}{N}=\frac{4\pi V}{3Nh^3}(3mkT)^{3/2}=2\sqrt{\frac{3}{2\pi}}e^{\alpha}, \qquad [V, 8]$$

где α — не что иное, как величина, введенная нами в § 57, и которую мы определяем из формулы [VI, 36];

$$e^{\alpha}=\frac{V}{Nh^3}(2\pi mkT)^{3/2}=\frac{V}{N^4h^3}(2\pi MRT)^{3/2}. \qquad [V, 9]$$

Посмотрим, каков будет порядок величины для водорода при нормальных условиях. Имеем: $V=2{,}23\cdot10^4$ см^3, $R=8{,}3\cdot10^7$ CGS, $N=6{,}06\cdot10^{23}$ (число Авогадро) и $h=6{,}55\cdot10^{-27}$; $T=300°$ абс. Тогда значение e^{α} очень близко к 10^5; следовательно, число ячеек значительно больше, чем число молекул. Однако отношение $\frac{g}{N}$ не столь уже безмерно, чтобы не стоило заняться более подробно изучением следствий из его конечности.

Неудобно будет, как мы это делали раньше, начинать наше изучение с допущения о различимости молекул, — рассмотрим поэтому N одинаковых молекул, которые разобьем на группы $n_1, n_2\ldots, n_i$ соответственно уровням энергии $E_1, E_2, \ldots, E_i$. Это можно сделать только одним способом, в виду тождественности наших N частиц.

Мы должны в дальнейшем распределить n_i подобных предметов между g_i ячейками слоя E_i. Если мы допустим, что в каждую ячейку можно поместить любое число частиц, то число распределений будет дано формулой для числа сочетаний с повторением (приложение 2, формула [12]):

$$\frac{(n_i+g_i-1)!}{n_i!\,(g_i-1)!}. \qquad [V, 10]$$

Для всех энергетических уровней вместе число комплексий равно:

$$P=\prod_i\frac{(n_i+g_i-1)!}{n_i!\,(g_i-1)!} \qquad [V, 11]$$

Для того, чтобы получить вероятность W, необходимо это выражение разделить на число всех возможных распределений, которое равно:

$$\frac{(N+G-1)!}{N!(G-1)!}, \quad \text{причем } N=\sum n_i, \quad G=\sum g_i. \qquad [V, 12]$$

Следовательно:

$$W=\frac{N!(G-1)!}{(N+G-1)!}\cdot\prod_i\frac{(n_i+g_i-1)!}{n_i(g_i-1)!}. \qquad [V, 13]$$

Числа n и g очень велики, и мы применим формулу Стирлинга, причем $g-1$ приравняем g:

$$\log W = N\log N + G\log G-(N+G)\log(N+G)+ \\ +\sum_i[-g_i\log g_i-n_i\log n_i+(n_i+g_i)\log(n_i+g_i)]. \qquad [V, 14]$$

Найдем наиболее вероятное распределение. Для вариаций δn чисел n_i мы получим из [11]:

$$\delta\log P=\delta\log W=\sum_i\delta n_i[\log(n_i+g_i)-\log n_i]. \qquad [V, 15]$$

Так как число молекул N и полная энергия E постоянны, то

$$\delta N=\sum\delta n_i=0 \quad \text{и} \quad \delta U=\sum E_i\delta n_i=0.$$

Умножив эти добавочные условия на $-\alpha$ и $-\beta$ и прибавив к [15] получим:

$$\delta\log P-\alpha\delta N-\beta\delta U=\sum_i\delta n_i\left[\log\frac{n_i+g_i}{n_i}-\alpha-\beta E_i\right]=0, \qquad [V, 16]$$

что дает:

$$\frac{n_i+g_i}{n_i}=e^{\alpha+\beta E_i} \qquad [V, 17]$$

или

$$n_i=\frac{g_i}{e^{\alpha+\beta_i}-1}. \qquad [V, 17']$$

Полученная формула отличается от той, которую мы нашли, пользуясь классическими представлениями (см. [IV, 33]). Причина лежит в том, что новая гипотеза противоречит сделанному там допущению полной независимости молекул. Две молекулы, находящиеся в одной ячейке, по новой теории не могут быть различны одна от другой; между тем классическая статистика не допускает такой полной тождественности частиц.

Какой смысл следует приписать коэфициентам α и β? Первый определяется условием

$$N=\sum_i n_i=\sum_i\frac{g_i}{e^{\alpha+\beta E_i}-1}; \qquad [V, 18]$$

Что же касается β, то определение его не представляет трудностей. Вместо того, чтобы рассматривать нашу систему N молекул как изолированную, поместим ее в термостат температуры T. Мы должны будем принять во внимание условие [IV, 11], которое нам дает:

$$\beta = \frac{1}{kT}. \qquad [V, 19]$$

В самом деле, если предположить, что в формуле [15] осуществлено наиболее вероятное распределение [17], то мы получим[1]

$$\delta \log P = \sum_i \delta n_i \log \frac{n_i + g_i}{n_i} = \sum_i \delta n_i (\beta E_i + \alpha) = \beta \sum_i E_i \delta n_i = \beta \delta U;$$

так как $\sum_i \delta n_i = \delta N$ есть 0; мы, следовательно, получим (на основании [IV, 11]), как условие равновесия в термостате

$$\frac{\partial \log P}{\partial U} = \beta = \frac{1}{kT}.$$

Нам нужно сравнить уравнение [17] с выражением

$$\overline{w_i} = e^{\frac{\psi - E_i}{kT}},$$

полученным в § 50 [IV, 15], весьма общим способом. Это сравнение можно произвести следующим образом. Рассмотрим одну данную ячейку фазового пространства, которой соответствует кинетическая энергия E_i. При температуре T эта ячейка может содержать 0, 1, 2, ..., n частиц. Этим числам соответствует общая энергия: 0, E_i, $2E_i$, ..., nE_i, ...; эти различные случаи обладают при температуре T априорными вероятностями $\overline{w_i}$ и среднее число частиц, заключенных в ячейках, можно будет вычислить так, как это было сделано в § 52.

Что же показывает формула [17]? Она дает нам полное число частиц, находящихся в g_i ячейках области с энергией E_i, когда осуществлено *наиболее вероятное* распределение наших N молекул. При наших вычислениях было предположено, что n_i и g_i очень большие числа и поэтому можно применять формулу Стирлинга. Отношение $\frac{n_i}{g_i}$ в этих условиях выражает *среднее число* частиц, находящихся в каждой ячейке при температуре T и мы находим полное соответствие между формулой [V, 17] и [IV, 18″] (исправленная формула Планка). Если бы в вычислениях, которые мы проделали, нам не нужно было бы считаться с постоянством числа частиц N, то мы написали бы уравнение

[1] Так как теперь газ находится в соприкосновении с термостатом, то его энергия U теперь уже не остается постоянной.

[16], не вводя в него $\alpha\delta N$, откуда видно, что $\alpha = 0$; формула [17] измененная таким образом, была бы тождественна с формулой Планка [IV, 18']. Аналогичные замечания относятся также и к статистике Ферми-Дирака, которую мы рассмотрим в следующем параграфе.

Мы *впоследствии* применим статистику Бозе-Эйнштейна к световому газу; там она приведет к закону Планка. Для случая материального газа применение этой статистики приводит к отклонению от классического закона Максвелла. Это проблема *вырожденного газа*. Однако мы уже видели, что практически число молекул N очень мало по сравнению с числом ячеек, так что редко случается, чтобы две предоставляющих точки попали в одну ячейку, и формулы, которые мы только что получили, почти что эквивалентны формулам классической теории. Число e^{α} остается большим (10^5), и формулы [IV, 35] и [V, 18] мало отличаются друг от друга.

60. Статистика Ферми-Дирака

В предыдущих вычислениях мы предполагали, что в каждую ячейку можно поместить несколько объектов. Можно, однако, выдвинуть и другую гипотезу и допустить, что *один предмет* целиком заполняет ячейку, так что в нее нельзя поместить больше одного. Эта идея связана с принципом Паули. Изучая распределение электронов на различных атомных уровнях энергий, этот автор пришел к такому закону: не существует двух электронов, имеющих одинаковые квантовые числа. Это правило предполагает, что каждый электрон характеризуется 4-мя квантовыми числами. Три из них — n, l, m — определяют величину, эксцентрицитет и пространственную ориентацию орбиты, а четвертое m_s, способное принимать значения $+1/2$ и $-1/2$, определяет, как теперь принято считать, пространственную ориентацию оси собственного вращения — „спина" электрона.

Для атомов мы учитываем только три квантовых числа, определяющих их траектории в сосуде V. Рассмотрим, что дает распространение принципа Паули на этот случай. Оно приводит к предположению, что каждый атом должен иметь свою собственную комбинацию трех квантовых чисел, т. е. что каждому атому соответствует своя собственная ячейка h^3.

Число ячеек с энергией E_i будет и в этом случае равно g_i; число атомов, которые должны распределиться по этим ячейкам, равно n_i. Число различных распределений будет дано, следовательно, формулой для числа простых сочетаний (без повторений)[1],

[1] Приложение 2, уравнение (4).

$$\frac{g_i!}{n_i!\,(g_i - n_i)!}$$

что для всех уравнений приводит нас к числу комплексий:

$$P=\prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i-n_i)!}. \qquad [V, 20]$$

Вероятность этого распределения получим, разделив P на число всевозможных распределений:

$$W=\frac{N!(G-N)!}{G!}\prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i-n_i)!};\quad G=\sum g_i;\quad N=\sum n_i, \qquad [V, 21]$$

или пользуясь приближением Стирлинга:

$$\left.\begin{aligned}\log W = {} & N\log + (G-N)\log(G-N) - G\log G + \\ & + \sum_i{}' [g_i \log g_i - n_i \log n_i - (g_i-n_i)\log(g_i-n_i)].\end{aligned}\right\} \qquad [V, 21']$$

Наиболее вероятное распределение можно найти так же, как это было сделано в предыдущем параграфе. Поэтому конечную формулу можно написать без всяких объяснений [см. (15—19)]:

$$\delta \log P - \alpha\delta N - \beta\delta U = \sum_i \delta n_i \left[\log\left(\frac{g_i-n_i}{n_i}\right) - \alpha - \beta E_i\right] = 0,$$

откуда

$$\frac{g_i-n_i}{n_i} = e^{\alpha+\beta E_i};\qquad n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta E_i}+1}; \qquad [V, 22]$$

коэфициенты α и β определяются из уравнений:

$$\beta=\frac{1}{kT};\quad N=\sum_i{}' \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta E_i}+1}. \qquad [V, 22']$$

Статистика Ферми дает отклонение от классических формул статистики в противоположном теории Бозе-Эйнштейна направлении.

Во всяком случае, в рассматриваемых условиях $e^{-\alpha}$ будет очень мало и может быть вычислено из формулы [9]. Соотношения [18] и [22'] обоих новых статистик приводят к результатам, которые практически очень мало отличаются друг от друга. В ближайших параграфах мы подробнее рассмотрим эти вопросы.

61. Термодинамика обеих новых статистик

Важно проверить, что введенные выше различные формулы не находятся во внутреннем противоречии друг с другом и легко допускают термодинамическую интерпретацию. Чтобы показать это мы обобщаем результаты, допустив существование потенциальной энергии. В каждом слое $p_i(pd_i)$ мы имеем g_i ячеек, содержащих n_i атомов. Кроме кинетической энергии E_i, рав-

ной $\frac{1}{2m}p_i^2$; мы допустим теперь, что существует потенциальная энергия U_p.

Эта потенциальная энергия вообще может зависеть и от скорости частиц, но для упрощения допустим, что она зависит только от координат x, y, z. Разделим наш полный объем V на элементы $\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$, в каждом из которых содержится:

$$g_i(x, y, z) = \Delta V \frac{4\pi p_i^2}{h^3} \mathrm{d}p_i$$

ячеек, для которых количество движения заключено между p_i и $p_i + \mathrm{d}_{p_i}$. Пусть $n_i(x, y, z)$ — число частиц, помещенных в этих ячейках. Кинетическая энергия каждой частицы равна $E_i = \frac{1}{2m}p_i^2$. Полная потенциальная энергия системы будет, вообще говоря, более или менее сложной функцией чисел $n_i(x, y, z)$, и мы не сможем ее представить как сумму членов, относящихся к каждой частице. Такая линейная форма будет иметь место только в случае постоянного силового поля и при условии, что распределение частиц не будет меняться. Но уже в электростатике, например, потенциальная энергия будет не линейной а квадратичной функцией. В общем случае для полной энергии мы возьмем выражение:

$$U = U_p(n_i) + \sum_{i,x,y,z} n_i(x, y, z) E_i. \qquad [V, 23]$$

При изменении числа частиц, находящихся в слое n_i, на $\mathrm{d}n_i$ мы получим изменение полной энергии

$$\mathrm{d}U = \sum_i \frac{\partial U}{\partial n_i} \mathrm{d}n_i = \sum_i \left(\frac{\partial U_p}{\partial n_i} + E_i \right) \mathrm{d}n_i.$$

Применяя эту формулу в вычислениях параграфов и считая, что

$$\delta \log P - \alpha \delta N - \beta \delta U = 0,$$

мы придем в обоих новых статистиках к следующим результатам, обобщающим наши формулы [17] и [22]:

$$n_i(x, y, z) = \frac{g_i(x, y, z)}{e^{\alpha + \beta \frac{\partial U}{\partial n_i}} \pm 1} = \frac{g_i(x, y, z)}{e^{\alpha + \beta \left(\frac{\partial U_p}{\partial n_i} + E_i \right)} \pm 1}, \qquad [V, 24]$$

где

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad \text{и} \quad N = \sum_{i,x,y,z} n_i(x, y, z).$$

Для того, чтобы пойти дальше, вычислим $\log P$, для наиболее

вероятного распределения [24]. Для статистики Бозе-Эйнштейна возьмем $\log P$ из уравнений (11) и (14):

$$\log P=\sum_{i,x,y,z}[-g_i\log g_i-n_i\log n_i+(n_i+g_i)\log(n_i+g_i)]$$

$$=\sum_{i,x,y,z}\left[g_i\log\frac{n_i+g_i}{g_i}+n_i\log\frac{n_i+g_i}{n_i}\right].$$

откуда, воспользовавшись (24):

$$\log P=\alpha N+\beta\sum n_i\frac{\partial U}{\partial n_i}-\sum g_i\log\left(1-\mathrm{e}^{-\alpha-\beta\frac{\partial U}{\partial n_i}}\right). \qquad [V,25]$$

Для того же вычисления в теории Ферми нужно значение (24) внести в формулу [20]; это даст:

$$\log P=\alpha N+\beta\sum n_i\frac{\partial U}{\partial n_i}+\sum g_i\log\left(1+\mathrm{e}^{-\alpha-\beta\frac{\partial U}{\partial n_i}}\right). \qquad [V,25']$$

Эти формулы близки к тем, которые даются классической теорией (см. [IV, 35]).

Предположим теперь, что мы постепенно изменяем потенциальную энергию, медленно меняя какой-либо параметр λ. Кинетическая энергия сохраняет свою форму и определение импульсов остается неизменным. Ячейки h^3, следовательно, не изменяются, но потенциальная энергия, соответствующая каждой ячейке, изменяется; при изменении параметра $d\lambda$ мы получим приращение общей потенциальной энергии системы на:

$$\mathrm{d}U_p=\frac{\partial U_p}{\partial\lambda}\,\mathrm{d}\lambda=-\mathrm{d}A.$$

Это приращение потенциальной энергии соответствует работе $\mathrm{d}A$, произведенной силой, изменяющей параметр λ; предположим, что изменение λ очень медленное и обратимое, так что для каждого значения λ успевает установиться соответствующее состояние равновесия наибольшей вероятности. Числа атомов в ячейке, следовательно, изменятся, и после установления этого равновесия энергия изменяется на

$$\mathrm{d}U=\sum\frac{\partial U}{\partial n_i}\delta n_i+\frac{\partial U}{\partial\lambda}\,\mathrm{d}\lambda=\sum\frac{\partial U_p}{\partial n_i}\,\delta n+\sum E_i\delta n_i+\frac{\partial U_p}{\partial\lambda}\,\mathrm{d}_1\lambda$$

Теплота, сообщенная во время этой внутренней перестройки распределения, будет равна:

$$\mathrm{d}Q=\mathrm{d}U+\mathrm{d}A=\sum\frac{\partial U_p}{\partial n_i}\,\delta n_i+\sum{}'E_i\delta n_i=\sum\frac{\partial U}{\partial n_i}\,\delta n_i.$$

Каково же при этом изменение $\log P$?

Мы произведем вычисление для статистики Бозе-Эйнштейна. Совершенно аналогичный результат получится с формулами Ферми. Будем исходить из уравнения [V, 25]. Для вариаций δn_i и $d\lambda$ получим:

$$\delta \log P = N\delta\alpha + \beta \sum \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \delta n_i + n_i \frac{\partial^2 U}{\partial n_i \partial \lambda} d\lambda \right) + \sum n_i \frac{\partial U}{\partial n_i} \delta\beta -$$

$$- \sum g_i \frac{e^{-\alpha - \beta \frac{\partial U}{\partial n_i}}}{1 - e^{-\alpha - \beta \frac{\partial U}{\partial n_i}}} \left[\delta\alpha + \delta\beta \frac{\partial U}{\partial n_i} + \beta \frac{\partial^2 U}{\partial n_i \partial \lambda} d\lambda \right];$$

но мы должны принимать во внимание отношения [24], из которых следует, что члены $\delta\alpha$, $\delta\beta$ и $d\lambda$ компенсируют друг друга в вариации $\log P$, так как

$$g_i \frac{e^{-\alpha - \beta \frac{\partial U}{\partial n_i}}}{1 - e^{-\alpha - \beta \frac{\partial U}{\partial n_i}}} = g_i \frac{1}{e^{\alpha + \beta \frac{\partial U}{\partial n_i}} - 1} = n_i,$$

следовательно, остается:

$$\delta \log P = \beta \sum_i \frac{\partial U}{\partial n_i} \delta n_i = \beta \Delta Q. \qquad [V, 26]$$

Мы находим, что при $\beta = \frac{1}{kT}$ формула для энтропии имеет вид:

$$\delta S = k \delta \log P.$$

Это выражение соответствует на этот раз третьему определению § 45, так как P — число состояний, соответствующих наиболее вероятному распределению энергии U.

Чтобы дополнить эти результаты, вычислим полностью величину энтропии; нам нужно найти последний член выражения [25]

$$- \sum_{i,x,y,z} g_i \log \left(1 - e^{-\alpha - \beta \frac{\partial U}{\partial n_i}} \right) =$$

$$= - \frac{4\pi}{h^3} \int_v dx\, dy\, dz \int_0^\infty p^2 dp \log \left[1 - e^{-\alpha - \beta \frac{dU_p}{\partial n_i} - \beta \frac{p}{2m}} \right].$$

Воспользуемся нашим способом суммирования по слою p_i и введем величину g_i:

$$g_i = \frac{4\pi}{h^3} dx\, dy\, dz\, p^2 dp.$$

Преобразуем предыдущее, интегрируя по частям:

$$\frac{4\pi}{h^3}\int_v dx\,dy\,dz\int_0^\infty \frac{p^3}{3}\,\beta\,\frac{p}{m}\,\frac{dp}{e^{\alpha+\beta\frac{\partial U_p}{\partial n}+\beta\frac{p^2}{2m}}-1}.$$

Обратимся к выражению [24]; мы увидим, что этот интеграл имеет вид

$$\frac{\beta}{3}\sum_{i,x,y,z} n_i\frac{p^2}{m}=2\,\frac{\beta}{3}\,U_{\text{кин}}.$$

Внесем эту величину в выражение [25] и мы получим:

$$\log P=\alpha N+\frac{5}{3}\,\beta U_{\text{кин}}+\beta\sum_{i,x,y,z} n_i\frac{\partial U_p}{\partial n_i}. \qquad [V, 27]$$

Величина α будет определена довольно сложным условием:

$$N=\sum_{i,x,y,z} n_i(x,y,z)=\frac{4\pi}{h^3}\int_v dx\,dy\,dz\int_0^\infty \frac{p^2dp}{e^{\alpha\pm\beta\frac{\partial U_p}{\partial n_i}+\beta\frac{p^2}{m}}-1}.$$

Рассмотрим простой случай, когда потенциальная энергия не зависит от координат x, y, z, а *является только функцией числа частиц* N. Мы тогда получим:

$$S=kN\alpha+\frac{5}{3}\,\frac{U_{\text{кин}}}{T}+\frac{1}{T}\,N\frac{\partial U_{\text{пот}}}{\partial N} \qquad [V, 27']$$

так как

$$\beta=\frac{1}{kT}.$$

Эта формула совпадает с той, которую нам дают классические методы в предыдущем параграфе (уравнения [34] или [37]) для случая, когда потенциальная энергия была равна нулю. Статистика Ферми дает такой же результат. Положим

$$\alpha=\alpha'-\frac{1}{kT}\,\frac{\partial U_{\text{пот}}}{\partial N}, \qquad [V, 28]$$

и мы получим для определения α' условие:

$$\left.\begin{aligned} N=\sum n_i=\sum\frac{g_i}{e^{\alpha'+\beta E_i}-1}=\frac{4\pi V}{h^3}\int_0^\infty\frac{p^2dp}{e^{\alpha'+\frac{p^2}{2mkT}}-1}= \\ =\frac{V}{h^3}(2\pi mkT)^{3/2}F_1(\alpha'). \end{aligned}\right\} \qquad [V, 29]$$

где:

$$F_{\mathrm{I}}(\alpha')=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\infty}\frac{z^{1/2}dz}{e^{\alpha'+z}-1}\simeq e^{-\alpha'}+\frac{e^{-2\alpha'}}{2^{3/2}}+\frac{e^{-3\alpha'}}{3^{3/2}}+\ldots \qquad [V, 29']$$

при $(\alpha')\gg 1.$

Разложение в ряд возможно, когда $\alpha'>1$, т. е. когда вырождение очень мало. В дальнейшем мы встретимся с другими приближенными формулами. Во всяком случае, мы можем написать:

$$\alpha'=f\left(T,\frac{N}{V}\right).$$

Подобный же результат получается в статистике Ферми, но функция $F(\alpha)$ приобретает вид:

$$F_{\mathrm{II}}(\alpha')=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\infty}\frac{z^{1/2}dz}{e^{\alpha'+z}+1}\simeq e^{-\alpha'}-\frac{e^{-2\alpha'}}{2^{3/2}}+\frac{e^{-3\alpha'}}{3^{3/2}}-\frac{e^{-4\alpha'}}{4^{3/2}}\ldots \qquad [V, 29'']$$

Полная кинетическая энергия системы $U_{\text{кин}}$ получается из аналогичных формул[1]:

$$U_{\text{кин}}=\sum n_i E_i=\frac{3}{2}VkT\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}H(\alpha')=\frac{3}{2}NkT\frac{H(\alpha')}{F(\alpha')}, \qquad [V, 30]$$

где

$$H(\alpha')=\frac{4}{3\sqrt{\pi}}\int_0^{\infty}\frac{z^{3/2}dz}{e^{\alpha'+z}\pm 1}\simeq e^{-\alpha'}\pm\frac{e^{-2\alpha'}}{2^{5/2}}+\frac{e^{-3\alpha'}}{3^{5/2}}\pm\ldots,$$

здесь принято, что $\alpha'\gg 1$: знак минус соответствует статистике Бозе-Эйнштейна, а знак плюс—статистике Ферми.

Эти формулы вместе с формулой

$$S=Nk\alpha'+\frac{5}{3}\cdot\frac{U_{\text{кин}}}{T} \qquad [V, 27']$$

позволяют нам вычислить различные термодинамические потенциалы[2]

$$\left.\begin{aligned}\Psi&=U-TS=-NkT\alpha'-\frac{2}{3}U_{\text{кин}}+U_{\text{пот}};\\ \Phi&=U-TS+pV=-NkT\alpha'+U_{\text{пот}}-V\frac{\partial U_{\text{пот}}}{\partial V};\end{aligned}\right\} \qquad [V, 31]$$

[1] Функция $H(\alpha)$ в литературе часто обозначается через $G(\alpha)$. Мы предпочитаем обозначение H, чтобы в дальнейшем не происходило смешения с фактором $G(=2)$, встречающимся в теории электронов.

[2] Давление и импульс обозначается одной буквой p.

В потенциале Φ мы должны подставить для p выражение:

$$p=-\left(\frac{\partial\Psi}{\partial V}\right)=NkT\frac{\partial\alpha'}{\partial V}+\frac{2}{3}\frac{\partial U_{\text{кин}}}{\partial V}-\frac{\partial U_{\text{пот}}}{\partial V}.$$

Но, на основании [30]:

$$\frac{\partial U_{\text{кин}}}{\partial V}=\frac{U_{\text{кин}}}{V}+U_{\text{кин}}\frac{1}{H}\cdot\frac{\partial H}{\partial\alpha'}\cdot\frac{\partial\alpha'}{\partial V}=\frac{U_{\text{кин}}}{V}-\frac{3}{2}NkT\frac{\partial\alpha'}{\partial V},$$

так как $\frac{\partial H}{\partial\alpha'}=-Fu$, следовательно:

$$pV=\frac{2}{3}U_{\text{кин}}-V\frac{\partial U_{\text{пот}}}{\partial V}. \qquad [V, 31']$$

Эти различные формулы являются простым обобщением выражений, полученных для идеального газа в § 56 и 57. Мы можем также снова вывести *химические потенциалы*, значение которых было там указано при постоянном объеме:

$$\left.\begin{aligned}&\mu=\frac{\partial\Psi}{\partial N}=-kT\alpha'-\frac{\partial\alpha'}{\partial N}\left(NkT+\frac{2}{3}\frac{\partial U_{\text{кин}}}{\partial\alpha'}\right)+\frac{\partial U_{\text{пот}}}{\partial N};\\ &\text{при постоянном давлении}\\ &\eta=\frac{\partial\Phi}{\partial N}=-kT\alpha'-NkT\frac{\partial\alpha'}{\partial N}+\frac{\partial}{\partial N}\left(U_{\text{пот}}-V\frac{\partial U_{\text{пот}}}{\partial V}\right).\end{aligned}\right\} \qquad [V, 32]$$

Надо помнить, что в выражениях для Φ и η величину α' надо рассматривать как функцию p, T и N. Поэтому, чтобы исключить V, надо воспользоваться уравнениями [29] и [31].

Первый из этих химических потенциалов μ можно представить в очень простом виде. В самом деле, найдем производную

$$\frac{\partial U_{\text{кин}}}{\partial\alpha'}=U_{\text{кин}}\frac{1}{H}\frac{\partial H}{\partial\alpha'}=-\frac{F}{H}U_{\text{кин}}=-\frac{3}{2}NkT;$$

и мы получим:

$$\mu=-kT\alpha'+\frac{\partial U_{\text{пот}}}{\partial N}=\varphi+\frac{\partial U_{\text{пот}}}{\partial N}, \qquad [V, 32']$$

где

$$\varphi=-kT\alpha',$$

так что

$$\Phi=N\varphi+U_{\text{пот}}-V\frac{\partial U_{\text{пот}}}{\partial V}.$$

Когда *потенциальная энергия отсутствует*, $\varphi=\frac{\Phi}{N}$ и представляет для сильно вырожденных газов очень простое выражение.

При этом выведенные величины будут:

$$\Psi = NF_0\left(\frac{N}{V},\ T\right);\ U_{\text{кин}} = Nf_0\left(\frac{N}{V},\ T\right);\ \tau = p_0\left(\frac{N}{V},\ T\right), \qquad [V, 33]$$

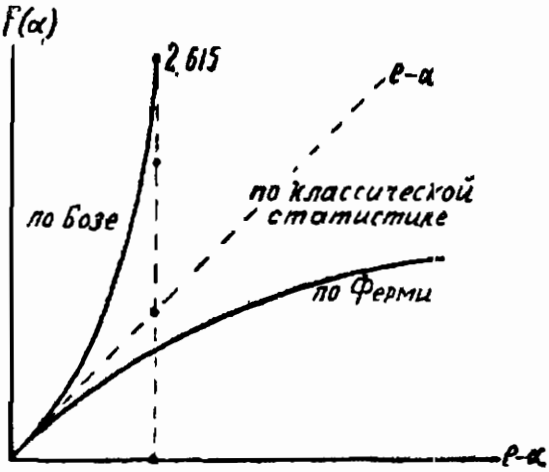
так как τ' — функция только T и $\frac{N}{V}$.

62. Обсуждение результатов; условия вырождения

Мы дали для функции $F(\alpha)$ и $H(\alpha)$ приближенные разложения, пригодные только в нормальных условиях (когда α очень велико). Как будут влиять отклонения от свойств идеального газа? Если мы ограничимся двумя первыми членами разложения для $F(\alpha)$ и $H(\alpha)$, то на основании [29], [30] и [31]:

$$pV = RT\left(1 \pm \frac{e^{-\alpha}}{2^{5/2}}\right) = RT\left(1 \pm \frac{1}{16}\frac{Nh^3}{V(\pi mkT)^{3/2}}\right), \qquad [V, 34]$$

где знак минус соответствует статистике Бозе-Эйнштейна, а знак плюс — статистике Ферми. Первая теория дает, следовательно, большую сжимаемость, чем для идеального газа, а вторая — меньшую.



Фиг. 17.

Мы можем развить теорию дальше и рассмотреть, что произойдет вблизи абсолютного нуля и при очень больших концентрациях, т. е. в условиях, при которых *вырождение газа* становится заметным.

С точки зрения Бозе-Эйнштейна α не может быть меньше нуля, так как иначе знаменатель $e^{\alpha+\beta E}-1$ обращается в нуль. Разложение [29′] и [30] применимы до этого предела и стремятся к значениям 2,615 для F и 1,34 для H. Отношение H/F будет приближаться, таким образом, к 0,5, что дает значительное отклонение по сравнению с идеальным газом.

Так как функция F стремится к некоторому предельному значению ($F=2{,}615$), то можно сделать вывод, что при низких температурах число молекул, которое можно поместить в некотором объеме V, ограничено значением.

$$N_m=\frac{V}{h^3}\,(2\pi mkT)^{3/2}\cdot 2{,}615.$$

И если сделать попытку поместить в этом объеме большее число молекул, то их надо разместить в ячейке $E_0=0$ (покоящиеся молекулы); они должны образовать тогда подобие жидкой фазы и отделиться от газообразного остатка.

Уленбек[1] показал несостоятельность этого положения, которое было высказано Эйнштейном[2]. В формуле [29] сумма:

$$\sum_i n_i=\sum_i \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta E_i}-1}$$

была заменена интегралом, при чем для g_i было использовано выражение [IV, 28'] или [V, 6], т. е. было сделано приближение, которое допустимо лишь при достаточно большом числе ячеек g. Этот метод оправдывается в случаях, когда интегрируемая функция

$$\frac{1}{e^{\alpha+\beta E_i}-1}$$

изменяется медленно. Для $\alpha=0$ эта функция, однако, при $E_i=0$ обращается в бесконечность.

Таким образом, мы не имеем права при рассмотрении ячеек с очень малой энергией (E_i близко к нулю) заменять сумму интегралами. Соотношение

$$N=\frac{V}{h^3}\,(2\pi mkT)^{3/2}F(\alpha)$$

в этой области уже не имеет места. Потому число N может возрастать неограниченно, так как разрешенные значения n_i отдельных ячеек с малой энергией возрастают беспредельно. Таким образом, нет оснований ожидать разделения на две фазы.

Метод Ферми, постулирующий „непроницаемость“ атомов в фазовом пространстве, дает более слабую сжимаемость, чем классическая теория идеального газа; α может здесь неограниченно уменьшаться и принимать большие по абсолютной величине отрицательные значения. Мы получим, таким образом[3]:

---

[1] *Uhlenbeck G. E.*, „Over statistische Methoden in die Theorie der Quanta“, Verl. M. Nijot, den Haag. 1927.

[2] *Einstein A.*, Ber. Anad. Berlin, 1925, 3.

[3] Вычисления—см. приложение 2 § 104.

$$F_{\text{II}}(\alpha)=\frac{4}{3\sqrt{\pi}}(-\alpha)^{3/2}\left[1+\frac{\pi^2}{8\alpha^2}+\dots\right]; \qquad [\text{V, 35}]$$

$$H_{\text{II}}(\alpha)=\frac{8}{15\sqrt{\pi}}(-\alpha)^{5/2}\left[1+\frac{5\pi^2}{8\alpha^2}+\dots\right]. \qquad [\text{V, 36}]$$

Приближенно решая [35] и принимая во внимание [30], находим:

$$-\alpha=\frac{h^2}{2mkT}\left(\frac{3N}{4\pi V}\right)^{2/3}\left[1-\frac{(2\pi mkT)^2}{12h^4}\left(\frac{3N}{4\pi V}\right)^{-4/3}+\dots\right] \qquad [\text{V, 37}]$$

и

$$U=\frac{3}{2}VkT\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}H(\alpha)=U_0+\frac{1}{2}\gamma VT^2, \qquad [\text{V, 38}]$$

где

$$U_0=\frac{3Nh^2}{10m}\left(\frac{3N}{4\pi V}\right)^{2/3}; \quad \gamma=\frac{4\pi^3mk^2}{3h^3}\left(\frac{3N}{4\pi V}\right)^{1/3}.$$

Следовательно, существует кинетическая энергия и при абсолютном нуле. Это легко объяснимо, так как среди ячеек h^3 фазового пространства только одна отвечает нулевой энергии. Каждая ячейка может содержать только по одной частице и поэтому остальные частицы собираются в ячейки с минимальными энергиями возле ячейки нулевой энергии. Допустим, что наши N частиц заключены таким образом внутри сферы радиуса p_0 в пространстве импульсов. Объем этой сферы равен $\frac{Nh^3}{V}$:

$$\frac{4}{3}\pi p_0^3=\frac{N}{V}h^3; \quad p=\left(\frac{3N}{4\pi V}\right)^{1/3}h.$$

Соответствующая энергия U_0 легко может быть вычислена:

$$U_0=\int_S^{p_0}\frac{p^2}{2m}\frac{4\pi V}{h^3}p^2\,dp=N\cdot\frac{3}{10}\cdot\left(\frac{3N}{4\pi V}\right)^{1/3}\frac{h^2}{m}, \qquad [\text{V, 39}]$$

так как между p и $p+dp$ находится $\frac{4\pi V}{h^3}p^2dp$ ячеек с энергией $\frac{p^2}{2m}$.

Это очень простое рассуждение показывает, каким образом статистика Ферми приводит к энергии абсолютного нуля.

Такое элементарное вычисление показывает нам, между прочим, что существует только один способ распределения атомов при абсолютном нуле. В этом случае число комплексий p равно единице и ее логарифм будет нуль. Таким образом:

$$S_0=0,$$

$$\Psi_0=U_0-TS_0=U_0$$

$$\Phi_0=U_0-TS_0+pv=-NkT\varkappa=\frac{Nh^2}{2m}\left(\frac{15mp}{4\pi h^2}\right)^{2/3} \qquad [\text{V, 40}]$$

на основании общих формул (31).

Как уже было замечено по поводу формулы [32] α в выражении для Φ надо рассматривать как функцию p, T и N. Из [31] и [38] получим при $T=0$

$$p=\frac{2}{3}\frac{U_0}{V}=\frac{4\pi h^2}{15m}\left(\frac{3N}{4\pi V}\right)^{5/3}$$

$$-\alpha=\frac{h^2}{2mkT}\left(\frac{3N}{4\pi V}\right)^{2/3}=\frac{h^2}{2mkT}\left(\frac{15mp}{4\pi h^2}\right)^{2/5}.$$

С другой стороны мы можем отметить следующее простое выражение

$$U_0=\frac{3}{5}\Phi_0.$$

Как показано в § 57 химические потенциалы являются производными термодинамических потенциалов Ψ и Φ по N; простые вычисления показывают, что химический потенциал при постоянном объеме составляет:

$$\mu_0=\frac{\partial\Psi_0}{\partial N}=\frac{\Phi_0}{N}; \qquad [V, 40']$$

химический потенциал при постоянном давлении:

$$\nu_0=\frac{\partial\Phi_0}{\partial N}=\frac{\Phi_0}{N}. \qquad [V, 40'']$$

Эти формулы будут иметь важное значение в применении к электронам в металле. Выражение [40'] есть частный случай [32'].

Для реальных газов отклонения, предусмотренные двумя новыми статистиками, очень трудно наблюдать. Вырождение становится заметным только при очень низких температурах и при огромных давлениях, но даже при этих условиях вырождение было-бы перекрыто действием сил сцепления. Отклонения от состояния идеального газа, соответствующие формуле Ван-дер-Ваальса, во много раз превышают отклонения, вытекающие из статистик Бозе или Ферми.

63. Проверка на законах упругости насыщенных паров

Есть, однако, один способ проверить основные положения квантовой статистики. Впервые на нее указал Штерн. Используя принцип Нернста, можно проверить справедливость выражений [31] и [33] для потенциала Ψ. В этом вопросе все три статистики (при обычных давлениях и температурах) совпадают и практически оказываются неразличимыми. Существенными предпосыл-

ками наших выводов, которые должны быть либо подтверждены этим испытанием, либо отброшены, являются следующие:

1) во всех наших вычислениях мы принимали, что энтропия (согласно § 45) определена с точностью до *аддитивной постоянной*;

2) число комплексий было определено нами с помощью *квантовых положений*, которые обусловили величину ячеек в фазовом пространстве (h^3).

Это два основных пункта, на которое опирается вычисление Штерна.

Рассмотрим одноатомный газ, находящийся в соприкосновении с своей конденсированной фазой (жидкой или твердой) в объеме V; условие равновесия дается равенством химических потенциалов газа и конденсата (при постоянном объеме) (§ 58).

$$\mu_{\text{газ}} = \mu_{\text{конд}}. \qquad [V, 41]$$

Мы полностью вычислили потенциал газа. Теперь следует определить его для конденсированной фазы. Термодинамический потенциал конденсированой фазы будет попросту пропорционален числу атомов N. Мы сможем тогда для $\mu_{\text{конд}}$ написать $\frac{\Psi}{N}$, т. е. термодинамический потенциал, отнесенный к грамм-молекуле. Обозначим скрытую теплоту испарения при абсолютном нуле через λ_0. Внутренняя энергия твердого тела при нуле будет, следовательно, равна $-\lambda_0$. Пусть $c(T)$ — теплоемкость при температуре T. Внутренняя энергия U равна:

$$U = -\lambda_0 + \int c\,dT = -\lambda_0 + E(T). \qquad [V, 42]$$

Для энтропии мы допустим, вместе с Нернстом, что для твердых тел она равна нулю при абсолютном нуле. Стало быть:

$$S = \int c\frac{dT}{T} = \int \frac{dE}{T}, \qquad [V, 43]$$

откуда, применяя интегрирование по частям:

$$\Psi_{\text{конд}} = U - TS = -\lambda_0 + E - T\int_0^T \frac{dE}{T} = -\lambda_0 - T\int_0^T \frac{E\,dT}{T^2}. \qquad [V, 44]$$

Если все эти величины отнести к грамм-молекуле, то уравнение (44) дает химический потенциал $\mu_{\text{конд}}$.

Возвратимся к потенциалу газа (уравнения [32] и [33]):

$$\mu_{\text{газ}} = -RTa = -RT\log\frac{V}{N^4h^3}(2\pi MRT)^{3/2} =$$

$$= RT\left[-\log p - \frac{3}{2}\log T - \frac{3}{2}\log M + \log\frac{N^4h^3}{(2\pi R)^{3/2}}\right].$$

Если теперь воспользоваться соотношением между V, p и T, которое действительно для идеального газа, то можно исключить V и в результате получается:

$$\mu_{\text{газ}} = RT\left[\log p - \frac{5}{2}\log T - \frac{3}{2}\log M + \log\frac{N^4 h^3}{(2\pi)^{3/2}R^{5/2}}\right]. \quad [V, 45]$$

Последний член этого уравнения является универсальной постоянной C и ее значение легко вычисляется. C приблизительно равно 10,17. Сравнив [44] и [45] мы получим:

$$\log p = \frac{5}{2}\log T + \frac{3}{2}\log M - \frac{\lambda_0}{RT} - \frac{1}{R}\int_0^T \frac{E\,dT}{T^2} + C. \quad [V, 46]$$

Это уравнение дает нам изменение давления насыщенного пара в функции температуры. В него не входит никаких произвольных постоянных и вычисления можно довести до конца. Давления обычно измеряются в атмосферах и, кроме того, в формуле [46] удобно употреблять обычный логарифм; постоянная C получает при этом значение $-1{,}59$.

$$\log_{10} p_{\text{атм}} = \frac{5}{2}\log_{10} T + \frac{3}{2}\log_{10} M + \\ + \frac{1}{2{,}3026}\left(-\frac{\lambda_0}{T} + \int_0^T \frac{E\,dT}{T^2}\right) - 1{,}59. \quad [V, 47]$$

Вычисление на основании экспериментальных данных значения „C" очень близки к теоретическим значениям. Для ртути и аргона, которые являются одноатомными газами, находим. $C = -1{,}62\,(\pm 0{,}03)$ и $C = -1{,}65\,(\pm 0{,}06)$. Для водорода, который неодноатомен, получается $C = -1{,}69$ $(\pm 0{,}15)$. Совпадение, следовательно, очень хорошее и прекрасно подтверждает нашу теорию. Это, в частности, подчеркивает важную роль, которую играет постоянная Планка h во всей статистике.

Выведенные формулы допускают и другие применения, как, например, вычисление химических постоянных Нернста. В сосуде данного объема находится ряд атомов, способных образовывать различные молекулы. Пусть E_k — внутренняя энергия образования одной молекулы типа k. Свободная энергия или термодинамический потенциал Ψ_k, соответствующий образованию этих молекул, будет равен согласно [31]:

$$\Psi_k = N_k\left(-kTa_k + E_k\right) - \frac{2}{3}U_k = \\ = N_k\left\{kT\left[-1 - \log\frac{V}{N_k h^3}(2\pi m_k kT)^{3/2}\right] + E_k\right\}, \quad [V, 48]$$

где N_k есть число молекул вида k. Предполагая, что эти молекулы образуют идеальный газ, мы можем употребить для a_k выражение [9] и заменить $\frac{2}{3}U_k$ через N_kkT.

Для молекул всех типов, которые могут образоваться в нашем сосуде, свободная энергия равна сумме свободных энергий отдельных типов. Таким путем можно получить условия химического равновесия, однако это вычисление не принимает во внимание того, что молекулы могут иметь вращательную энергию. До сих пор попросту употреблялись формулы, которые были введены для одноатомного газа. Для химического же равновесия между многоатомными молекулами надо ввести определенный ряд дополнительных условий, которые очень ясно рассмотрены в работе Эренфеста и Ткал.

64. Атомы, которые могут находиться в состояниях с различной внутренней энергией

В наших рассуждениях мы совершенно не принимали во внимание, что атом может обладать целым рядом различных значений внутренней энергии и учитывали только его кинетическую энергию. Этот пробел легко восполнить. Пусть возможно m различных значений внутренней энергии атома

$$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \ldots, \varepsilon_m, \ldots$$

и пусть числа комплексий, им соответствующие

$$\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \ldots, \gamma_m, \ldots$$

Полная энергия атома в m-ом состоянии с кинетической энергией E_i будет равна:

$$E_{im} = \varepsilon_m + E_i. \qquad [V, 49]$$

Каждому уровню энергии E_{im} соответствуют g_i ячеек и γ_m внутренних комплексий, а поэтому число всех возможностей равно $\gamma_m g_i$. Допустим, что при определенном распределении мы имеем n_{im} атомов, принадлежащих уровню E_{im}. Вычисление аналогично проведенному в § 60.

Пусть N — полное число атомов и U — полная энергия:

$$N = \sum_{i,\,m} n_{i,\,m}, \qquad U = \sum_{i,\,m} n_{i,\,m}(E_i + \varepsilon_m). \qquad [V, 50]$$

Число распределений n_{im} атомов между $\gamma_m g_i$ ячейками уровня (i, m) по статистике Ферми составляет:

$$\frac{(\gamma_m g_i)!}{n_{im}!\,(\gamma_m g_i - n_{im})!},$$

а число комплексий, соответствующих определенному распределению, т. е. определенной системе значений n_{im}, равно:

$$P = \prod_{i,\,m} \frac{(\gamma_m g_i)!}{n_{im}!\,(\gamma_m g_i - n_{im})!}. \qquad [V, 51]$$

Такова формула, заменяющая нам [20]. Логарифмируя и пользуясь формулой Стирлинга, получаем:

$$\log P = \sum_{i,\,m} \gamma_m g_i \log \gamma_m g_i - \\ - \sum_{i,\,m} [n_{im} \log n_{im} + (\gamma_m g_i - n_{im}) \log (\gamma_m g_i - n_{im})].$$

Будем искать наиболее вероятное распределение, соответствующее максимуму $\log P$ (учитывая условие [50]). Напишем условие максимума

$$0 = \delta \log P - \alpha \delta N - \beta \delta U = \\ = \sum_{i,\,m} \delta n_{im} \left[\log \frac{\gamma_m g_i - n_{im}}{n_{im}} - \alpha - \beta (E_i + \varepsilon_m) \right], \qquad [V, 52]$$

из него получаем

$$n_{im} = \frac{\gamma_m g_i}{e^{\alpha + \beta (E_i + \varepsilon_m)} + 1}.$$

Полученная формула заменяет теперь выражение [22] в § 60.

Эти результаты можно сформулировать так: для каждого состояния атома с внутренней энергией ε_m получается особое распределение атомов по различным значениям кинетической энергии, которое удовлетворяет уравнению вырожденного газа с коэфициентом

$$\alpha_m = \alpha + \frac{\varepsilon_m}{kT}; \qquad [V, 52']$$

при этом γ_m различных состояний атома, имеющих одну и ту же энергию ε_m, налагаются, не возмущая друг друга.

Аналогичные формулы получаются в статистике Бозе-Эйнштейна[1]. Энтропию S_m, относящуюся к атомам с внутренней энергией ε_m, определяем следующим выражением, которое является обобщением уравнения [27']

$$S_m = \frac{5}{3} \cdot \frac{U_{m,\,\text{кин}}}{T} + N_m k \alpha_m = \frac{5}{3} \cdot \frac{U_{m,\,\text{кин}}}{T} + \frac{N_m \varepsilon_m}{T} + N_m k \alpha, \qquad [V, 53]$$

поэтому полная энтропия газа будет:

$$S = \sum_m S_m = \frac{5}{3} \cdot \frac{U_{\text{кин}}}{T} + \frac{E_{\text{внутр}}}{T} + N k \alpha. \qquad [V, 54]$$

---

[1] *Lewis, G. H. u Meyer, I. E.*, — Proc. Nat. Acad. Sci, U.S.A., т. 15, стр. 208 (1929).

Величина α определяется при этом из условия:

$$N = \sum_{lm} n_{lm} = \frac{4\pi V}{h^3} \sum_m \gamma_m \int \frac{p^2\, dp}{e^{\alpha + \frac{\varepsilon_m}{kT} + \frac{p^2}{2mkT}} + 1}. \qquad [V, 55]$$

Эти результаты совершенно аналогичны тем, которые мы получили в § 62 — в общем случае существования потенциальной энергии отличной от нуля. Возьмем, например, формулу [27] и предположим, что потенциальная энергия есть линейная функция числа частиц (что соответствует сделанной здесь гипотезе); мы получим:

$$U_p = \sum n_i U_{p,i},$$

$$S = \frac{5}{3} \cdot \frac{U_{\text{кин}}}{T} + \frac{U_{\text{пот}}}{T} + Nk\alpha,$$

формулу вполне аналогичную [54]. Точно так же формулы [52] и [28] эквивалентны. Эти два примера показывают, каким образом можно легко обобщить полученные результаты для более сложных задач.

Из примера, который мы здесь разбирали, легко удостовериться, что мы имеем полное число:

$$n_m = \gamma_m F_{\text{П}}(a_m)$$

атомов в состоянии с внутренней энергии ε_m, при чем $F_{\text{П}}$ есть функция, которая определяется из [29″]; принимая во внимание значение, найденное для a_m, получаем отсюда

$$\frac{n_m}{n_{m'}} = \frac{\gamma_m}{\gamma_{m'}} \cdot \frac{F_{\text{П}}\left(\alpha + \frac{\varepsilon_m}{kT}\right)}{F_{\text{П}}\left(\alpha + \frac{\varepsilon_{m'}}{kT}\right)},$$

вместо отношения

$$\frac{n_m}{n_{m'}} = \frac{\gamma_m}{\gamma_{m'}} e^{\frac{\varepsilon_{m'} - \varepsilon_m}{kT}},$$

которое дает классическая теория (§ 52). Постулат независимости, необходимый для доказательства этого в классической теории, здесь более не применяется.

65. Атомы с моментом количества движения. Строгое применение принципа Паули

Как мы указали, статистика Ферми основывается на принципе Паули, но не является непосредственным следствием, на него вытекающим. Что же, в самом деле, говорит Паули? На

основании изучения спектров, он констатирует, что в системе электронов, окружающих атомное ядро, никогда не бывает двух электронов с одинаковыми квантовыми числами. Чтобы применить этот принцип, каждому электрону нужно приписать четыре квантовых числа, из которых три определяют траекторию, тогда как четвертое относится к собственному вращению электрона (электронный спин). Если верить Паули, никогда не существует двух эквивалентных электронов; отсюда и возникло название „правила эквивалентности", часто даваемое этому принципу[1].

В своей статистике Ферми применяет аналогичное правило, так как он допускает, что никогда два атома не находятся в одной ячейке, т. е. не имеют одинаковых значений трех квантовых чисел, определяющих прямолинейное движение. Тем не менее, нельзя просто применять принципа Паули для трех квантовых чисел, в то время как он доказан для четырех. Поэтому Паули вновь предпринял статистическое изучение частиц (атомов или электронов), имеющих момент вращения вокруг своей оси.

Чтобы различать пространственные ориентации таких частиц, мы принимаем, что преимущественное направление в пространстве определяется слабым магнитным полем H. Пусть j — полное число вращательных квантов атома, т. е. внутреннее квантовое число, измеряющее полный момент количества движения атома, и m — квантовое число вращения вокруг направления поля H (магнитное квантовое число). Мы представим себе атом как волчок, вращающийся вокруг оси, составляющей угол Θ с $H\left(\cos\Theta = \frac{m}{j}\right)$, и эта мгновенная ось вращения будет иметь прецессионное движение вокруг H; на основании обычных квантовых правил числа m и j должны быть целыми, но известно, что опыт часто приводит к половинным числам[2]; m может принимать все значения $-j$, $(-j+1), \ldots, (j-1)$, j, что дает число ориентаций равное

$$G = 2j+1.$$

Предположим, что внешнее магнитное поле достаточно сильно, тогда атом обладает дополнительной магнитной энергией

$$\varepsilon_m = -m\mu_a H,$$

---

[1] Характерным примером может служить гелий. В нормальном состоянии оба электрона находятся на эквивалентных орбитах, их три орбитальных квантовых числа равны и, следовательно, необходимо, чтобы их спины были противоположны. Оба электрона будут иметь собственные магнитные моменты, направленные в противоположные стороны, что позволяет полному магнитному моменту быть равным нулю, следовательно, гелий немагнитен, что и соответствует действительности.

[2] „Обычными" автор называет правила теории Бора. Новая же квантовая механика приводит в известных случаях к половинным значениям для квантовых чисел момента количества движения (см., напр., *Дирак*, глава VIII). (*Прим. переводчика*).

где μ_a есть магнитный момент атома. Эта энергия, со статистической точки зрения, будет играть ту же роль, что и энергия, рассмотренная в предыдущем параграфе и к ней будут применимы те же формулы.

Посмотрим теперь, что происходит, когда внешнее магнитное поле H стремится к нулю. В последнем случае энергии E_m равна нулю независимо от значения m. В уравнении [52] G величин n_{im}, имеющих один и тот же индекс i и отличающихся только значениями m, становятся равными между собою. Итак:

$$n_i = \sum_m n_{im} = \frac{Gg_i}{e^{\alpha+\beta E_i}+1}. \qquad [V, 56]$$

Все происходит так, как если бы мы имели Gg_i ячеек для каждого уровня энергии E_i вместо g_i ячеек (§ 60). Легко заметить изменение, которое будет этим внесено в формулу Ферми. Уравнение [29] примет вид:

$$N = G\frac{V}{h^3}(2\pi mkT)^{3/2} F_{\text{II}}(\alpha), \qquad [V, 57]$$

так что там, где мы имели для α выражение $f(T, N/V)$, мы должны теперь взять:

$$\alpha = f\left(T, \frac{N}{GV}\right). \qquad [V, 58]$$

Полная энергия U вместо [30] будет теперь:

$$U = \sum n_i E_i = G\frac{3}{2} VkT \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} H_{\text{II}}(\alpha) = \frac{3}{2} NkT \frac{H_{\text{II}}(\alpha)}{F_{\text{II}}(\alpha)}. \qquad [V, 59]$$

Для энтропии остается в силе формула [27]. Формулы [31] и [32] остаются действительными, достаточно только заменить в них α ее новым выражением из формулы [58]. Мы можем резюмировать эти результаты, сказав, что формулы [33] будут заменены следующими:[1]

$$\Psi = NF_0\left(\frac{N}{GV}, T\right); \quad U = Nf_0\left(\frac{N}{GV}, T\right); \quad p = Gp_0\left(\frac{N}{GV}, T\right). \qquad [V, 60]$$

Наш газ ведет себя, следовательно, как смесь равных объемов G различных и статистически независимых газов с равными молекулярными весами, но без собственных моментов.

---

[1] Эти формулы были даны *Паули* [Zts. f. Phys., 41 (1927), стр. 97] в несколько неточном виде, именно выражения для Ψ и U умножены еще на G.

Этот результат был почти очевиден. Из него следует, что для газа, составленного из атомов, имеющих момент вращения, вырождение в G раз труднее наблюдать, чем для газа без момента вращения. При одной и той же температуре T отклонение в сжимаемости по отношению к идеальному газу появится только для концентраций в G раз больших.

Мы не знаем еще, надо ли при применении этого принципа к газам принимать во внимание только моменты количества движения электронных слоев или нужно ввести в рассмотрение и момент ядра.

66. Магнетизм одноатомного вырожденного газа. Применение к свободным электронам в металлах

Вернемся к случаю, когда газ находится в магнитном поле H и посмотрим, каково будет его намагничивание. На основании изучения спектров и эффекта Зеемана мы знаем, что энергия ε_m атома в магнитном поле H равна:

$$\varepsilon_m = -mg\mu_0 H, \qquad [V, 61]$$

где g есть фактор Ланде[1] и μ_0 — магнетон Бора. Просуммировав по всем значениям m от $+j$ до $-j$, получаем:

$$\sum_{-j}^{+j}\varepsilon_m = 0 \quad \text{и} \quad \sum_{-j}^{+j}(\varepsilon_m)^2 = g^2\mu_0^2H^2\sum_{-j}^{+j}(m^2) = \frac{1}{3}G\mu^2H^2, \qquad [V, 62]$$

где G, как и в предыдущем параграфе, равно $2j+1$ и μ выражает „эффективный магнитный момент".

$$\mu = \sqrt{j(j+1)}\,g\mu_0. \qquad [V, 63]$$

Легко проверить, что эти формулы применимы так же хорошо и к этому случаю, когда j не целое $\left(\text{вида } \frac{2k+1}{2}\right)$, как и к случаю, когда j целое.

Вычислим полное число N_m атомов, трансляционная энергия которых произвольна, но которые имеют одну и ту же ориентацию m; оно дается следующей формулой:

$$\left.\begin{aligned} N_m\sum_i n_{im} &= \frac{4\pi V}{h^3}\int_0^\infty \frac{p^2\,dp}{e^{\alpha+\frac{\varepsilon_m}{kT}+\frac{p^2}{2mkT}}+1} = \\ &= \frac{V}{h^3}(2\pi mkT)^{3/2}F_{\text{II}}\left(\alpha+\frac{\varepsilon_m}{kT}\right). \end{aligned}\right\} \qquad [V, 64]$$

[1] Не следует смешивать фактор Ланде g с числом ячеек g_i уровней энергии трансляционного движения E_i.

Эта формула получается из (52) обычным способом, если заменить в ней число ячеек g_i его значением $\frac{V}{h^3}4\pi p^2 dp$. Последнее выражение получаем из сравнения с формулой [29], где изменен знак у знаменателя (+ вместо —), чтобы перейти к статистике Ферми (значение F_{II} дано уравнением [29″]).

Доля магнитной энергии газа, связанная с рассматриваемыми атомами, есть $N_m\varepsilon_m$. Общая энергия газа в магнитном поле MH определяется суммированием по всем значениям m:

$$MH=-\sum_{m=-j}^{m=+j}N_m\varepsilon_m=-\frac{V}{h^3}(2\pi mkT)^{3/2}\sum_{-j}^{+j}\varepsilon_m F_{II}\left(\alpha+\frac{\varepsilon_m}{kT}\right). \qquad [V, 65]$$

Что же касается величины α, то она всегда вычисляется на основании условия, что полное число атомов равно N:

$$N=\sum_{-j}^{+j}N_m=\frac{V}{h^3}(2\pi mkT)^{3/2}\sum_{-j}^{+j}F_{II}\left(\alpha+\frac{\varepsilon_m}{kT}\right); \qquad [V, 66]$$

для всех обычных магнитных полей ε_m/kT очень мало и F можно разложить в ряд Тейлора по ε_m, удовлетворившись двумя первыми членами. В этих условиях формула [66] приводит к тем же результатам, что и в отсутствии поля, так как члены соответствующие $\pm m$ уничтожаются; мы снова, таким образом, находим результат, к которому пришли в предыдущем параграфе:

$$N=G\frac{V}{h^3}(2\pi mkT)^{3/2}F_{II}(\alpha). \qquad [V, 57]$$

С тем же самым приближением формула (65) нам дает:

$$MH=-\frac{V}{h^3}(2\pi mkT)^{3/2}\frac{1}{kT}F'_{II}(\alpha)\sum_{-j}^{+j}m(\varepsilon_m)^2; \qquad [V, 65']$$

принимая во внимание соотношение [59] и [62] мы получаем для восприимчивости

$$\chi=\frac{M}{VH}=-G\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\cdot\frac{1}{3}\frac{\mu^2}{kT}F'_{II}(\alpha)=\frac{N\mu^2}{3VkT}\left[\frac{-F'_{II}(\alpha)}{F_{II}(\alpha)}\right]. \qquad [V, 67]$$

Мы видим, что для очень высоких температур $F_{II}(\alpha)$ приводится к $e^{-\alpha}$ уравнения [29], так что последний член в скобках равен единице. Мы, следовательно, находим закон типа закона Кюри.

Посмотрим теперь, что происходит в случае вырождения, т. е. при больших концентрациях и вблизи абсолютного нуля. Формула (35) нам дает:

$$-\frac{F'_{\text{п}}(\alpha)}{F_{\text{п}}(\alpha)}=\frac{3}{2}\frac{1}{(-\alpha)}=\left(\frac{4\pi GV}{3N}\right)^{2/3}\frac{3mkT}{h^2},$$

откуда получаем:

$$\chi_0=\frac{N\mu^2 m}{Vh^2}\left(\frac{4\pi GV}{3N}\right)^{1/3}. \qquad [V, 68]$$

Вводя величину E_0 энергии теплового движения атома при абсолютном нуле

$$E_0=\frac{U_0}{N}=\frac{3}{10}\left(\frac{3N}{4\pi GV}\right)^{2/3}\frac{h^2}{m},$$

получаем:

$$\chi_0=\frac{3N\mu^2}{10\,VE_0}. \qquad [V, 69]$$

Классические теории заставляют ожидать в этих условиях насыщения. Вместо этого статистика Паули дает нам еще *конечную магнитную восприимчивость и при абсолютном нуле.* Этот результат легко понять, так как при этих условиях все атомы помещаются в ячейках минимальной энергии по G штук на ячейку, что почти совершенно уничтожает результирующий магнитный момент.

Паули применяет эти результаты к случаю свободных электронов в металле. Весьма замечательно, что обычные металлы очень мало парамагнитны или даже диамагнитны. Допускают, что электроны имеют магнитный момент и это, казалось бы, должно привести к наличию сильного парамагнитизма у всех металлов. Решение этой задачи (по крайней мере приближенное) заключается в выше выведенных формулах. Можно считать, что свободные электроны образуют газ, к которому применима статистика Паули и получающийся отсюда парамагнетизм определяется формулами [67] или [69].

Рассмотрим, например, щелочные металлы. Они состоят из щелочных ионов и из свободных электронов в одинаковом количестве.

Ионы щелочных металлов имеют полную законченную внешнюю оболочку и их структура похожа на структуру благородных газов. Они, следовательно, не имеют никакого результирующего магнитного момента, и их восприимчивость будет диамагнитного типа. Что же касается свободных электронов, то они образуют газ чрезвычайно уплотненный, который, по Паули,

будет находиться в условиях почти полного вырождения. Их парамагнитизм будет, следовательно, выражаться в первом приближении формулой [69]. Мы полагаем в этой формуле [1]:

$$\mu = \sqrt{3}\,\mu_0 = \sqrt{3}\cdot 0{,}921\cdot 10^{-20}, \qquad [V, 70]$$

$$j = \frac{1}{2}, \quad g = 2, \text{ т. е. } G = 2.$$

Здесь $m = 9{,}02\cdot 10^{-28}$—покоящаяся масса электрона, а $\frac{N}{V}$ — числа электронов в см³, которое мы предполагаем равным числу атомов щелочного металла в 1 см³. Если измерять $n = \frac{N}{V}$ в см³, мы получим:

$$\chi_0 = n^{1/3}\cdot 2{,}209\cdot 10^{-14}.$$

Во всем ряду щелочных металлов от натрия до цезия, число $n^{1/3}$ изменяется от $3\cdot 10^7$ до $2\cdot 10^7$ см$^{-1}$, что дает:

	Na	K	Rb	Cs
$10^7\cdot\chi_0$ (вычисленное)	6,57	5,2	4,88	4,54

Следует полагать, что экспериментально мы найдем меньшие величины парамагнетизма, так как парамагнетизм электронов будет ослаблен диамагнетизмом ионов металла. Этот последний должен увеличиваться от натрия к цезию и диамагнитная поправка для цезия должна быть наибольшая.

Вот каковы экспериментальные данные:

$10^7\cdot\chi_0$	Na	K	Rb	Cs
Lané	6,5	5,4	—	—
Mc Lennan . . .	5,9	4,5	1,7	1,8
Sucksmith	5,9	5,1	0,7	—0,5
Honda и Owen . .	5,1	4	0,7	—0,10

Отклонения лежат в ожидаемом направлении и порядок величин остается тот же, что и вычисленный. Новейшие измерения Мак-Леннана и Лейна находятся в полном согласии с теоретическими данными.

Ввиду отсутствия строгой теории, в этих данных можно видеть только интересное свидетельство в пользу применения принципа Паули к свободным электронам в металле и статистик, которые из него вытекают.

---

[1] Для вращательного движения электрон имеет половинный квант момента количества движения $\left(j = \frac{1}{2}\right)$ и магнитный момент равный одному магнетону Бора.

Особенно же важно то, что таким образом можно объяснить происхождение постоянного парамагнитизма, независящего от температуры и очень малого по величине, который наблюдается в этих металлах. Это исключение из закона Кюри оставалось до настоящего времени совершенно непонятным.

В главе седьмой мы вернемся к вопросу о свободных электронах в металлах и познакомится с теорией Зоммерфельда, которая на основании статистики Ферми рассматривает электрические и термические свойства металлов [1].

VI. Статистика излучения. Изучение элементарных явлений, приводящих к наиболее вероятному распределению. H-теорема

67. Статистика излучения. Метод световых квантов

Методы, которые мы изложили, могут быть различным образом применены к изучению распределения энергии в изотермическом излучении. Мы начнем со способа Бозе, который представляет почти дословное повторение наших вычислений § 60. Роль частиц, которые распределяются между различными ячейками, играют световые кванты или фотоны $h\nu$. Их покоящаяся масса равна нулю, их скорость равна скорости света. Теория относительности дает нам тогда следующие соотношения между энергией E, количеством *движения* p и частотой ν:

$$E = h\nu, \qquad p = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c}. \qquad \text{[VI, 1]}$$

---

[1] Интересен вопрос о диамагнетизме свободных электронов. Гамильтонова функция электрона в магнитном поле будет, если магнитное поле $H \parallel$ оси Oz;

$$[H] = \frac{1}{2m_0}\left[\left(p_x - \frac{2H}{2c}y\right)^2 + \left(p_y + \frac{eH}{2c}x\right)\right]^2.$$

Вероятность какого-либо состояния (проекция на ось z очевидно не играет роли) равна

$$W = \text{const}\cdot\frac{[H]}{kT}\,dp_x\,dp_y\,dx\,dy = \text{const}\cdot e_{xp}\frac{-m_0}{2kT}(x^2+y^2)\,dx\,dy\,dx\,dy,$$

т. е. влияние магнитного поля на распределение выпадает, и никакого диамагнетизма мы не получим. Этот результат Лорентца (Theory of electrons) весьма парадоксален, так как все круговые орбиты электронов имеют магнитный момент с одинаковым знаком. Однако, как заметил Бор в своей диссертации, необходимо учесть еще траектории электронов, состоящие из круговых дуг, ввиду отражения от стенок сосуда; это устраняет парадокс.

Фотоны a priori неразличимы, их индивидуальное существование определяется только кинетической энергией, т. е. их принадлежностью к определенным ячейкам фазового пространства. Области с энергией от E_i до $E_i+\mathrm{d}E_i$ соответствует количество движения, заключенное в пределах между $\frac{E_i}{c}$ и $\frac{E_i+\mathrm{d}E_i}{c}$. Поэтому для излучения, заключенного в сосуде V, число ячеек фазового пространства равно:

$$g_i=\frac{V}{h^3}4\pi p^2\mathrm{d}p=\frac{4\pi V}{h^3c^3}E^2\mathrm{d}E=\frac{4\pi V}{c^3}\nu^2\mathrm{d}\nu. \qquad \text{[VI, 2]}$$

Чтобы принять во внимание, что для данной частоты и направления распространения могут существовать *два* различных фотона со взаимно перпендикулярными плоскостями поляризации, мы должны удвоить эту цифру. Поэтому, в формуле [2] мы заменим 4π через 8π.

Обратимся к [II, 14], где мы подсчитали число собственных колебаний объема V для частот, заключенных между ν и $\nu+\mathrm{d}\nu$. Количество этих собственных колебаний равно[1] числу ячеек фазового пространства, определенных удвоенным значением формулы [2]. Представляется естественным координировать эти два понятия и допустить, что каждой ячейке $\frac{1}{2}h^3$ фазового пространства соответствует определенное собственное колебание сосуда. Мы уже отмечали это соответствие в начале главы V, рассматривая определение h^3.

Перечислив ячейки уровня энергии E_i, мы поступим так, как мы поступали в § 60, и разместим n_i частиц (фотонов) в g_i ячейках. Число возможных распределений дается

О диамагнетизме электронов по классической статистике см. еще *Шредингер*, Wiener Berichte u. Wilson, Proc. Roy. Soc. A. 97, (1920), стр. 321. *По квантовой механике, как показал L. Landay* (Zs. f. Phys.), (1930), 64, 629, см. также, *Teller*, там же (1931) 67, 311 и доклад *W. Pauli*, Solvay-Congress (1930), дело обстоит совершенно иначе, если в цилиндрическом сосуде учесть только те круговые квантованные орбиты, радиус которых мал по сравнению с радиусом цилиндра (что сводится к требованию малости радиуса, орбиты, соответствующей энергии kT). Отличие между результатами классической и квантовой теории (в последней действие магнитного поля остается) определяется главным образом тем, что для квантовых орбит разность двух соседних собственных значений энергии электрона конечна даже при бесконечном сосуде. Вычисление по статистике Ферми дает тот же результат, что и по классической статистике, а именно: каждому электрону следует приписать диамагнетизм, уменьшающий парамагнитный момент от спина на $^1/_2$. (Прим. переводчика).

[1] В формулах главы второй мы различали скорость фазы V и скорость группы U.

Для пустоты эти две скорости равны c; объем сосудов обозначен был через Θ, а сейчас мы его будем обозначать через V:

формулой [V, 11]. Употребляя приближение Стирлинга, мы получаем:

$$\log P=\sum_i[-g_i\log g_i-n_i\log n_i+(n_i+g_i)\log(n_i+g_i)]. \qquad [VI, 3]$$

При каких условиях мы должны искать наиболее вероятное распределение? Полная энергия задана:

$$U=\sum n_iE_i; \qquad \delta U=\sum E_i\delta n_i=0. \qquad [VI, 4]$$

Но число фотонов нам совершенно неизвестно. Мы должны даже допустить, что оно бесконечно, так как, не меняя начальную энергию, мы можем до бесконечности прибавлять фотоны в ячейку нулевой энергии.

При вычислении максимума $\log P$ будет, следовательно, только одно условие [4], и вместо формулы [V, 16] мы можем написать:

$$\delta\log P-\beta\delta U=\sum\delta n_i\left[\log\frac{n_i+g_i}{n_i}-\beta E_i\right]=0, \qquad [VI, 5]$$

откуда

$$\frac{n_i+g_i}{n_i}=e^{\beta E_i}; \qquad n_i=\frac{g_i}{e^{\beta E_i}-1}. \qquad [VI, 6]$$

Это дает нам непосредственно[1] формулу Планка для рас-

[1] Мы могли бы с таким же успехом исходить из выражения вероятности W [V, 14]. Для этого следовало бы там варьировать n_i, так чтобы $\delta N=\Sigma\delta n_i$, тогда:

$$\delta\log W=\sum\delta n_i\log\frac{N(g_i+n_i)}{n_i(G+N)}.$$

Однако N бесконечно, тогда как G ограничено. Если энергия дана, то число G соответственных ячеек тем самым определено. Следовательно, отношение $\frac{N}{G+N}$ равно единице и мы получаем:

$$\delta\log W=\sum\cdot\delta n_i\log\frac{g_i+n_i}{g_i}.$$

Полагая $\delta\log W-\beta\delta U=0$, мы найдем снова формулу [6] и закон Планка.

Если мы предположим число N фотонов конечным и известным (как это имеет место в случае, когда излучение заключено в сосуд с зеркальными стенками, в котором не содержится материи), то нам нужно будет сохранить для отношения $\frac{N}{N+G}$ величину e^{α} отличную от единицы и вместо закона Планка мы найдем

$$n_i=\frac{g_i}{e^{\alpha+\beta E_i}-1};$$

выражение подобное формуле для вырожденного газа по Бозе-Эйнштейну в этом случае α зависит от T.

пределения энергии в изотермическом излучении; n_i квантам соответствует энергия $n_i h\nu$. Энергия частоты ν в спектре черного тела для сосуда объема V равна:

$$V\rho(\nu,\ T)\,\mathrm{d}\nu = n_i h\nu = V\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\cdot\frac{\mathrm{d}\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}, \qquad \text{[VI, 7]}$$

Здесь, как и в § 59 β равно $1/kT$, доказательство в данном случае совершенно такое же. При наиболее вероятном распределении среднее число квантов на одну ячейку равно:

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}.$$

Умножая этот результат на $h\nu$, мы снова найдем величину средней энергии для осциллятора частоты ν при температуре T.

Как мы уже отмечали, каждая ячейка фазового пространства *соответствует определенной собственной* частоте сосуда. В случае материальных частиц число ячеек очень велико по сравнению с числом частиц; поэтому род применяемой статистики не играет важной роли для результатов. Иначе обстоит дело со светом. Для малых частот ($h\nu \ll kT$) число частиц значительно превосходит число ячеек. Различные статистики дают различные результаты и единственно правильной является статистика Бозе. Метод Паули-Дирака приводит к $e^{\frac{h\nu}{kT}}-1$ в знаменателе, что противоречит опытным данным. Классическая статистика (§ 55) неприменима, так как невозможно сперва предположить индивидуальность частиц [31], а потом ввести в расчет полную тождественность фотонов.

Мы легко можем вычислить энтропию излучения, принимая определение (§ 46), куда входит число комплексий, осуществляющих наиболее вероятное распределение. Внесем для этого значения [6] в формулу [3]:

$$\left.\begin{aligned} S = k\log P = k\beta U - k\sum\log\left(1-e^{-\beta E_i}\right) = \\ = -\frac{U}{T} - kV\int_0^\infty \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\log\left[1-e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right]\mathrm{d}\nu = \frac{4}{3}\,\frac{U}{T}. \end{aligned}\right\} \qquad \text{[VI, 8]}$$

Интеграл вычисляется интегрированием по частям:

$$-\nu V\int_0^\infty \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\log\left[1-e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right]\mathrm{d}\nu = \frac{V}{T}\int_0^\infty \frac{8\pi\nu^3}{3c^3}\,\frac{h\mathrm{d}\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1} = \frac{1}{3}\,\frac{U}{T}.$$

Метод Бозе позволяет легко найти с помощью гипотезы световых квантов все данные, относящиеся к изотермическому излучению. Бозе допускает, что число квантов, которое можно поместить в одну ячейку (или собрать на осцилляторе) неограничено.

Имея выражение для энтропии, мы легко выведем из него термодинамические потенциалы для изотермического излучения:

$$\left.\begin{aligned} \Psi &= U - TS = -\frac{1}{3}U, \\ \Phi &= U - TS + pV = 0. \end{aligned}\right\} \qquad [VI, 9]$$

Второй потенциал Φ при постоянном объеме равен нулю, так как давление излучения равно трети плотности энергии U/V.

Выражение для Ψ может быть найдено непосредственно. Мы вычислили потенциал ψ для осциллятора Планка [IV, 18],

$$\psi = kT \log\left[1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right].$$

Потенциал ψ имеет аддитивные свойства и нам достаточно будет просуммировать его для всех осцилляторов всех частот:

$$\Psi = \sum g\psi = kTV \int \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \log\left[1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right] d\nu = -\frac{1}{3}U. \qquad [VI, 10]$$

Интеграл, который входит сюда, тот же, что и в уравнении [VI, 8].

68. Статистика Планка. Распределение квантов энергии между осцилляторами

Метод Планка много старше метода Бозе. С ним связано появление понятия кванта (1900). Мы хотим показать, что метод Планка приводит к почти таким же формулам, но выраженным на совершенно другом языке. Мы будем следовать в этом изложении Планку и сравним при этом три определения энтропии § 40. Для облегчения сравнения с предыдущими параграфами мы сохраним обозначения или, по крайней мере, сделаем их по возможности подобными.

Рассмотрим большое число g осцилляторов одной и той же частоты ν, которые a priori различимы друг от друга. Мы хотим распределить между ними определенную энергию U квантами величины E; пусть n — число квантов, которые мы должны распределить:

$$U = nE. \qquad [VI, 11]$$

Число возможных распределений дается формулой для сочетаний[1].

$$P_2(n, g)=\frac{(n+g-1)!}{n!\,(g-1)!}. \qquad [VI, 12]$$

Индекс 2 при P напоминает нам, что это число соответствует второму определению § 46. Это число комплексий, соответствующих данной энергии U. Мы можем легко вычислить количество комплексий P_1, энергия которых меньше или равна U. Воспользуемся следующим способом: пусть у нас есть некоторое распределение энергии $u<U$ между g осцилляторами. Мы прибавим еще $(g+1)$-ий осциллятор, которому мы сообщим остающуюся энергию $U-u$; мы получим таким образом распределение энергии U между $g+1$ осцилляторами и таким образом можем реализовать все такие распределения. Число комплексий P_1 соответствующих энергии $u<U$, следовательно, равно

$$P_1(n, g)=P_2(n, g+1)=\frac{(n+g)!}{n!\,g!}. \qquad [VI, 13]$$

Совершенно очевидно, что если n и g очень велики по сравнению с единицей, то числа P_1 и P_2 чрезвычайно мало отличаются друг от друга. Оба они могут быть приближенно представлены с помощью формулы Стирлинга выражением:

$$\log P_1=\log P_2=(n+g)\log(n+g)-g\log g-n\log n=$$
$$=g\left[\left(1+\frac{n}{g}\right)\log\left(1+\frac{n}{g}\right)-\frac{n}{g}\log\frac{n}{g}\right]. \qquad [VI, 14]$$

Поищем наиболее вероятное распределение энергии между различными осцилляторами частоты ν. Подсчитаем, какое число осцилляторов имеет энергию mE. Пусть их число равно N_m. Закон распределения энергии будет тогда выражен формулой вида

$$N_m=f(mE)$$

с дополнительными условиями

$$g=\sum N_m; \quad U=nE=E\sum mN_m. \qquad [VI, 15]$$

Легко определить количество комплексий, которые соответствуют этому закону распределения. Получить это число можно образовывая группы квантов. Мы будем иметь N_0 групп с 0 квантами, затем N_1 групп изолированных квантов, N_2 групп по два кванта, вообще N_m групп по m квантов и т. д.; и мы должны, наконец, распределить эти различные группы между g осцилляторами. Так как группы с одинаковым числом частиц

[1] Приложение II уравнение [II, 12].

тождественны, то распределение будет дано числом размещений с повторениями

$$P=\frac{g^{N}}{\prod_{m} N_m!}; \quad \log P=\sum_{m} N_m \log \frac{g}{N_m}; \qquad [VI,16]$$

(второе выражение дано с применением формулы Стирлинга). Легко вычислить наиболее вероятное распределение, заметив, что $\log P$ имеет максимум, удовлетворяющий двум условиям (15). Вычисление почти такое же, как в § 56 [IV, 32] и [IV, 33], и оно дает:

$$N_m=\mathrm{e}^{-\alpha-\beta mE}. \qquad [VI,17]$$

Произвольная постоянная α определяется из (15); вычисления аналогичны приведенным в § 52 [IV, 17] и [IV, 18]:

$$g=\sum N_m=\mathrm{e}^{-\alpha}\sum \mathrm{e}^{-\beta mE}=\frac{\mathrm{e}^{-\alpha}}{1-\mathrm{e}^{-\beta E}}$$

$$n=\sum mN_m=-\frac{\partial g}{\partial(\beta E)}=\mathrm{e}^{-\alpha}\frac{\mathrm{e}^{-\beta E}}{(1-\mathrm{e}^{-\beta E})^2}=\frac{g}{\mathrm{e}^{\beta E}-1}. \qquad [VI,18]$$

Что же касается β, то оно остается равным $\frac{1}{kT}$ на основании уже много раз повторявшихся рассуждений. На основании этих формул мы делаем заключение, что наиболее вероятная энергия для осциллятора равна нулю (17), но средняя энергия на основании (18) равна:

$$\frac{n}{g}E=\frac{E}{\mathrm{e}^{\beta E}-1}.$$

Это формула Планка, к которой мы уже неоднократно приходили. Если вместо системы из одного осциллятора мы изучали бы системы из p осцилляторов, сгруппированных вместе, то заметили бы, что при возрастающем p наиболее вероятная энергия системы p осцилляторов стремится к p-кратной средней энергии отдельного осциллятора.

Мы можем сейчас найти число P_3 комплексий, которые соответствуют наиболее вероятному распределению энергии U (§ 46, определение 3); нам достаточно для этого внести значение (17) в формулы (16) и принять во внимание (18)

$$\log P_3=\sum N_m \log\frac{g}{N_m}=\sum N_m\left(\alpha+\beta mE+\log g\right)=$$

$$=n\beta E-\sum N_m\log(1-\mathrm{e}^{-\beta E})=n\beta E+g\log\frac{n}{g}+g\beta E=$$

$$= (n+g)\log\left(1+\frac{g}{n}\right)+g\log\frac{n}{g} =$$

$$= (n+g)\log(n+g) - n\log n - g\log g.$$

Мы получим как раз выражение (14). Следовательно и в этом случае три определения энтропии практически тождественны. Чтобы в этой задаче различать между P_1, P_2 и P_3, надо как и в случае идеального газа (§ 56) отказаться от пренебрежения единицей перед числами g и n и в формуле Стирлинга принять во внимание следующие члены. Дополнительные члены, полученные таким образом, не были бы пропорциональны числу g осцилляторов. Появились бы члены пропорциональные $\log g$ или $\log n$, а также члены убывающие при возрастании g или n. Однако практически они не играют никакой роли.

В предыдущем параграфе мы изучали распределение изотермического излучения между различными частотами. Вычисление Планка позволило нам найти распределение энергии между различными осцилляторами одной и той же частоты. Так как слова *осциллятор* и *ячейка фазового пространства* — синонимы, то мы получили распределение фотонов между различными ячейками одного и того же уровня энергии.

69. Поиски статистики, применимой к элементарным явлениям

Различные методы, изложенные выше (Бозе-Эйнштейна, Ферми-Дирака, Планка) имеют одно *общее* свойство — *они занимаются* исключительно изучением окончательного распределения (молекул, атомов или световых квантов), не уточняя вопроса о механизме элементарных процессов, с помощью которых это распределение может быть достигнуто. Используется очевидная тождественность свойств всех распределяемых частиц для того, чтобы не следить за историей каждой отдельной частицы. То, что нас интересует, — это число частиц, находящихся в каждой ячейке, причем не важно, каким образом они туда попали.

Этот способ исследования очень хорош для нахождения наиболее вероятного состояния, условий равновесия и т. п., но существует целый ряд фактов, которых он не может нам объяснить; — это весь комплекс *кинетических проблем* (аналогичных проблемам химической кинетики) как, например: вычисление вероятности того, что определенная молекула (положение и скорость которой заданы) столкнется с другой молекулой при определенных условиях температуры, давления и т. п., или аналогичные вопросы, появляющиеся при изучении взаимодействия атома или электрона с фотоном. На все эти проблемы мы не можем дать никакого ответа, так как наши статистики произвольным образом сме-

шали все частицы (атомы, фотоны, электроны), которые надо распределить. Но в элементарных явлениях такого вида, как вышеуказанные, мы хотим знать, что произойдет с *определенным* фотоном или атомом. В силу их предыдущей истории частицы индивидуализируются и не могут быть смешиваемы одна с другой. Для того, чтобы было удобно изучать эти процессы, нам нужно найти статистику, которая опиралась бы на отождествление a priori различных предметов (тождественных в принципе, но различных в ходе эволюции) и давала бы такие же основные формулы, как полученные выше.

Можно еще яснее отметить эту разницу в точках зрения, сказав, что в предыдущих статистиках одновременно бросают все частицы в различные ячейки и что сейчас мы, наоборот, хотим посмотреть, на основании каких законов должны распределиться изолированные частицы одни после других в различные ячейки. Первые допущения хороши в теории, но неосуществимы на практике; вторые соответствуют действительным условиям элементарных процессов. Автор показал, что можно было бы получить желаемые результаты, применяя следующий метод: представим себе N *различных* шаров; их нужно распределить между различными уровнями энергии $E_1, E_2, \ldots, E_i$ так, чтобы в g_i ячейках уровня энергии E_i было n_i частиц. В этом виде проблема очень похожа на те, которые мы рассматриваем в § 60 в классической статистике; но теперь добавится новая гипотеза, которая совершенно изменит положение дела.

Примем гипотезу: каждая частица занимает определенный объем в фазовом пространстве. Если объем ячейки принять за единицу и допустить, что ячейка содержит одну частицу, то в ней остается свободного места $1-b$; если она содержит p частиц, то свободного места остается $1-pb$. Это выражение определяет вероятность дополнительного помещения какого-нибудь объекта в ячейку, уже содержащую p таких предметов.

В классической теории мы предполагали, что $b=0$, т. е. частицы были независимы друг от друга. В теории Ферми-Дирака мы имели $b=1$; каждый предмет целиком заполнял ячейку, так что в нее нельзя было поместить больше одного предмета. Для того, чтобы найти формулы Бозе-Эйнштейна, мы должны допустить, что $b=-1$; вероятность поместить предмет в пустую ячейку равна единице; в таком случае мы вынуждены допустить, что в ячейку, уже содержащую один предмет, вероятность поместить еще один равняется 2; если ячейка содержит p объектов, то вероятность поместить еще одну частицу равна $1+p$.

Мы уже видели, что статистика Бозе-Эйнштейна необходима для того, чтобы найти закон Планка для квантов света. С нашей точки зрения мы отметили возможность собрать некоторое число фотонов в одной ячейке (или некоторую энергию кратную $h\nu$ на осцилляторе). Предыдущее замечание еще более уточняет этот вопрос; если рассматривать поведение фотонов с течением

времени, то у них обнаружится стремление *к ассоциации*, и можно будет представить группы фотонов, заключенных в ячейки, как картину потока волн старой волновой теории. Стремление квантов к ассоциации очень резко выражено, так как, если вероятность того, что ячейка занята одной частицей, равна единице, то априорная вероятность найти в одной ячейке $p+1$ частиц равна:

$$1,\ 2,\ 3\ldots(p+1)=(p+1)!$$

вследствие наложения вероятностей, относящихся к первому, второму и т. д. [до $(p+1)$-го] объекту.

70. Развитие предыдущей гипотезы

Для того, чтобы воспользоваться предыдущей гипотезой, мы будем итти по пути, аналогичному пути § 56. Необходимо сначала разделить наши N объектов на группы $n_1, n_2, \ldots, n_i, \ldots$ которые будут приписаны уровням энергии $E_1, E_2, \ldots, E_i \ldots$ Это можно сделать

$$\frac{N!}{n_1!\,n_2!\ldots n_i!\ldots} \qquad [VI, 19]$$

различными способами. Далее я беру n_i объектов, которые следует распределить между g_i ячейками уровня E_i; для первого объекта я имею g_i свободных мест. Для второго $g_i - b$ мест в различных ячейках, для p-го объекта $g_i-(p-1)b$ возможных мест.

Вообще число возможных распределений равно:

$$g_i\,(g_i-b)(g_i-2b)\ldots\,[g_i-(n_i-1)\,b]=$$

$$=b^{n_i}\frac{g_i}{b}\left(\frac{g_i}{b}-1\right)\left(\frac{g_i}{b}-2\right)\cdots\left[\frac{g_i}{b}-(n_i-1)\right]=$$

$$=b^{n_i}\frac{\Gamma\left(\frac{g_i}{b}+1\right)}{\Gamma\left(\frac{g_i}{b}-n_i+1\right)}. \qquad [VI, 20]$$

В последнем преобразовании мы использовали свойства функции Γ[1]. Число распределений изучаемого типа, при предположении различимости частиц, дается произведением выражений [19] и [20]

$$P=N!\prod_i\frac{b^{n_i}\Gamma\left(\frac{g_i}{b}+1\right)}{n_i!\,\Gamma\left(\frac{g_i}{b}-n_i+1\right)}. \qquad [VI, 21]$$

[1] См. приложение II [II, 19] — [II, 24].

Для того, чтобы найти вместо числа комплексий вероятность данного распределения, надо разделить это выражение на полное число возможных распределений N предметов между G ячейками всех уровней энергии ($G=\Sigma g_i$). Это полное число дается формулой, аналогичной [20]:

$$b^N \frac{\Gamma\left(\frac{G}{b}+1\right)}{\Gamma\left(\frac{G}{b}-N+1\right)}.$$

Мы, стало быть, получаем:

$$W=\frac{N!\,\Gamma\left(\frac{G}{b}-N+1\right)}{b^N\Gamma\left(\frac{G}{b}+1\right)}\prod_i \frac{b^{n_i}\Gamma\left(\frac{g_i}{b}+1\right)}{n_i!\,\Gamma\left(\frac{g_i}{b}-n_i+1\right)}, \qquad [VI,22]$$

где числа G, g, N, n очень велики, и мы можем применить формулу Стирлинга:

$$\log W=\frac{1}{b}\left[\sum_i g_i\log g_i - G\log G\right]+N\log N+\left(\frac{G}{b}-N\right)\log(G-bN)+$$

$$\sum_i\left[-n_i\log n_i+\left(n_i-\frac{g_i}{b}\right)\log(g_i-bn_i)\right] \qquad [VI,23]$$

В зависимости от значения, приписанного b, эта формула позволяет нам найти результаты различных статистик, рассмотренных раньше. Для $b=0$ вычисления тождественны вычислению § 56 и дают классические формулы. Мы можем в выражении [23] найти эти результаты, заставляя число b стремиться к нулю. При этом выражение:

$$\frac{g}{b}\log g+\left(n-\frac{g}{b}\right)\log(g-bn)=$$

$$=-\frac{g}{b}\log\left(1-b\frac{n}{g}\right)+n\log(g-bn)$$

переходит в: $n(\log g+1)$, что приводит к уравнению (IV, 32).

Если $b=1$, мы найдем формулы теории Паули, Ферми и Дирака [V, 21]. Для того, чтобы перейти к выражениям вероятности, по статистике Бозе-Эйнштейна [V, 14], мы вынуждены положить b равным -1, как это указывалось выше.

В этих сравнениях мы основывались на величинах вероятности W; в самом деле, они имеют преимущества, которые мы уже указывали в § 55, — до известной степени быть независимыми от того, тождественны или различны рассматриваемые частицы.

71. Сравнение числа комплексий в различных гипотезах

Наше сравнение должно быть распространено также на выражения для числа комплексий P. Мы нашли для них общее выражение [21]; если подставлять в него различные значения для b, то мы получим:

$$\left.\begin{aligned} (b=+1) \qquad & P=N!\prod_i \frac{g_i!}{n_i!\,(g_i-n_i)!} \\ (b=\ \ 0) \qquad & P=N!\prod_i \frac{g^{n_i}}{n_i!} \\ (b=-1)^* \qquad & P=N!\prod_i \frac{(g_i+n_i-1)!}{n_i!\,(g_i-1)!} \end{aligned}\right\} \qquad [\text{VI, 24}]$$

Первая из этих формул напоминает полученную [V, 20] (гипотеза Ферми-Дирака). Вторая сравнима с классическим выражением [V, 29] и третья — подобна полученной в случае Бозе-Эйнштейна [V, 11]. Во всех случаях выражения [24] в $N!$ раз больше тех, которые основываются на тождественности частиц.

Что означает этот общий множитель? Он заслуживает более детального изучения, так как мы уже отметили в § 56, [IV, 31] все те трудности, которые возникают, когда хотят сразу перейти к отождествлению атомов или квантов. Деление на $N!$ узаконяется с этой точки зрения только в том случае, если в каждой ячейке не больше одного предмета, т. е. в гипотезе Ферми-Дирака ($b=1$); в двух остальных гипотезах ($b=0$ или $b=-1$) может быть несколько частиц в ячейке, и нам надлежит рассмотреть подробнее, что при этом происходит.

---

* Чтобы получить эту формулу, возьмем $b=\frac{-1}{1-\varepsilon}$, где ε очень мало, и применим формулу [22] приложения 2.

$$\Gamma\left(\frac{g}{b}+1\right)=\Gamma(1-g+g\varepsilon)=\frac{1}{\Gamma(g-g\varepsilon)}\cdot\frac{\pi}{\sin\pi g\,(1-\varepsilon)}=$$

$$=\frac{(-1)^g}{g\varepsilon}\cdot\frac{1}{\Gamma(g-g\varepsilon)}\cong\frac{(-1)^g}{g\varepsilon\,(g-1)!};$$

также

$$\Gamma\left(\frac{g}{b}-n+1\right)=\frac{(-1)^{n+g}}{g\varepsilon}\cdot\frac{1}{\Gamma(g+n-g\varepsilon)}\cong\frac{(-1)^{n+g}}{g\varepsilon\,(g+n-1)!}$$

в пределе ε стремится к нулю; и таким образом мы приходим к последней из формул [24].

Остановим наше внимание на таком специальном распределении частиц, в котором имеется m_1 ячеек, занятых одной частицей, m_2 ячеек, занятых двумя, ... m_s ячеек, занятых s объектами. Какую вероятность мы можем приписать этому распределению? Для ячеек, содержащих один объект, априорная вероятность равна единице. Для ячеек с двумя предметами мы допустили вероятность, равную единице для первого предмета и $(1-b)$ для второго, в целом $1(1-b)$. Для ячейки, содержащей s предметов, мы имеем априорную вероятность:

$$1(1-b)(1-2b)\ldots[1-(s-1)b].$$

Окончательно наше частное распределение будет иметь коэфициент вероятности:

$$1^m[1(1-b)]^{m_2}\ldots\{1(1-b)(1-2b)\ldots[1-(s-1)b]\}^{s}. \quad [VI,25]$$

С другой стороны, мы вычислили [IV,31], сколько распределений этого типа, которые мы считали различными в гипотезе различных частиц, становятся тождественными при допущении сходства частиц. Их число равно

$$\frac{N!}{1^{m_1}(2!)^{m_2}\ldots(s!)^{m_s}}.$$

Чтобы перейти от числа комплексий [24] в гипотезе различных частиц к числу комплексий при отождествлении объектов, нужно, как мы уже видели в начале этого параграфа, просто разделить первое число на $N!$. Это незаконно или вернее, законно только для тех случаев, когда коэфициент априорной вероятности, связанный с ячейками, занятыми несколькими объектами будет изменен.

Разделив число комплексий на $N!$, мы вместо [IV, 31] получим для предыдущего распределения коэфициент вероятности:

$$\frac{1^{m_1}[1(1-b)]^{m_2}\ldots\{[1(1-b)\ldots[1-(s-1)b]\}^{m_s}}{1^{m_1}(2!)^{m_2}\ldots(s!)^{m_s}} \quad [VI,26]$$

т. е. ячейка, занятая s раз, будет обладать коэфициентом вероятности

$$\frac{1(1-b)(1-2b)\ldots[1-(s-1)b]}{1\cdot2\cdot3\ldots s}. \quad [VI,26']$$

В классической гипотезе мы брали $b=0$. Если мы различаем индивидуальность частиц, то это допущение обеспечивает их независимость. Вероятность дальнейшего попадания в ту же ячейку остается равной 1 независимо от числа уже содержащихся в ней частиц. Деля на $N!$ при отождествлении частиц, мы изменили коэфициент, приписанный ячейке, содержащей несколько предметов. Он становится равным $\frac{1}{s!}$ вместо 1 на осно-

вании [26']. Этим значительно затрудняется дальнейшее попадание в ячейку, уже занятую несколькими частицами.

Принимая $b=-1$, мы найдем очень интересную статистику для случая различных предметов, так как вероятность прибавить частицу в ячейку возрастает вместе с числом частиц, уже находящихся в ней. Но также и теперь эта вероятность изменяется при переходе к тождественным объектам. Априорная вероятность, приписываемая s-кратно занятой ячейке будет согласно (26') равна 1. Естественно, следовательно, что мы этим путем приходим к формулам теории Бозе-Эйнштейна, основанной на гипотезе равенства вероятностей, приписываемых одинаково *занятым ячейкам*.

Мы можем проверить метод и на другом примере, рассмотренном в § 52.

Мы видели, что в теории Джинса необходимо было рассматривать все кванты энергии как неотличимые друг от друга. Если теперь стремиться ввести нашу гипотезу различимых квантов, нужно установить, как мы это делали в этом параграфе, новый закон распределения для этих квантов. Рассмотрим случай фотонов. Возьмем очень большое число N различных фотонов с энергией одной и той же величины $q=h\nu$; среди этих фотонов мы припишем m фотонов осциллятору и $N-m$ термостату. Число различных способов, которыми можно сделать такой выбор, равно

$$\frac{N!}{m!\ (N-m)!};$$

распределим сейчас m фотонов осциллятора; для первого мы имеем одно место, для второго $1-b=2$ места, и вообще

$$1\cdot 2\cdot 3\ldots\ m=m!$$

различных распределений. Чтобы разместить $(N-m)$ фотонов, остающихся в термостате, мы должны принять во внимание число g осцилляторов частоты ν, которое содержит этот термостат. Число различных способов, которыми можно разместить $N-m$ фотонов, будет равно

$$g(g+1)\ldots(g+N-m-1)=\frac{(g+N-m-1)!}{(g-1)!}.$$

Сравнение полученных формул показывает, что вероятность поместить m фотонов на осциллятор, находящийся в соприкосновении с термостатом, равна:

$$N!\,\frac{(g+N-m-1)!}{(g-1)!\ (N-m)!}$$

так как $m!$ сокращаются. Все вычисление основано на гипотезе различимых фотонов, имеющих стремление к ассоциации ($b=-1$).

С другой стороны, если термостат находится в равновесии при температуре T, распределение фотонов происходит по формуле [III,24], эквивалентной [V,11], которая и приводит к формуле [V,17]:

$$N=\frac{g+1}{e^{\frac{q}{kT}}-1}\,;\quad \frac{N+g+1}{N}=e^{\frac{q}{kT}}$$

при $g+1$ осцилляторах (g в термостате и один внешний); применим формулу Стирлинга к нашим предыдущим результатам:

$$\log\frac{(g+N-m-1)!}{(g-1)!\,(N-m)!}=(g+N-m-1)\log(g+N-m-1)-$$

$$-(g-1)\log(g-1)-(N-m)\log(N-m)=$$

$$=(g+N-1)\log(g+N-1)-(g-1)\log(g-1)-$$

$$-N\log N-m[\log(g+N-1)-\log N]+m^2(\ldots)+\ldots=$$

$$=A-\frac{mq}{kT}.$$

Этот результат получен разложением в ряд Тейлора относительно m, которое всегда мало по сравнению с N; при этом используется предыдущая формула, в которой пренебрегаем единицей перед $N+g$; A выражает постоянный член. В общем вероятность поместить m фотонов на осциллятор, находящийся в соприкосновении с термостатом, составляет:

$$N!\,e^{A-\frac{mq}{kT}}=\text{const}\,e^{-\frac{mq}{kT}},$$

что точно соответствует m-му члену [IV,18], полученному с применением классической статистики при гипотезе неразличимых фотонов.

Может показаться странным, что, как это было сделано выше, коэфициент b выбран так, чтобы получить легкосравнимые выражения для вероятности W, в то время как обратный переход к числу комплексий довольно сложен; но в действительности как раз в таком виде и ставится задача. Когда мы ниже будем рассматривать применение этой формулы к вычислению скоростей реакций, нам необходимо будет найти относительную величину вероятности различных состояний. Число комплексий не входит непосредственно в эти расчеты; оно служит только для вычисления энтропии.

72. Флюктуации энергии в изотермическом излучении

Чтобы найти флюктуацию энергии, нам нужно определить вероятность состояний, которые слегка отличаются от наиболее вероятного состояния. Эти выводы можно обобщить таким образом, чтобы они были применимы ко всем трем типам статистик, соответствующих $b=0$ или ±1.

Формула (23) дает нам при вариации δn_i числа фотонов, соответствующих i—тому уровню энергии

$$\delta \log W = \delta N \log \frac{N}{G - bN} - \sum \delta n_i \log \frac{n_i}{g_i - bn_i} =$$

$$= \sum \delta n_i \log \frac{N}{n_i} \frac{g_i - bn_i}{G - bN}, \qquad [VI, 27]$$

так как вариация δN есть сумма вариации δn_i. Логарифм, на который умножаются δn_i, есть производная от $\frac{\partial \log W}{\partial n_i}$; новое дифференцирование нам дает:

$$\frac{\partial^2 \log W}{\partial n_i^2} = \frac{1}{N} + \frac{b}{G - bN} - \frac{1}{n_i} - \frac{b}{g_i - bn_i} =$$

$$= \frac{G}{N(G - bN)} - \frac{g_i}{n_i(g_i - bn_i)} = -A. \qquad [VI, 28]$$

Рассмотрим теперь распределение, близкое к наиболее вероятному, и пусть $n_1 + m_1; \ldots n_i + m_i \ldots$ — числа фотонов, приписываемых различным уровням; разлагая $\log W$ в ряд Тейлора имеем:

$$\log W = \log W_{\max} + \sum_i m_i \frac{\partial \log W}{\partial n_i} + \frac{1}{2} \sum_i m_i^2 \frac{\partial^2 \log W}{\partial n_i^2} \ldots$$

Для наиболее вероятного распределения ($W_{\max}$) сумма членов первого порядка уничтожается, если принять во внимание условие, что полная энергия должна быть постоянной

$$\sum n_i E_i = U; \quad \sum m_i E_i = 0.$$

В самом деле, мы имеем (§ 60, 61 и 68):

$$\frac{\partial \log W_{\max}}{\partial n_i} = \alpha + \beta E_i,$$

где α отлично от нуля, если $\sum m_i$ равна нулю, и $\alpha = 0$, если $\sum m_i$ отлична от нуля. Окончательно, остается:

$$\log W = \log W_{\max} - \sum_i \frac{A m_i^2}{2} + \cdots$$

Это дает

$$W = W_{\max} \prod_i e^{-\frac{A m_i^2}{2}}. \qquad [VI, 29]$$

Отсюда мы найдем среднее значение квадрата флюктуаций m_i *

$$\overline{m_i}^2 = -\frac{1}{A}. \qquad [VI, 30]$$

Посмотрим, к чему же приводять различные статистики. Если взять $b=1$, что соответствует гипотезе Паули, Ферми и Дирака, то результаты достаточно сложны. Когда N очень мало по сравнению с G, то от выражения для m_i^2 остается:

$$\overline{m_i^2} = \frac{-1}{\frac{1}{N} - \frac{1}{n_i\left(1-\frac{n_i}{g_i}\right)}} \qquad [VI, 31]$$

$$(b=1, \qquad N << G)$$

и, если допустить, что N значительно больше чем n_i, то

$$\overline{m_i^2} = n_i - \frac{n_i^2}{g_i}. \qquad [VI, 31']$$

Эта формула получается также, если заметить, что N остается постоянным, что уничтожает члены, зависящие от N и G в формулах [27] и [28]. Эти результаты могут быть применены к проблемам вырожденного газа, но для излучения две другие статистики ($b=0$ или $b=-1$) интересуют нас больше. Нам нужно отметить, что, когда полная энергия дана, то число N частиц совершенно неопределенно или, вернее, N бесконечно, так как мы можем, не изменяя полной энергии, бесконечно прибавлять частицы в ячейку нулевой энергии. В этом случае все упрощается, так как в выражении для A [28] первый член равен нулю, так что [30] дает:

$$\left.\begin{aligned} \overline{m_i} &= n_i \qquad (b=0) \\ \overline{m_i^2} &= n_i + \frac{n_i^2}{g_i} \qquad (b=-1) \end{aligned}\right\} \qquad [VI, 32]$$

Первая формула относится к классической теории с различными и независимыми частицами. Второе выражение пригодно для статистики с различными частицами, имеющими стремление к ассоциации. Его можно было бы найти также методом Бозе-Эйнштейна или Планка с квантами, способными к ассоциации и a priori неразличимыми [1].

---

* Приложение 2, формула [18].

[1] Понятие ассоциации фотонов было впервые введено *А. Иоффе*, Ann. d. Phys. 36, 534 (1911). Литература см. у *М. Wolfke*, Zts. f. Phys. 61, 725, (1930). (*Прим. переводчика*).

Обратимся к обсуждению § 55. Мы изучали там флюктуации излучения с совершенно другой точки зрения. Мы рассматривали закон Планка как данный экспериментально и задавались вопросом о флюктуациях, обусловленных этим законом. Этот результат должен был выяснить структуру излучения. В этом случае мы держались обратного пути и вычисляли флюктуации, соответствующие различным основным гипотезам о природе излучения.

Первая из формул, [32], как раз та, которую мы получили в § 54 [IV, 28]; она соответствует независимости квант, считаемых a priori различимыми.

Вторая формула [32] основывается на ассоциативности квант и дает нам правильные величины флюктуации. Чтобы ее сравнить с [IV, 25], достаточно умножить ее на $h^2\nu^2$. Обозначим через $E=nh\nu$ полную энергию n квант и через ε флюктуацию энергии $mh\nu$, и мы получим:

$$\overline{\varepsilon^2}=h\nu E+\frac{E^2}{g},$$

где

$$g=\frac{8\pi\nu^2 d\nu}{c^3},$$

что совершенно тождественно с формулой [IV, 25]. Стремление фотонов к ассоциации в правильные группы играет ту же роль, как и появление потоков волн в волновой теории; таким образом, в флюктуациях мы находим член, содержащий E^2, обыкновенно приписываемый интерференции. Эта точка зрения была выдвинута Боте, но его доказательства могут вызвать возражения. Наше же доказательство не оставляет никакого места сомнениям.

73. Испускание и поглощение света атомом

Первая попытка уточнить законы испускания и поглощения света атомом принадлежит Эйнштейну (1917); правила, которые он установил, сыграли важную роль в истории теории атомов. Метод его имеет немного эмпирический характер; исходя из достаточно общих гипотез, Эйнштейн уточнил их вид так, чтобы найти закон излучения Планка.

Мы сможем поступить иначе и вывести непосредственно правила Эйнштейна из статистических законов предыдущего параграфа. Рассмотрим квантованный атом или молекулу, и пусть

$$E_1,\ E_2,\ldots\ E_p\ldots\ E_m\ldots$$

последовательность его уровней энергии. Среди этих уровней некоторые могут быть равными.

Мы рассмотрим этот случай несколько дальше; на минуту допустим, что мы настолько далеко зашли в изучении атомной системы, что можем каждое из определенных элементарных состояний характеризовать индексами $1, 2, \ldots l \ldots m \ldots$. Для случая атомов водорода мы используем три квантовых числа, которые целиком определяют траекторию в пространстве, и одно число, которое определяет вращение электрона (спин).

Этих четырех чисел достаточно, чтобы определить энергию покоящегося атома водорода. Если атом свободен и может двигаться произвольно в сосуде, содержащем газ, то нужно будет добавить еще три других числа, определяющих количество поступательного движения и, следовательно, ячейку h^3, в которой находится атом, на основании наших предыдущих соображений (глава четвертая).

Предположим теперь, что этот атом помещен в сосуд при температуре T, т. е. в сосуд, содержащий изотермическое излучение. Вероятность, относящаяся к различным состояниям, дается в таком случае формулой [IV, 15].

$$\bar{w} = e^{\frac{\psi - E_l}{kT}}.$$

Коэфициент $\bar{w}_l$ дает нам, например, относительную среднюю продолжительность жизни атома в состоянии l; если мы производим наблюдение в течение достаточно долгого времени τ, то атом пройдет последовательно через все конфигурации, которые он может принимать. Сумма промежутков времени, во время которых атом будет в состоянии l, дается выражением: $\tau\bar{w}_l$.

Мы имеем в виду изучить условия перехода атомов из состояния E_l в состояние E_m; допустим, что энергия E_m больше, чем энергия E_l; эти переходы дадут излучение частоты ν:

$$h\nu = E_m - E_l. \qquad [VI, 33]$$

Прежде всего мы допускаем, что атом находится в покое, не совершая теплового движения по отношению к сосуду, содержащему излучение.

Энергия $h\nu$ будет взята атомом от излучения при переходе $l \to m$; та же энергия будет излучена при обратном переходе $m \to l$. Атом, следовательно, будет обмениваться энергией с одним из g осцилляторов частоты ν; мы можем сказать, таким образом, что атом получит фотон $h\nu$ из одной из ячеек, соответствующих излучению, или же испустит фотон, который поместится в одну из этих ячеек. Мы уже указывали (§ 67 и 68) на то, что термины *осциллятор* и *ячейка* являются синонимами.

В состоянии теплового равновесия среднее число фотонов в ячейке равно p и на основании [6] мы можем написать;

$$g\bar{p} = n, \qquad \frac{n}{g+n} e^{\frac{h\nu}{kT}} = 1. \qquad [VI, 34]$$

С другой стороны число g ячеек и число n квантов частоты ν для сосуда объема V определяются уравнениями:

$$g = V\frac{8\pi\nu^2\,d\nu}{c^3}$$
$$nh\nu = Vp(\nu, T)\,d\nu \qquad [VI, 35]$$

p представляет плотность энергии излучения частоты ν в пределах между ν и $\nu+d\nu$.

При *поглощении* атом получит один фотон из ячейки ν; допустим, что вероятность этого пропорциональна числу g ячеек и числу $\bar{p}$ фотонов, находящихся в ячейке. Положим, следовательно, что

$$P_{lm} = a_{lm}\,g\bar{p} = a_{lm}\,n, \qquad [VI, 36]$$

где a_{lm} — числовой коэфициент.

Число поглощений этого рода в секунду получится при перемножении P_{lm} на относительную продолжительность состояния l

$$\Pi_{lm} = a_{lm}\,n\,e^{\frac{\psi-E_l}{kT}}. \qquad [VI, 37]$$

Как можно представить обратный переход, т. е. возвращение из m в l с излучением фотона $h\nu$? Когда атом испускает такой фотон, он должен его сообщить одному из g осцилляторов частоты ν; можно также сказать, что нужно поместить этот фотон в одну из g ячеек частоты ν; вероятность этого должна быть пропорциональна $1+\bar{p}$ на основании того, что мы говорили в § 69 и 70. Мы, следовательно, допускаем

$$P_{ml} = a_{ml}\,g(1+\bar{p}) = a_{ml}(g+n) \qquad [VI, 38]$$

$$\Pi_{ml} = a_{ml}(g+n)\,e^{\frac{\psi-E_m}{kT}} \qquad [VI, 39]$$

Напишем теперь условия равновесия, т. е. что числа переходов $m \to l$ и $l \to m$ равны.

$$1 = \frac{\Pi_{lm}}{\Pi_{ml}} = \frac{a_{lm}}{a_{ml}} \cdot \frac{n}{g+n} \cdot e^{\frac{h\nu}{kT}} = \frac{a_{lm}}{a_{ml}}. \qquad [VI, 40]$$

Соотношение [33] позволило нам преобразовать показатели, а условие [34] дало возможность упростить их до конца. Два коэфициента a_{lm} и a_{ml} равны. Чему соответствуют законы испускания и поглощения, которые мы были вынуждены допустить? Для поглощения смысл прост: соотношение [36] напишется так:

$$P_{lm} = a_{lm}\,n = B_{lm}\,p(\nu, T),$$

где $$B_{lm} = a_{lm} \frac{V}{h\nu} \mathrm{d}\nu. \qquad [VI, 41]$$

Поглощение пропорционально плотности энергии излучения ρ. При испускании мы находим:

$$P_{lm} = a_{lm}(g+n) = A_{lm} + B_{lm}\rho, \qquad [VI, 42]$$

где $$A_{ml} = a_{lm} g = a_{lm} V \frac{8\pi\nu^2 \mathrm{d}\nu}{c^3} = B_{lm} \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}.$$

Этот результат представляет правило Эйнштейна. Испускание кванта $h\nu$ атомом может производиться самопроизвольно с вероятностью A_{lm}, но в присутствии излучения той же частоты ν испускание происходит усиленнее, тем более, чем воздействующее излучение интенсивнее. Член $B_{lm}\rho$ действительно представляет этот эффект и называется вероятностью *вынужденного испускания*.

74. Дискуссия. Случай вырождения

Все рассуждение основывается на одной основной гипотезе, которая позволила нам написать выражение [40]. Мы считаем, что каждый вид перехода точно уравновешен обратным переходом, т. е. предполагаем полное равновесие вплоть до равновесия каждого элементарного процесса. Часто рассуждали иначе и думали, например, что закон распределения Планка есть результат всей совокупности элементарных процессов вместе, но не предполагает равновесия элементарных процессов самих по себе. Эта точка зрения представляется недостаточно обоснованной логически; если бы некоторые изотермические процессы, взятые отдельно, приводили бы к законам распределения, отличным от закона Планка, то, несомненно, удалось бы найти экспериментальные условия, для которых эти реакции были бы наиболее заметны, и мы наблюдали бы тогда распределение, отличное от обычного закона. Однако факты такого порядка никогда не наблюдались; следовательно, приходится допустить, что всякая реакция между материей и излучением, если ее рассматривать в отдельности, приводит к нормальному закону Планка.

Может случиться, что в рассматриваемых атомных системах мы найдем случай вырождения, т. е. что несколько различных уровней энергии будут равны между собой. Мы получим тогда, при полном изучении атома, систему γ_l различных комплексий одной и той же энергии E_l как функции нового параметра l'; в уровне E_m мы также будем различать γ_m конфигураций, характеризуемых другим параметром m'. Уровни E_{lr} и $E_{mm'}$ будут различны, когда атом находится в возмущающем поле, которое уничтожает вырождение.

Все предыдущее рассуждение в таком случае без всяких изменений применимо к каждому из элементарных переходов $l, l' \leftarrow\rightarrow m, m'$. Однако мы должны будем принимать во внимание

правила отбора; вообще говоря, будет невозможно перейти от какой-либо из γ_l комплексий состояния E_l к некоторому произвольному состоянию E_m; возможные переходы будут подвержены ограничениям. Для каждого из этих переходов мы найдем законы поглощения и испускания [41] и [42] с коэфициентами $A(l, l', m, m')$ и $B(l, l', m, m')$ зависящими от двух систем индексов, до тех пор, пока различные уровни энергии отделены друг от друга.

Предположим теперь, что мы отбрасываем возмущающее поле так, что при этом различные уровни совпадают.

Интенсивность спектральных линий, наблюденных в этом случае, будет суммой интенсивности составляющих (разделенных в случае возмущающего поля), которые совпадают при этом. Это правило, называемое правилом *спектральной устойчивости*, показывает нам, каким образом мы должны написать условия испускания или поглощения для вырожденного атома.

Введем веса γ_l и γ_m двух состояний — начального и конечного. Эти веса показывают число различных уровней, приведенных к совпадению. Мы сможем обозначить через

$$A(m, l), \quad B(m, l), \quad B(l, m)$$

коэфициенты вероятностей совершенно так же, как в предыдущем параграфе; вероятность испускания света будет

$$P_{ml} = \gamma_m [A(m, l) + B(m, l)\rho],$$

тогда как вероятность поглощения атомом, который первоначально находился в одном из γ_l состояний E_l, составит:

$$P_{lm} = \gamma_l B(l, m)\rho.$$

Наше условие спектроскопической устойчивости дает в таком случае:

$$\gamma_l B(l, m) = \gamma_m B(m, l) = \sum_{l'\ m'} B(l, l';\ m, m')$$

$$\gamma_m A(m, l) = \sum_{l'\ m'} A(l, l';\ m, m'),$$

откуда, принимая во внимание соотношения [40], [42], получаем:

$$\gamma_l B(l, m) = \gamma_m B(m, l) = \gamma_m A(m, l) \frac{c^3}{8\pi h\nu^3}. \qquad [VI, 42']$$

75. Эффект Комптона. Общие формулы для всякой реакции с участием излучения

В примере, приведенном в предыдущем параграфе, мы рассматривали явления поглощения или испускания отдельно. В других переходах однако во многих случаях имеет место одновременное испускание одного кванта и поглощение другого.

Какие же правила теории вероятности применимы в этом случае? Этот вопрос изучался многими авторами, следовавшими методу Эйнштейна: они допускают a priori простые гипотезы и с их помощью определяют затем произвольные коэфициенты, таким образом, чтобы они удовлетворяли закону Планка для излучения.

Все эти результаты получаются гораздо проще, как следствие статистики § 69 и 70. Мы начнем с примера *эффекта Комптона*, который обычно рассматривают как столкновение фотона с электроном. Нам будет достаточно указать условия удара.

До столкновения мы имели фотон $h\nu_1$, и электрон с кинетической энергией E_1; после столкновения эти величины имеют значение $h\nu_2$ и E_2. Следовательно, с точки зрения теории излучения все сводится к тому, чтобы взять фотон в ячейке A_1 частоты ν_1 и поместить его в ячейку A_2 частоты ν_2; при этом закон сохранения энергии дает:

$$h\nu_1 + E_1 = h\nu_2 + E_2. \qquad \text{[VI, 43]}$$

Если p_1 и p_2 числа фотонов в ячейках A_1 и A_2 перед ударом, то после удара эти числа равны $p_1 - 1$ и $p_2 + 1$; наши статистические правила заставляют нас допустить, что вероятность получить фотон в ячейку A_1 пропорциональна p_1; вероятность того, что его можно будет поместить в ячейку A_2, пропорциональна $1 + p_2$; следовательно, общая вероятность имеет вид:

$$P_{12} = a_{12} p_1 (1 + p_2). \qquad \text{[VI, 44]}$$

Обратным процессом будет возвращение фотона из ячейки A_2, содержащей сначала $p_2' = 1 + p_2$ объектов, в ячейку A_1, содержащую $p_1' = p_1 - 1$ объектов; обе ячейки A_1, A_2 определяют частоту и направление распространения фотонов. Допуская, что в обратных явлениях участвуют те же ячейки, мы говорим тем самым, что направления фотонов будут те же, но с обратным знаком. Следовательно, вероятность обратной реакции при наших предположениях будет равна

$$P_{21} = a_{21} p_2' (p_1' + 1), \qquad \text{[VI, 45]}$$

где $p_2' = 1 + p_2$ и $p_1' = p_1 - 1$.

В том случае, когда вся система помещена в сосуд с температурой T, равновесие требует, чтобы число переходов $1 \to 2$ было равно числу обратных переходов $2 \to 1$. Среднее число фотонов в ячейках A_1 и A_2 будет дано следующими формулами, вытекающими из закона излучения Планка:

$$\overline{p_1} = \overline{p_1'} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu_1}{kT}} - 1}; \qquad \overline{p_2} = \overline{p_2'} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu_2}{kT}} - 1}. \qquad \text{[VI, 46]}$$

Мы должны также принимать во внимание тот факт, что электрон менее часто находится в состоянии с кинетической

энергией E_1, чем в состоянии с кинетической энергии E_2, при условии, что $E_1 > E_2$; законы распределения на основании хорошо известных формул получают вид:

$$Be^{-\frac{E}{kT}}. \qquad [VI, 47]$$

В общем, средняя „частота" перехода $1 \to 2$ выражается формулой:

$$Ba_{12}\bar{p}_1(\bar{p}_2+1)\,e^{-\frac{E_1}{kT}} = Ba_{12}\frac{e^{\frac{-E_1+h\nu_2}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu_1}{kT}}-1\right)\left(e^{\frac{h\nu_2}{kT}}-1\right)}; \qquad [VI, 48]$$

и, точно так же, для обратного перехода:

$$Ba_{21}\frac{e^{\frac{-E_2+h\nu_1}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu_1}{kT}}-1\right)\left(e^{\frac{h\nu_2}{kT}}-1\right)} \qquad [VI, 48']$$

Равновесие будет иметь место в том случае, если два выражения [48] и [48'] равны; вследствие [43] показательные функции, входящие в числитель, также равны и мы приходим, стало-быть, к выражению:

$$a_{12} = a_{21}; \qquad P_{12} = P_{21}. \qquad [VI, 49]$$

Вероятность этих двух обратных реакций дается формулами [44] и [45].

В этом рассуждении мы молчаливо допустили, что изменение кинетической энергии электронов (которое сопровождается изменением количества движения), т. е. переход из одной ячейки в другую, не играет особенной роли. Это вполне строго соответствует случаю классической статистики; но для электронов, как и для атомов, различные статистики практически эквивалентны, при условии, что число частиц очень мало сравнительно с числом ячеек. Наше правило приводит, следовательно, к выводу, что столкновения электронов и фотонов стремятся установить распределение [47] для электронов и [46] для фотонов. Распределение [47] есть не что иное, как распределение скоростей по хорошо известному классическому закону Максвелла.

Чему учит нас этот подсчет? Важным пунктом является равенство [49] коэфициентов P_{12} и P_{21}, которые дают нам вероятность двух обратных переходов. Все остальное, т. е. формулы [46] и [47], вытекает уже непосредственно из предыдущих рассуждений. Гипотеза, служащая базой для нашей статистики независимых частиц (§ 68 и 69), позволяет нам написать простые правила [44] и [45], согласие которых с законом Планка заранее известно.

Какие практически применимые формулы можно вывести из этих законов? Для решения этого вопроса достаточно будет перейти от чисел p_1 и p_2 к выражениям для плотности энергии излучения; числовой подсчет соответственно проведенному в предыдущем параграфе (уравнения [41] и [42]) дает[1]:

$$P_{12}=\rho(\nu_1)[A_2+B\rho(\nu_2)], \qquad P_{21}=\rho(\nu_2)[A_1+B\rho(\nu_1)], \qquad \text{[VI, 50]}$$

где $$A_2=B\frac{8\pi h\nu_2^3}{c^3}; \quad A_1=B\frac{8\pi h\nu_1^3}{c^3}.$$

Это как раз правила, которые были установлены Эйнштейном, Эренфестом и Паули.

76. Обобщения. Столкновение между частицами, подчиняющимися различным статистикам

Мы можем распространить результаты предыдущего параграфа и рассматривать вопрос о столкновениях между различными видами частиц. Предположим, что мы наблюдаем столкновение, в котором принимают участие частицы $A_1, A_2, \ldots, A_i \ldots$, коэфициенты заполнения которых (в смысле введенном в § 69 и 70), имеют значения $b_1, b_2, \ldots, b_i$. Столкновение в таком случае будет заставлять переходить объект из ячейки, где первоначально находилась p_{1i} сходных объектов, в другую ячейку, где таких объектов до реакции было p_{2i}. Мы предполагаем, что вероятность найти предмет A_i в первоначальной ячейке пропорциональна p_{1i}, а вероятность, что он окажется в последующей ячейке, пропорциональна $1-b_i p_{2i}$. В общем вероятность перехода будет иметь вид:

$$P_{1\to 2}=a_{1\to 2}\prod_i p_{1i}(1-b_i p_{2i}). \qquad \text{[VI, 51]}$$

В обратном переходе нужно взять одну частицу во второй ячейке, которая будет содержать $p_{2i}'=1+p_{2i}$, и обратно переложить ее в первую ячейку которая будет содержать $p_{1i}'=p_{1i}-1$, так что обратная реакция будет характеризоваться законом вида:

$$P_{2\to 1}=a_{2\to 1}\prod_i p_{2i}(1-b_i p_{1i}'). \qquad \text{[VI, 52]}$$

---

[1] Возьмем, например, уравнение [44] и заменим в нем средние величины $\overline{p_1}$ и $\overline{p_2}$ их выражениями:

$$\overline{p_1}=\frac{n_1}{g_1}=\frac{\rho(\nu_1)\,d\nu_1}{g_1 h\nu_1}=\frac{c^3\rho(\nu_1)}{8\pi h\nu_1^3}$$

и

$$\overline{p_2}=\frac{c^3\rho(\nu_2)}{8\pi h\nu_2^3},$$

что дает первую из формул [50]. Что касается второй, относящейся к P_{21}, то мы сможем получить из формулы [45], заменяя в ней $\overline{p_1'}$ и $\overline{p_2'}$ их средними.

Пусть E_{1i} и E_{2i} энергия частиц A_i в первой и последней ячейках. Закон сохранения энергии дает:

$$\sum E_{1i} = \sum E_{2i}. \qquad \text{[VI, 53]}$$

Мы сможем еще несколько обобщить постановку вопроса и предположить, что предмет A_i взят не в одной только ячейке, а в некоторой области фазового пространства, содержащей g_{1i} ячеек, для того, чтобы впоследствии быть помещенным в другую область, содержащую g_{2i} ячеек. Обозначим через n_{1i} и n_{2i} числа предметов до удара в этих двух сериях ячеек. Получаем:

$$p_{1i} = \frac{n_{1i}}{g_{1i}};$$

соотношения [51] и [52], таким образом, приобретут вид:

$$P_{1\to 2} = a_{1\to 2} \prod_i n_{1i} (g_{2i} - b_i n_{2i}); \qquad \text{[VI, 54]}$$

$$P_{2\to 1} = a_{2\to 1} \prod_i n_{2i}' (g_{1i} - b_i n_{1i}'). \qquad \text{[VI, 55]}$$

Мы должны написать, что в состоянии изотермического равновесия эти две противоположные реакции полностью компенсируются. Числа n_i в таком случае даются формулой:

$$n_i = \frac{g_{1i}}{e^{\alpha + \frac{E_{1i}}{kT}} + b_i}, \qquad \text{[VI, 56]}$$

которая включает случаи Бозе-Эйнштейна ($b = -1$) и Ферми-Дирака ($b = +1$) как частные. Подставляя в уравнение [54] значения $\overline{n_{1i}}$ и $\overline{n_{2i}}$, находим:

$$P_{1\to 2} = a_{1\to 2} \prod_i \frac{g_{1i} g_{2i} \, e^{\alpha + \frac{E_{2i}}{kT}}}{\left(e^{\alpha + \frac{E_{1i}}{kT}} + b_i\right)\left(e^{\alpha + \frac{E_{2i}}{kT}} + b_i\right)}. \qquad \text{[VI, 57]}$$

Для обратной реакции [55] точно так же получим, подставляя в уравнение [55], значения $\overline{n_1'_i}$ и $\overline{n'_{2i}}$ из [56]:

$$P_{2\to 1} = a_{2\to 1} \prod_i \frac{g_{1i} g_{2i} \, e^{\alpha + \frac{E_{1i}}{kT}}}{\left(e^{\alpha + \frac{E_{1i}}{kT}} + b_i\right)\left(e^{\alpha + \frac{E_{2i}}{kT}} + b_i\right)}; \qquad \text{[VI, 58]}$$

Показательные множители содержат сумму энергий в начальном (первом) и конечном (втором) состоянии. В силу соотношений [53] эти две суммы равны и условие $P_{12} = P_{21}$ влечет

$$a_{12} = a_{21}. \qquad \text{[VI, 59]}$$

Равенство коэфициентов a_{12} и a_{21} гарантирует нам, что в состоянии изотермического равновесия в среднем будет такое же число переходов из первого состояния во второе $1 \to 2$, как из второго в первое $2 \to 1$.

Мы можем перейти от законов [54] и [55] к тем, которые позволяют ввести *плотность энергии излучения*, в том случае, когда рассматриваемые частицы — *фотоны*. Преобразование делается также, как и в предыдущем параграфе и дает:

$$P_{12} = \prod_i \rho(\nu_{1i}) [A_{2i} + B_i \rho(\nu_{2i})]; \quad P_{21} = \prod_i \rho(\nu_{2i}) [A_{1i} + B_i \rho(\nu_{1i})], \quad [VI, 60]$$

где

$$A_{2i} = B_i \frac{8\pi h \nu^3_{2i}}{c^3}; \quad A_{1i} = B_i \frac{8\pi h \nu^3_{1i}}{c^3}. \quad [VI, 61]$$

Последние формулы будут применимы к очень широкому классу вопросов при изучении законов фотохимических реакций. Если реакция происходит с поглощением частоты ν_{1i} и с испусканием частоты ν_{2i}, то при этом скорость реакции должна будет зависеть от плотности излучения на основании формул вида [60].

77. *H*-теорема Больцмана. Возрастание энтропии

Доказанные нами формулы позволяют изучить все типы реакций и ударов, при которых частицы обмениваются энергией. До сих пор мы рассматривали только состояние изотермического равновесия; допустим теперь, что в начале опыта имело место некоторое совершенно произвольное состояние, и покажем, что распределение g_{1i} эволюционирует в сторону наиболее вероятного состояния[1]. Этот вопрос, о котором говорит знаменитая *H-теорема* Больцмана, теорема, доказательство которой было очень трудно в классической теории, но в квантовой механике не представляет затруднений.

Возьмем реакцию такого типа, как мы рассматривали в предыдущем параграфе, и изучим полное изменение числа n_{1i} частиц в области $(1, i)$ фазового пространства, содержащей g_{1i} ячеек. Это изменение будет результатом двух взаимно обратных процессов [54] и [55]

$$\frac{dn_i}{dt} = P_{21} - P_{12} = a_{12} \left\{ \prod_k n_{2k} (g_{1k} - b_k n_{1k}) - \right.$$

$$\left. - \prod_k n_{1k} (g_{2k} - b_k n_{2k}) \right\}. \quad [VI, 62]$$

[1] *H. Pauli*, Probleme der modernen Physik, Somerfeld Festschrift Hirzel, Leipzig (1928), стр. 30.
Schrodinger, Ann. d. Physik, t. 83, (1927), стр. 956.
L. Nordheim, Proc. Roy. Soc. A. 119 (1928), стр. 689.

Энтропия на основании наших формул [24] или уравнений [V, 11] и [V, 20] имеет вид:

$$\log P = \frac{S}{k} = \sum_i \left[\left(n_i - \frac{g_i}{b_i} \right) \log (g_i - n_i b_i) - \right.$$

$$\left. - n_i \log n_i + \frac{g_i}{b_i} \log g_i \right], \qquad [VI, 63]$$

так что изменению dn_i соответствует изменение энтропии:

$$\frac{1}{k} dS = \sum \log \frac{g_i - b_i n_i}{n_i} dn_i. \qquad [VI, 64]$$

Предположим, что в начале опыта имеет место произвольное распределение, характеризуемое числами n_i; допустим, далее, что эти числа во время реакции могут изменяться согласно формуле [62]. Для упрощения будем считать, что существует только один вид реакции. Если бы их было несколько, то нужно было бы взять просто сумму выражений [62], относящихся к различным реакциям. Важно отметить, что мы знаем только вероятность переходов $1 \to 2$ и $2 \to 1$.

Мы не можем сказать с уверенностью, в какой момент и при каких условиях произойдет та или другая из этих обратных реакций. При этом становится бесцельным различать n_{1k} и n'_{1k}, т. е. числа частиц в ячейках до реакции $1 \to 2$ или до $2 \to 1$. Мы допускаем, что эти два числа равны и выражают среднее распределение частиц.

С течением времени эти числа постепенно изменяются со средней скоростью, данной формулой [62], и вызывают на основании [64] постепенное изменение энтропии S:

$$\frac{1}{k} \frac{dS}{dt} = \sum_{(1l)} a_{12} \log \frac{g_{1l} - b_l n_{1l}}{n_{1l}} \left[\prod_k n_{2k} (g_{1k} - b_k n_{1k}) - \prod_k n_{1k} (g_{2k} - b_k n_{2k}) \right];$$

$$- \sum_{(2l)} a_{12} \log \frac{g_{2l} - b_l n_{2l}}{n_{2l}} \left[\prod_k n_{2k} (g_{1k} - b_k n_{1k}) - \prod_k n_{1k} (g_{2k} - b_k n_{2k}) \right].$$

Мы при этом приняли во внимание изменение $\frac{dn_{1l}}{dt}$, выраженное формулой [62] и изменения $\frac{dn_{2l}}{dt}$, которые вытекают из того же выражения, с обратным знаком.

Эти формулы можно еще преобразовать. Мы заменим сумму логарифмов логарифмом произведения и введем новые переменные

$$X_1 = \prod_k \frac{g_{1k} - b_k n_{1k}}{n_{1k}}; \quad X_2 = \prod_k \frac{g_{2k} - b_k n_{2k}}{n_{2k}}, \qquad \text{[VI, 65]}$$

откуда получается:

$$\frac{dS}{dt} = a_{12} \prod_k n_{1k} n_{2k} (X_1 - X_2) (\log X_1 - \log X_2). \qquad \text{[VI, 66]}$$

Этой формулы достаточно для нашего доказательства; действительно, заметим прежде всего, что X_1 и X_2 величины положительные, так как в случае статистики Бозе-Эйнштейна b_k равняется -1, так что множители положительные; а у Ферми-Дирака хотя b_k равно $+1$, однако всегда $n_{1k} \leqslant g_{1k}$.

С другой стороны, в интервале от 0 до ∞ логарифм есть возрастающая монотонная функция от X, так, что мы всегда будем иметь один и тот же знак для $X_1 - X_2$ и для $\log X_1 - \log X_2$, откуда следует:

$$(X_1 - X_2) (\log X_1 - \log X_2) \geqslant 0.$$

Приведенное выражение может равняться нулю только в том случае, если $X_1 = X_2$.

Этот результат нам дает

$$\frac{dS}{dt} \geqslant 0. \qquad \text{(VI, 67)}$$

Мы видим, следовательно, истинное значение этого доказательства: наиболее вероятное изменение энтропии — это ее возрастание. Флюктуации могут происходить в течение изменения энтропии и она даже может подвергнуться мгновенному уменьшению, но общий ход развития будет дан формулой [67]. Это ясно видно из тех замечаний, которые мы сделали в начале этого параграфа; об эволюции отдельной изолированной системы мы не сможем ничего сказать, так как не знаем точно законов элементарных процессов; все, что мы знаем, сводится к формулам вероятностей [62], которые позволяют нам найти наиболее вероятное изменение данных величин n_i или S.

Мы можем продолжить предыдущее рассуждение и посмотреть, каким образом оно нас приводит к законам распределения Бозе-Эйнштейна или Ферми-Дирака для состояния равновесия; равновесие будет только в том случае, когда обе величины X_1 и X_2 равны (уравнение [65]). Напишем равенство их логарифмов; мы получим условие:

$$\log X_1 - \log X_2 = \sum_k \log \frac{g_{1k} - b_k n_{1k}}{n_{1k}} - \sum_k \log \frac{g_{2k} - b_k n_{2k}}{n_{2k}} = 0. \qquad \text{[VI, 68]}$$

Но это условие равновесия должно быть осуществлено не только для одной какой-либо определенной реакции, но для всех вообще реакций, которые могут происходить между рассматриваемыми частицами. Единственно ограничивающим условием является закон сохранения энергии:

$$\sum_k E_{1k} - \sum_k E_{2k} = 0, \qquad [VI, 69]$$

где E_{1k} и E_{2k} выражают энергии частиц до и после процесса. Для того, чтобы соотношение [69] автоматически во всех случаях вело к соотношению [68], необходимо, очевидно, чтобы

$$\log \frac{g_{1k} - b_k n_{1k}}{n_{1k}} = \alpha + \beta E_{1k}. \qquad [VI, 70]$$

Коэфициент α может отличаться от нуля для тех частиц, число которых остается постоянным во время реакции, так что каждой частице $(1, k)$ до реакции соответствует другая частица $(2, k)$ того же типа после реакции. Таков будет случай материальных частиц (атомы, электроны, молекулы и т. п.), и формула [70] даст нам снова статистику Бозе-Эйнштейна или Ферми-Дирака.

$$n = \frac{g}{e^{\alpha + \beta E} + b}, \quad \beta = \frac{1}{kT},$$

где $b = +1$ (Ферми) или $b = -1$ (Бозе)

Но для случая фотонов наши рассуждения должны быть изменены. Их число не остается постоянным во время реакции; если бы мы допустили соотношение типа [70], то в формуле [68] остался бы член $-N\alpha$, где N число фотонов, появившихся во время реакции; мы, следовательно, должны допустить, что α равно нулю для случая фотонов, что, как мы уже видели в начале этой главы, дает нам формулу Планка.

Изложенное общее доказательство в значительной степени связано с неопределенностью, характеризующей элементарные законы. Прежде всего в силу *принципа неопределенности* Гейзенберга [§ 34] мы не можем знать с неограниченной точностью начальных условий системы; если мы хотим измерить координату q и соответствующий импульс p, то мы всегда это сделаем с некоторыми ошибками, равными Δq, Δp, произведение которых $\Delta q \Delta p$ не может быть меньше чем h; h есть величина ячейки Планка для случая одной степени свободы, и мы знаем только следующее: представляющая точка находится внутри некоторой определенной ячейки; форма ячеек зависит от физических условий измерения, т. е. от тех экспериментальных условий, которые предполагаются осуществленными. В частно-

сти, так как энергия E и время t суть сопряженные величины, которые относятся, как импульс к соответствующей координате, то E можно измерить точно только в том случае, если продолжительность измерения достаточно велика (так как измерение E равнозначно измерению частоты ν).

К этой неопределенности в начальных условиях присоединяется еще неопределенность элементарных законов; мы должны были предположить, что эти законы имеют статистический вид [62], и легко проверить, что новая механика не дает ничего больше. Рассмотрим, в частности, испускание или поглощение атома; мы вычислим электрический момент атома, который представится в виде матрицы, т. е. в виде совокупности величин вида

$$q_{nm} e^{2\pi i (\nu_n - \nu_m) t},$$

где $h\nu_n$ и $h\nu_m$ — уровни энергии; каждый из этих членов определяет испускание частоты $\nu_n - \nu_m$ (испускание, если $\nu_n > \nu_m$ и поглощение в противоположном случае).

Но что мы можем сказать о q_{nm}?

Это комплексная величина $b_{nm} e^{i\alpha_{nm}}$, амплитуда которой $b_{nm} = b_{mn}$ определена, но фаза α_{nm} неизвестна и подчиняется только условию $\alpha_{nm} = -\alpha_{mn}$ (матрица типа Эрмита). Это значит, что момент испускания и его фаза неопределенны. Существует только вероятность испускания, определяемая квадратом

$$|b_{nm}|^2 = |b_{mn}|^2 = q_{nm} q_{mn}.$$

Условие эрмитовости нашей матрицы дает нам равную априорную вероятность для двух обратных реакций $n \to m$ и $m \to n$, что соответствует как раз равенству двух коэфициентов a_{12} и a_{21}, которые мы допустили в предыдущем параграфе:

$$a_{12} = |b_{12}|^2; \quad a_{21} = |b_{21}|^2.$$

Эти общие замечания применяются ко всем другим случаям взаимодействия между атомными или световыми системами, как на это указал Паули в работе, цитированной в начале этого параграфа.

VII. Приложение статистики Ферми к свободным электронам в металлах

78. Значение статистики Ферми для электронов в металлах

Мы уже упоминали в § 66 о некоторых следствиях приложения статистики Ферми к свободным электронам в металле; главный результат сводился к тому, что электроны в металле

образуют почти совершенно вырожденный газ. Возвращаясь к этому вопросу посмотрим порядки величин. Мы получили (V, 29)

$$F_{II}(\alpha)=\frac{Nh^3}{V^2}(2\pi mkT)^{-3/2}=\frac{N^4h^3}{V}(2\pi MRT)^{-3/2}, \qquad [VII, 1]$$

где M — молекулярный вес газа и R постоянная идеального газа. Вспомним, что функция $F_{II}(\alpha)$ имеет следующий вид:

$$F_{II}(\alpha)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \frac{\sqrt{z}\,dz}{e^{\alpha+z}+1}$$

и приближенно может быть выражено [V, 29″], [V, 35]:

$$F_{II}(\alpha)=e^{-\alpha}-\frac{e^{-2\alpha}}{2^{3/2}}+\frac{e^{-3\alpha}}{3^{3/2}}-\ldots,$$

если α велико,

$$F_{II}(\alpha)=\frac{4}{3\sqrt{\pi}}(-\alpha)^{3/2}\left[1+\frac{\pi^2}{8\alpha^2}+\ldots,\right],$$

если α отрицательно и велико по абсолютному значению.

Мы вычислили уже [V, 9] выражение, стоящее в правой части равенства: для водорода $M=2$ при объеме $2{,}28\cdot10^4$ и температуре 300° абсолютных мы нашли число очень близкое к 10^{-5}. При этих условиях $F_{II}(\alpha)$ может быть представлено разложением [V, 29″], причем можно ограничиться одним первым членом $e^{-\alpha}$, т. е. мы получаем условия идеального газа.

Если вышеприведенные условия не соблюдаются, говорят, что газ обнаруживает признаки вырождения. Это произойдет в случае, если мы будем вынуждены принять в расчет второй член разложения [V, 29″].

Примем за критерий начала вырождения достижение функцией $F_{II}(\alpha)$ значения порядка 0,01; $e^{-\alpha}$ будет этого же порядка, а второй член разложения [V, 29″] представит собой тогда поправку порядка $1^0/_0$. Из статистики Ферми следует, что свойства такого газа будут заметно отличаться от свойства идеального газа. По [1] это произойдет при температуре T, удовлетворяющей условию:

$$\left(\frac{T}{300}\right)^{3/2}=\frac{10^{-5}}{10^{-2}}=10^{-3}, \qquad [VII, 2]$$

т. е. при $T=3°$ (всегда рассчитано при $V=2{,}23\cdot10^4$)
Значительное вырождение наступает тогда, когда второй член в [V, 29] по порядку величины приближается к первому. Это будет иметь место, например, при настолько сильном сжатии водорода, что уже при

$$V=10\ см^3,\quad T=3°, \qquad [VII, 3]$$

а не при $V=2{,}23.10^4$.

Вернемся теперь к *электронам в металлах* и примем, как это делает Паули, что в одновалентных металлах на атом приходится один свободный электрон. Отсюда следует, что молекулярный объем электронного газа имеет порядок величины 10 см³. Какова же будет температура, дающая для электронного газа сильное вырождение? По формуле [I] эта температура обратно пропорциональна молекулярному весу газа; чтобы оказаться в условиях, соответствующих [3] мы должны взять:

$$T=\frac{3M_{\text{H}_2}}{M_{\text{электрона}}}=2\cdot1800\cdot3=10\,800^\circ K; \qquad \text{[VII, 4]}$$

очевидно, при всех обычных температурах электронный газ будет почти совершенно вырожденным.

Таким образом, мы будем находиться в условиях, изученных в § 62 и должны только принять во внимание вращение электрона; в каждую ячейку фазового пространства мы можем поместить два электрона с противоположными направлениями вращения, что соответствует гипотезам § 65.

В отсутствии магнитного поля электроны в ячейках стремятся соединиться попарно таким образом, чтобы их кинетическая энергия была наименьшей. Воспользуемся[1] элементарным расчетом § 62 (уравнения [V, 39] и [V, 40]; предположим, что каждой ячейке фазового пространства соответствует весь объем V в координатном пространстве. Кроме того, в пространстве моментов каждой ячейке должен соответствовать некоторый сферический слой, заключенный между значениями момента p и $p+\mathrm{d}p$. Стало быть объем ячейки равен:

$$\mathrm{d}\Phi=\int \mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z\,\mathrm{d}p_x\,\mathrm{d}p_y\,\mathrm{d}p_z=V\,4\pi p^2\,\mathrm{d}p=h^3. \qquad \text{[VII, 5]}$$

При абсолютном нуле электроны располагаются в ячейках, соответствующих значениям p, лежащим в интервале между p и некоторым максимальным значением $p=p_0$. При условии, что общее число Z_0 ячеек равно $\frac{1}{2}N$, получится

$$\frac{4}{3}\pi p_0^3 V=h^3\,Z_0=\frac{Nh^3}{2}. \qquad \text{(VII, 6)}$$

Кинетическая энергия при абсолютном нуле выразится формулой:

$$U_0=\int_0^{p_0} 2\,\frac{p^2}{2m}\,\frac{4\pi V}{h^3}\,p^2\mathrm{d}p=\frac{4\pi V}{5mh^3}\,p_0^5=\frac{3}{10}\,\frac{Nh^2}{m}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3} \qquad \text{[VII, 7]}$$

совпадающей с нашим результатом [V, 39], при условии введения коэфициента G.

---

[1] *Frenkel*, Zts. f. Phys., 49 (1928), стр. 31.

Предположим теперь, что мы имеем магнитное поле H; предыдущее распределение не будет больше соответствовать минимуму энергии, так как мы должны принять в расчет магнитную энергию. Рассмотрим пару электронов, расположенных в одной ячейке; один из них ориентирован параллельно полю, второй по противоположному направлению; если мы сможем повернуть этот последний по направлению поля, мы уменьшим на $2\mu H$ его магнитную энергию (μ_0 магнитный момент электрона).

После этого поворота мы получим два электрона, расположенных в одной и той же ячейке и одинаково ориентированных; их все четыре квантовые числа будут равны, что противоречит принципу Паули. Если мы хотим повернуть наш электрон, мы должны перенести его за пределы занятых ячеек в какую-либо пустую ячейку; это означает увеличение его кинетической энергии.

Подобный двойной процесс позволит уменьшить полную энергию лишь в том случае, если увеличение кинетической энергии мало. При этом будут играть роль только электроны, расположенные в самых наружных слоях сферической области [6], иными словами, только наиболее быстрые электроны могут быть ориентированы магнитным полем. Пусть $N_2=2Z_2$ будет число этих „холостых" электронов. Мы должны будем рассмотреть $Z_0 - Z_2$ центральных сферических слоев, занятых парами электронов; эти ячейки будут ограничены сферой радиуса p_1. Между сферами радиусов p_1 и p_2 мы будем иметь $2Z_2$ ячеек для одиночных электронов, ориентированных параллельно полю; отсюда получим соотношения, аналогичные [6]

$$\left.\begin{aligned}\frac{4\pi V}{3}p_1^3 &= h^3(Z_0 - Z_2);\\ \frac{4\pi V}{3}p_2^3 &= h^3(Z_0 + Z_2).\end{aligned}\right\} \qquad \text{[VII, 8]}$$

Тогда кинетическая энергия электронов будет

$$U=2\int_0^{p_1}\frac{p^2}{2m}\frac{4\pi V}{h^3}p^2\mathrm{d}p+\int_{p_1}^{p_2}\frac{p^2}{2m}\frac{4\pi V}{h^3}p^2\mathrm{d}p=\frac{2\pi V}{5mh^3}(p_1^5+p_2^5) \qquad \text{[VII, 9]}$$

Принимая в расчет [8] и вводя общий магнитный момент системы электронов M:

$$M=\mu_0 N_2=2\mu_0 Z_2, \qquad \frac{Z_2}{Z_0}=\frac{M}{\mu_0 N}, \qquad \text{[VII, 10]}$$

для кинетической энергии мы находим выражение

$$U=\frac{1}{2}U_0\left[\left(1-\frac{M}{\mu_0 N}\right)^{5/3}+\left(1+\frac{M}{\mu_0 N}\right)^{5/3}\right]. \qquad \text{[VII, 11]}$$

Полная энергия E получится, если прибавить магнитную энергию $-MH$.

$$E=U-MH. \qquad [VII,12]$$

Условия ее минимума приводят к уравнению:

$$\frac{\partial E}{\partial M}=\frac{\partial U}{\partial M}-H=0,$$

которое дает

$$H=\frac{5U_0}{6\mu_0 N}\left[\left(1+\frac{M}{\mu_0 N}\right)^{1/3}-\left(1-\frac{M}{\mu_0 N}\right)^{1/3}\right]. \qquad [VII,13]$$

Практически для слабых полей, число непарных электронов будет очень мало; поэтому M очень мало по сравнению с $\mu_0 N$. Разлагая в ряд и сохраняя только первый член, найдем:

$$H=\frac{10}{9}\frac{U_0 M}{\mu_0^2 N^2}=\frac{10}{9}\frac{E_0}{\mu_0^2 N}M, \qquad [VII,14]$$

где E_0 — средняя кинетическая энергия электрона. Таким образом, мы получим магнитную восприимчивость при абсолютном нуле

$$\chi_0=\frac{M}{VH}=\frac{9}{10}\frac{\mu_0^2 N}{E_0 V}, \qquad [VII,15]$$

в согласии с нашей формулой [V, 69], принимая во внимание соотношение [63] для случая электрона ($\mu^2=3\mu_0^2$).

Эти элементарные рассуждения объясняют электронное происхождение парамагнетизма, независящего от температуры. Френкель попробовал обобщить эти результаты и найти аналогичную интерпретацию ферромагнетизма. Для этой цели он вводит гипотезу парной связи магнитных моментов электронов. Эта парная связь стремилась бы ориентировать все элементарные магнитики параллельно друг к другу, что невозможно сделать без увеличения кинетической энергии (удвоение числа ячеек в вышеприведенном рассуждении). Эта гипотеза парной связи между электронными магнитиками не нова; она играет важную роль в теории мультиплетных спектров; там для каждого электрона есть вектор $\vec{l}$ (момент количества движения орбиты) и вектор $\vec{s}$ (собственный момент количества движения электрона или спин). Для объяснения многообразия спектральных термов приходится ввести понятие связи между отдельными векторами s и l для различных электронов; во *втором приближении* учитывается связь между результирующими векторов s и l.

Таким образом, можно связать ферромагнетизм с гипотезой парной связи.

Нужно будет рассмотреть связь между самими электронными магнитиками, атомными магнитиками и взаимную связь между магнитным моментом электронного газа и магнитным моментом атомной решетки. Такой предварительный набросок теории не дает нам в сущности ничего нового и просто заменяет молекулярное поле Вейсса термином *парная связь*. Предложенная идея оказывается однако более интересной, если попробовать уточнить смысл этой связи.

Речь идет о совсем недавней попытке сделать это при помощи волновой механики. Новая квантовая механика, пользуясь теорией групп, позволяет дать полную интерпретацию сил этой связи, а также и химических сил, и понятия валентности. Гейзенберг [1] приложил тот же метод к проблеме ферромагнетизма и получил формулы, приближенно совпадающие с формулами Ланжевена и Вейсса.

Из нашей общей теории можно вывести интересное заключение относительно *эффекта Комптона - в металлах*.

Известно, что эффект Комптона представляет собой столкновение между фотоном и электроном, при котором электрон отклоняется от своего пути, причем его кинетическая энергия изменяется. Фотон также отклоняется и меняет частоту. Возвращаясь к терминологии данной главы мы должны будем сказать, что вследствие этого столкновения электрон перепрыгнул из одной ячейки фазового пространства в другую (изменение кинетической энергии и момента количества движения). Это может произойти, очевидно, только в том случае, если следующая ячейка свободна; если же она занята, переход невозможен по принципу Паули.

В металлах средняя кинетическая энергия электронов порядка 11^{-11} эрга (6 вольт); если действовать на металл видимым светом, то изменение энергии вследствие эффекта Комптона достигает максимум 10^{-16} эрга; так как все соответствующие ячейки оказываются занятыми, перехода не будет. Только при освещении жесткими рентгеновскими лучами можно будет наблюдать эффект Комптона, так как при этом изменение энергии будет значительно больше и электрон сможет перепрыгнуть в пустую ячейку.

79. Электропроводность и теплопроводность металлов (Зоммерфельд). Постановка вопроса

Мы подчеркнули в предыдущем параграфе, что в металлах свободные электроны образуют почти совершенно вырожденный газ. Нужно отчетливо уяснить себе, что это значит; если бы

---

[1] Probleme der modernen Physik, Sommerfeld Festschrift, Hirzel Leipzig (1928 г.) стр. 11, см. также *F. Bloch* Z. Physik, 53, 216, 1929, 61, 206, 1930.

[2] *W. Bothe*, Z. Physik, 46, 333, 1928.

в некотором объеме V находился газ свободных электронов той же плотности, что и в металле, то это был бы вырожденный газ.

Электроны будут распределены между некоторым весьма ограниченным числом стационарных орбит (каждая ячейка h^3 соответствует определенной орбите) и будут достаточно долго оставаться на них.

Весьма вероятно, что в металлах так называемые свободные электроны пробегают вполне определенные пути вокруг достаточно большого числа атомов кристаллической решетки. До тех пор, пока мы не сможем изучить непосредственно эти траектории электронов, мы вынуждены удовлетвориться, как приближением, картиной вырожденного газа.

Уточним еще раз порядки величин. Для серебра при температуре 300° абсолютных мы имеем $5{,}9 \cdot 10^{22}$ электронов на 1 см³. Атомный объем электронного газа составляет 10,3 см³; величина

$$F = \frac{Nh^3}{GV}(2\pi mkT)^{-3/2} = 2330 \qquad \text{[VII, 16]}$$

много больше единицы, что соответствует очень сильному вырождению. Кинетическая энергия на единицу объема равна 3×10^9 эргов, т. е. 3000 кгм. Давление, производимое электронами на поверхность металла, равно 2×10^5 атмосфер.

Прежде всего нам нужно подсчитать долю электронов в удельной теплоемкости металлов. По уравнениям (V, 38) и (V, 56) мы получаем для кинетической энергии

$$U = \frac{3}{2} G \frac{VkT}{h^3}(2\pi mkT)^{3/2} H(\alpha) = U_0 + \frac{1}{2}\gamma V T^2, \qquad \text{[VII, 17]}$$

где

$$U_0 = \frac{3Nh}{10m}\left(\frac{3N}{4\pi GV}\right)^{2/3}; \quad \gamma = \frac{4\pi^3 mG}{3h^2} k^2 \left(\frac{3N}{4\pi GV}\right)^{1/3}. \qquad \text{[VII, 18]}$$

Удельная теплоемкость (на электрон) c_v будет равна:

$$c_v = \frac{1}{N}\frac{\partial U}{\partial T} = \gamma \frac{V}{N} T = \frac{\pi^2 mk^2}{h^2}\left(\frac{4\pi GV}{3N}\right)^{2/3} T. \qquad \text{[VII, 19]}$$

Она исчезает при $T = 0$ согласно теореме Нернста.

Вычисление порядков величин позволяет нам сравнить эту удельную теплоемкость с величиной $\frac{3}{2}k$, соответствующей старой теории:

$$\frac{2}{3}\frac{c_v}{k} = \frac{2}{3}\frac{\pi^2 mk}{h^2}\left(\frac{8\pi V}{3N}\right)^{2/3} \cdot 300 = 1{,}6 \cdot 10^{-2}.$$

Мы находим, следовательно, что, вследствие вырождения, удельная теплоемкость электронов будет порядка $^1/_{60}$ от удельной теплоемкости по старой кинетической теории; эта очень малая величина будет практически неопределима, и таким образом *затруднение с удельной теплоемкостью электронов исчезает.*

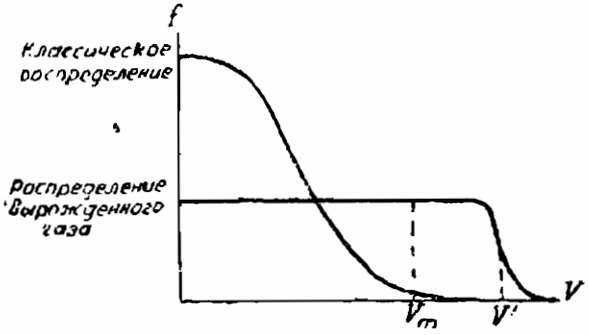
Новую теорию характеризует функция распределения

$$F_0 = \frac{1}{e^{\alpha + \frac{E}{kT}} + 1}, \qquad \text{[VII, 20]}$$

которая дает число электронов с кинетической энергией

$$E = \frac{1}{2} m v^2,$$

занимающих при температуре T одну ячейку фазового пространства.



Фиг. 18.

Если α положительно и велико, мы получим классическую кривую колоколообразного типа; но для нашего вырожденного газа α отрицательно и велико по абсолютному значению, и функция распределения имеет совсем другой вид.

Она представляет собой длинный прямолинейный отрезок, параллельный оси Ov и быстро спадающий до нуля в конце. Этот характер кривой и оправдывает элементарный подсчет предыдущего параграфа, где было предположено, что кривая распределения имеет внезапный спад в точке $v = v'$ (что справедливо точно при $T = 0$). Определим эту точку v' из условия, что F_0 уменьшается в ней до половины своего значения

$$\frac{m}{2} v'^2 = -kT\alpha; \qquad v' = \frac{1}{m}\sqrt{2mkT\alpha};$$

$$\alpha = -a.$$

Приведем значения α по двум гипотезам: старая гипотеза дает (по [V, 28], [V, 29], [V, 58])

$$e^{\alpha}=\frac{V}{Nh^3}G\,(2\pi mkT)^{3/2}, \qquad \text{[VII, 21]}$$

гипотеза вырождения (по [V, 37] и [V, 58]) дает

$$\alpha=-\frac{h^3}{2mkT}\left(\frac{3N}{4\pi GV}\right)^{2/3}\left[1-\frac{(2\pi mkT)^2}{12h^4}\left(\frac{3N}{4\pi GV}\right)^{-4/3}\right]. \qquad \text{[VII, 22]}$$

Легко вычислить скорость v' в случае вырождения:

$$v'=\frac{h}{m}\left(\frac{3N}{4\pi GV}\right)^{1/3}. \qquad \text{[VII, 23]}$$

Квадратный корень из среднего квадрата скорости получается из соотношения:

$$\frac{mv_m^2}{2}=\frac{u_0}{N}=\frac{3h^2}{10m}\left(\frac{3N}{4\pi GV}\right)^{2/3},$$

откуда

$$v_m=\sqrt{\frac{3}{5}}v'=0{,}774\,v'. \qquad \text{[VII, 24]}$$

В первом приближении скорости v_m и v' не зависят от температуры.

Займемся теперь проблемой проводимости.

80. Общие формулы Лорентца

Мы повторим классические рассуждения Лорентца [1], введя лишь новую функцию распределения вместо старой показательной функции.

Пусть по проводнику проходят стационарный электрический ток и стационарный тепловой поток; пусть E — электрическое поле, направленное по OX. Токи также следуют по этому направлению; свойства металла могут быть и функцией от x. Функция скоростей, следовательно, приобретает форму;

$$f_0(x, \xi, \eta, \zeta)=f_0(x, \xi, \eta, \zeta)+\xi\chi(x, \xi, \eta, \zeta), \qquad \text{[VII, 25]}$$

где f_0 будет в каждой точке обычной [2] функцией распределения, χ некоторой другой функцией тех же переменных, f_0 и χ будут зависеть только от величины общей скорости

$$v=\sqrt{\xi^2+\eta^2+\zeta^2},$$

где ξ, η, ζ составляющие скорости.

---

[1] Theory of electrons, стр. 63 — 67 или 268 — 273, Teubner 1909 г.

[2] Наша функция F_0 (ур. 20) дала нам h^3 электронов в ячейке фазового пространства. Для объема $d\tau$ и скоростей, заключенных между $\xi, \xi+d\xi$; $\eta, \eta+d\eta$; $\zeta, \zeta+d\zeta$ мы имеем область фазового пространства $m^3\,d\tau\,d\xi\,d\eta\,d\zeta$, которая содержит $G\frac{m^3}{h^3}\,d\tau\,d\xi\,d\eta\,d\zeta$ клеток при $G=2$.

$$f=2\,\frac{m^3}{h^3}\,F_0=2\,\frac{m^3}{h^3}\,\frac{1}{e^{\alpha+\frac{mv}{2vT}}+1}, \qquad \text{[VII, 25']}$$

т. е. получим опять формулу 26.

Мы должны будем обосновать эти различные утверждения и определить функции χ в предположении, что возмущение очень мало ($\xi\chi << f_0$). Рассмотрим электроны, находящиеся в объеме $d\tau(x, y, z)$, скорости которых заключаются между $\xi, \xi+d\xi$; $\eta, \eta+d\eta$; $\zeta, \zeta+d\zeta$; число их будет

$$n=f d\tau\, d\xi\, d\eta\, d\zeta. \qquad \text{[VII, 26]}$$

За малый промежуток времени dt эти электроны окажутся в точке с координатами $x+\xi\,dt$; $y+\eta\,dt$; $z+\zeta\,dt$ и их скорости вследствие ускорения, вызванного электрическим полем, будут:

$$\xi+\frac{eE}{m}dt,\ \eta,\ \zeta;$$

кроме того, вследствие столкновений исчезнет $a\,d\tau\,d\xi\,d\eta\,d\zeta\,dt$ электронов этого типа и появится вновь $b\,d\tau\,d\xi\,d\eta\,d\zeta\,dt$; мы предполагаем, что состояние установившееся, т. е. распределение определяется все еще функцией f и после интервала времени dt. Это дает нам условие:

$$f\left(x+\xi\,dt,\ y+\eta\,dt,\ z+\zeta\,dt;\ \xi+\frac{eE}{m}dt,\ \eta,\ \zeta\right)=f+(b-a)\,dt$$

или, дифференцируя:

$$\frac{eE}{m}\frac{\partial f}{\partial \xi}+\xi\frac{\partial f}{\partial x}=b-a, \qquad \text{[VII, 27]}$$

так как мы предположили, что f зависит только от x и не зависит от координат y, z. Нам остается определить коэфициенты a и b. Введем длину свободного пробега электронов $l(v)$, которая представляет собой эмпирическую функцию скорости: на пути $v\,dt$ число исчезнувших электронов будет равно:

$$\frac{v\,dt}{l}n=\frac{v}{l}f\,d\tau\,d\xi\,d\eta\,d\zeta\,dt, \qquad \text{[VII, 28]}$$

следовательно:

$$a=\frac{v}{l}f.$$

В состоянии температурного равновесия функция распределения есть f_0 и число электронов рассматриваемого типа остается постоянным; нужно, однако, чтобы вследствие столкновений прибывало столько же электронов, сколько исчезает; стало-быть, в состоянии равновесия получаем:

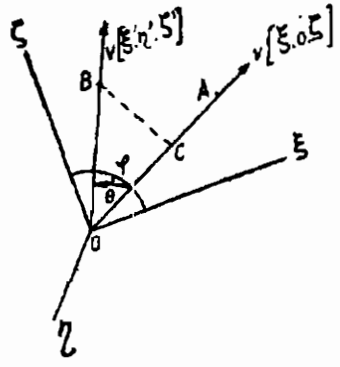
$$b=\frac{v}{l}f_0. \qquad \text{[VII, 29]}$$

Во что обращается это число b, если функция распределения будет не f_0, а $f_0+\xi\chi$ [25]? На этот вопрос невозможно ответить, если не воспользоваться специальными гипотезами.

Предположим, что удар будет неупругим; например, a исчезающих электронов поглощается некоторыми закрепленными атомами, испускающими в то же время b других электронов.

Если принять такую гипотезу, то мы обязаны будем рассматривать „испускание", как явление вполне определенное условиями на данном участке (температурой, концентрацией и т. д.) и должны будем принять, что число b возникающих электронов не зависит от функции распределения скоростей, но дается всегда формулой [29] с функцией f_0 при соответствующей температуре в рассматриваемой точке.

Можно принять другие гипотезы, которые приводят к совершенно иным результатам. Положим, что электроны претерпевают упругие столкновения с закрепленными атомами; скорость их по абсолютному значению остается той же, но направление ее меняется. Пусть $\mu(\theta)\,d\omega$ будет коэфициент вероятности отклонения на угол θ, вырезанный внутри телесного угла $d\omega$. За промежуток времени dt на рассеивающий объем $d\tau$ падает $vf dt$ электронов, откуда



Фиг. 19.

$$a = vf\left(\frac{1}{\xi}, \eta, \zeta\right) 2\pi \int_0^{\pi} \mu(\theta) \sin\theta \, d\theta, \quad [VII, 30]$$

причем интегрирование производится по всем направлениям θ; сравнивая с [28], мы получим длину l свободного пробега:

$$\frac{1}{l} = 2\pi \int_0^{\pi} \mu(\theta) \sin\theta \, d\theta. \quad [VII, 30']$$

Чтобы вычислить b, рассмотрим обмен электронов между направлениями OA с координатами (ξ, η, ζ) и OB с координатами (ξ', η', ζ'). Абсолютные величины скоростей мы считаем одинаковыми, так как рассеяние происходит без потери энергии:

$$v^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 = \xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2;$$

для простоты возьмем оси, при которых η равно нулю, что нисколько не меняет результата; пусть θ — угол AOB; между двумя направлениями и φ — двугранный угол между плоскостями $AO\xi$ и $BO\xi$. BC перпендикуляр, опущенный из B на OA. Спроектируем OCB на $O\xi$ — и получаем:

$$\text{пр. } OB = \xi' = \text{пр. } OC + \text{пр. } CB = \xi\cos\theta - \zeta\sin\theta\cos\varphi,$$

но ζ равно $\sqrt{v^2 - \xi^2}$ и, следовательно:

$$\xi' = \xi\left[\cos\theta - \sqrt{\frac{v^2}{\xi^2} - 1}\sin\theta\cos\varphi\right]$$

и число электронов, отклоненных от направления OB на OA, будет $vf(\xi', \eta', \zeta')\,\mu \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$, по нашему определению коэфициента $\mu(\theta)$. Следовательно:

$$b = v \int f(\xi', \eta', \zeta')\,\mu \sin\theta\, d\theta\, d\varphi;$$

пользуясь соотношением [25], получим:

$$b - a = v \int f(\xi', \eta', \zeta') - f(\xi, \eta, \zeta)]\,\mu \sin\theta\, d\theta\, d\varphi =$$

$$= v\chi \int (\xi' - \xi)\,\mu \sin\theta\, d\theta\, d\varphi. \qquad [VII, 30'']$$

Возьмем ξ' из предыдущей формулы и проинтегрируем по φ

$$\int_0^{2\pi} (\xi' - \xi)\, d\varphi = 2\pi\xi(\cos\theta - 1),$$

откуда:

$$b - a = 2\pi\chi\xi v \int_0^{\pi} (\cos\theta - 1)\,\mu(\theta) \sin\theta\, d\theta. \qquad [VII, 31]$$

Эта формула является точной. Вместо нее по простой гипотезе [29] мы получили бы:

$$b - a = \frac{v}{l}(f_0 - f) = -\frac{v}{l}\xi\chi. \qquad [VII, 31']$$

Говоря о длине свободного пробега в вопросах проводимости, мы видим, что под этим нужно подразумевать не истинную длину свободного пробега, определяемую равенством [30''], но некоторую величину l_1, определяемую из условия

$$\frac{1}{l_1} = 2\pi \int_0^{\pi} (1 - \cos\theta)\,\mu(\theta) \sin\theta\, d\theta \qquad [VII, 31'']$$

таким образом, чтобы оба выражения [31] и [31''] были эквивалентны. Если коэфициент рассеяния не зависит от θ, то оба определения [30''] и [31''] совпадают; в противном случае, надо избрать второе. Уточненное таким образом определение было дано Хаустоном[1]. В дальнейшем мы отбросим индекс 1 и будем через l обозначать длину свободного пробега, определенную из [31''].

Комбинируя формулы [27] и [31], получаем;

$$\xi\chi = -\frac{l}{v}\left[\xi\frac{\partial f}{\partial x} + \frac{eE}{m}\frac{\partial f}{\partial \xi}\right] \simeq -\frac{l}{v}\left[\xi\frac{\partial f_0}{\partial x} + \frac{eE}{m}\frac{\partial f_0}{\partial \xi}\right],$$

[1] Zts, f. Phys. т. 48, 1928 г., стр. 449.

Мы вернемся позднее к полному определению по *Хаустону*, *Френкелю* и *Блоху*, см. также *Кречманн*, Zts. f. Phys., т. 48, 1928 г., стр. 739.

так как во втором члене мы можем пренебречь поправкой $\xi\chi$, очень малой по сравнению с f_0.

В силу симметрии f_0, мы будем иметь:

$$\frac{\partial f_0}{\partial \xi} = \frac{\partial f_0}{\partial v}\frac{\partial v}{\partial \xi} = \frac{\xi}{v}\frac{\partial f_0}{\partial v},$$

откуда конечная формула:

$$\chi = -\frac{l}{v}\left[\frac{\partial f_0}{\partial x} + \frac{eE}{mv}\frac{\partial f_0}{\partial v}\right]. \qquad \text{[VII, 32]}$$

Эта формула вместе с определением [31'] представляет собой основание теории Зоммерфельда, исходящей, таким образом, из представления об *упругом* столкновении электронов с решеткой.

81. Вычисление проводимостей; электропроводность; рассмотрение длины свободного пробега электронов

Мы хотим определить электрический ток J и тепловой поток C через единицу поверхности перпендикулярной к OX; они даются уравнениями

$$\left.\begin{aligned} J &= e\int \xi f \,d\xi\, d\eta\, d\zeta; \\ C &= \frac{m}{2}\int \xi v^2 f \,d\xi\, d\eta\, d\zeta. \end{aligned}\right| \qquad \text{[VII, 33]}$$

Интегрировать нужно по всем значениям скоростей ξ, η, ζ. Принимая в расчет [32] и тот факт, что f_0 и χ зависят только от величины скорости v, получаем:

$$J = e\int \xi^2\chi \,d\xi\, d\eta\, d\zeta = \frac{e}{3}\int v^2\chi \,d\xi\, d\eta\, d\zeta = \frac{e}{3}\int v^2\chi 4\pi v^2\, dv. \qquad \text{[VII, 34]}$$

В самом деле, интеграл от ξf_0 исчезает, а ξ^2 можно заменить через $\frac{1}{3}v^2$.

Аналогично:

$$C = \frac{m}{2}\int \xi^2 v^2\chi \,d\xi\, d\eta\, d\zeta = \frac{m}{6}\int v^4\chi \,d\xi\, d\eta\, d\zeta = \frac{m}{6}\int_0^\infty v^4\chi 4\pi v^2\, dv. \qquad \text{[VII, 35]}.$$

Мы должны теперь исключить χ из уравнений [32] и [25'] и предполагая, что длина свободного пробега l есть какая-то функция скорости v и температуры T, находим:

$$J=-\frac{4\pi}{3}eG\frac{m^3}{h^3}\left[\frac{eE}{m}\int_0^\infty lv^2\frac{\partial F_0}{\partial v}\,dv+\int_0^\infty lv^3\frac{\partial F_0}{\partial x}\,dv\right],$$
$$C=-\frac{2\pi}{3}mG\frac{m^3}{h^3}\left[\frac{eE}{m}\int_0^\infty lv^4\frac{\partial F_0}{\partial v}\,dv+\int_0^\infty lv^5\frac{\partial F_0}{\partial x}\,dv\right]. \qquad [VII,36]$$

Первый интеграл мы можем преобразовать интегрированием по частям:

$$J=\frac{4\pi}{3}eG\frac{m^3}{h^3}\left[\frac{eE}{m}\int\frac{\partial}{\partial v}(lv^2)F_0\,dv-\int lv^3\frac{\partial F_0}{\partial x}\,dv\right],$$
$$C=\frac{2\pi}{3}mG\frac{m^3}{h^3}\left[\frac{eE}{m}\int\frac{\partial}{\partial v}(lv^4)F_0\,dv-\int lv^5\frac{\partial F_0}{\partial x}\,dv.\right] \qquad [VII,37]$$

С другой стороны, F_0 представлено выражением [20], в которое входят α и T, являющиеся функцией x.

$$\frac{\partial F_0}{\partial x}=-\frac{e^{\alpha+\frac{mv^2}{2kT}}}{\left[e^{\alpha+\frac{mv^2}{2kT}}+1\right]^2}\left[\frac{\partial\alpha}{\partial x}-\frac{mv^2}{2kT^2}\frac{\partial T}{\partial x}\right]. \qquad [VII,38]$$

Введем новую переменную u:

$$u=\frac{mv^2}{2kT},\quad F_0=\frac{1}{e^{\alpha+u}+1},\quad \frac{\partial F_0}{\partial u}=-\frac{e^{\alpha+u}}{(e^{\alpha+u}+1)^2}. \qquad [VII,39]$$

Дробь, которая стоит в уравнении [38], представляет собою не что иное, как производную $\frac{dF_0}{du}$. Введем эту новую переменную u и в другие интегралы [37]. Длина свободного пробега $l(v, T)$ будет тогда новая функция независимой переменной u и T:

$$L(u, T)=l(v, T)=l\left(\sqrt{\frac{2kTu}{m}}, T\right). \qquad [VII,40]$$

Отсюда получаем:

$$lv^2=\frac{2kT}{m}uL=\frac{2kT}{m}L_1\ (u, T),$$
$$lv^4=\left(\frac{2kT}{m}\right)^2u^2L=\left(\frac{2kT}{m}\right)^2L_2(u, T), \qquad [VII,41]$$
$$L_1=uL,\qquad L_2=u^2L,$$

Обозначение L, L_1, L_2 соответствует обозначениям, примененным в математическом приложении (в конце книги)

После всех этих преобразований формулы [37] получают, наконец, вид:

$$\left.\begin{aligned} J&=\frac{8\pi emG}{3h^3}\left[eEkT\int F_0\frac{\partial}{\partial u}(Lu)\,du-k^2T^2\frac{\partial\alpha}{\partial x}\int\frac{\partial F_0}{\partial u}Lu\,du+\right.\\ &\qquad\left.+k^2T\frac{\partial T}{\partial x}\int\frac{\partial F_0}{\partial u}Lu^2\,du\right],\\ C&=\frac{8\pi mG}{3h^3}kT\left[eEkT\int F_0\frac{\partial}{\partial u}(Lu^2)\,du-k^2T^2\frac{d\alpha}{\partial x}\int\frac{\partial F_0}{\partial u}Lu^2\,du+\right.\\ &\qquad\left.+k^2T\frac{\partial T}{\partial x}\int\frac{\partial F_0}{\partial u}Lu^3\,du\right].\end{aligned}\right\}\text{[VII, 42]}$$

В каждом из этих двух выражений оба последние интеграла могут быть проинтегрированы по частям. Точно также как и в преобразованиях [36] и [37] и здесь нужно предположить, что средняя длина свободного пробега остается конечной и для электронов с очень малыми скоростями, и не возрастает по показательному закону при больших скоростях, так что выражение $[Lu^n F_0]_0 \infty$ обращается в нуль.

$$\left.\begin{aligned} J&=\frac{8\pi emG}{3h^3}kT\left[\left(eE+kT\frac{\partial\alpha}{\partial x}\right)\int F_0\frac{\partial L_1}{\partial u}du-k\frac{\partial T}{\partial x}\int F_0\frac{\partial L_2}{\partial u}du\right],\\ C&=\frac{8\pi mG}{3h^3}k^2T^2\left[\left(eE+kT\frac{\partial\alpha}{\partial x}\right)\int F_0\frac{\partial L_2}{\partial u}du-k\frac{\partial T}{\partial x}\int F_0\frac{\partial L_3}{\partial u}du\right].\end{aligned}\right\}\text{(VII, 43)}$$

Различные интегралы, которые входят в эти формулы, имеют следующий общий вид:

$$V_{k-1}=\frac{1}{k!}\int F_0\frac{\partial L_k}{\partial u}\,du.$$

Вычисление его описано в приложении II, § 10 (уравнение II, 42). Наши окончательные формулы получат вид:

$$\left.\begin{aligned} J&=\frac{8\pi meG}{3h^3}kTV_0\left[eE-2k\frac{\partial T}{\partial x}\frac{V_1}{V_0}+kT\frac{\partial\alpha}{\partial x}\right],\\ C&=\frac{16\pi mG}{3h^3}k^2T^2V_1\left[eE-3k\frac{\partial T}{\partial x}\frac{V_2}{V_1}+kT\frac{\partial\alpha}{\partial x}\right].\end{aligned}\right\}\text{[VII, 44].}$$

Эти общие формулы приложены ко всем случаям; для α положительного и большого мы имеем классический случай (старую теорию Лоренца); для α отрицательного, большого по абсолютному значению, мы получим новую теорию с вырождением электронного газа.

Приложение к вопросам проводимости получается сразу. Чтобы получить *электрическую проводимость* σ, мы допустим существование электрического поля E, постоянства температуры ($T=\text{const}$) и отсутствие каких-либо неоднородностей в среде ($\alpha=\text{const}$). Тогда мы получаем:

$$\sigma=\frac{J}{E}=\frac{8\pi e^2 mG}{3h^3}\,kTV_0. \qquad \text{[VII, 45]}$$

Формулу *старой теории* можно вывести из этого выражения; достаточно предположить случай невырожденного газа ($\alpha>0$). Пусть длина свободного пробега постоянна и не зависит от скорости; по [11] получаем:

$$V_0=lU_0=l\,e^{-\alpha}=\frac{N}{GV}\,\frac{lh^3}{(2\pi mkT)^{3/2}},$$

откуда

$$\sigma=\frac{4}{3}\,\frac{V}{N}\,\frac{e^2 l}{\sqrt{2\pi mkT}}. \qquad \text{[VII, 46]}$$

Наша *новая теория* предполагает однако полное вырождение электронного газа. По формуле [44] приложения получим, принимая в расчет [38]:

$$V_0=aL(a)=al\left(\sqrt{\frac{2kTa}{m}},\,T\right),$$

где по [22]:

$$a=-\alpha=\frac{h^2}{2mkT}\left(\frac{3N}{4\pi GV}\right)^{2/3}+\ldots$$

Сравнивая с уравнением [23], мы видим, что длина свободного пробега $l(v,\,T)$ фигурирует в наших формулах со значением, полученным для скорости v' из уравнения [23]. Окончательно находим при $G=2$:

$$\sigma=\frac{8\pi}{3}\,\frac{e^2 l(v',T)}{h}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3};\quad v'=\sqrt{\frac{2kTa}{m}}=\frac{h}{m}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{1/3}, \qquad \text{[VII, 47]}$$

Этот результат существенно отличается от классической формулы [46]. Прежде всего, бросается в глаза, что в него явно не входит температура. Как же мы сможем учесть влияние температуры на электропроводность? Оно скажется или в изменении числа N свободных электронов или в изменении их длины свободного пробега $l(v')$. Оба фактора могут действовать совместно, но второй должен играть большую роль, нежели первый. Скорости электронов в состоянии вырождения почти не зависят от температуры (§ 79), но длина их свободного пробега может и должна от нее значительно зависеть.

В дальнейшем мы увидим, как различные авторы, при помощи волновой механики, пытались вычислить длины свободных пробегов электронов в зависимости от температуры.

82. Теплопроводность. Закон Видемана-Франца

Допустим, что электрический ток J равен нулю, и что существует градиент температуры. По формуле [44]:

$$eE = 2k\frac{V_1}{V_0}\frac{\partial T}{\partial x} - kT\frac{\partial \alpha}{\partial x}, \qquad \text{[VII,48]}$$

т. е. электрическое поле не равно нулю; это дает нам интерпретацию контактных электродвижущих сил между частями металла, находящимися при различной температуре. Подставляя эту величину в [44'] находим:

$$C = \frac{16\pi mG}{3h^3}k^3T^2\frac{\partial T}{\partial x}V_1\left[2\frac{V_1}{V_0} - 3\frac{V_2}{V_1}\right], \qquad \text{[VII,49]}$$

откуда коэфициент теплопроводности $\varkappa$:

$$\varkappa = \frac{C}{-\frac{\partial T}{\partial x}} = \frac{16\pi mG}{3}\left(\frac{k}{h}\right)^3 T^2 V_1\left[3\frac{V_2}{V_1} - 2\frac{V_1}{V_0}\right]. \qquad \text{[VII, 50]}$$

Для сравнения приведем старую формулу Лорентца, полученную при простейшем предположении постоянства длины свободного пробега:

$$V_0 = V_1 = V_2 = l\,\mathrm{e}^{-\alpha};$$

$$\varkappa = \frac{16\pi lm}{3}G\frac{k^3}{h^3}T^2\mathrm{e}^{-\alpha} = \frac{8}{3}\frac{lNk^2T}{V\sqrt{2\pi mkT}}. \qquad \text{[VII, 51]}$$

Но в действительности, наш электронный газ вырожден, что заставляет нас пользоваться формулой [44] приложения. В первом приближении получим:

$$3\frac{V_2}{V_1} - 2\frac{V_1}{V_2} = 0; \qquad \varkappa = 0.$$

Это обстоятельство объясняется просто: скорость электронов почти не зависит от температуры; неравенство температур между двумя соседними точками очень мало изменяет скорости электронов; передача кинетической энергии от точки к точке незначительна. Второе приближение дает нам, однако, член, соответствующий теплопроводности: по [45] приложения:

$$V_1\left(3\frac{V_2}{V_1} - 2\frac{V_1}{V_0}\right) = \frac{\pi^2}{6}aL(a) = \frac{\pi^2}{6}al(v),$$

откуда, для $G=2$:

$$\varkappa=\frac{8\pi^3k^2T}{9h}\,l(v')\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{\frac{2}{3}}. \qquad \text{[VII, 52]}$$

Теперь, нам легко найти отношение $\frac{\varkappa}{\sigma T}$, которое должно быть по закону Видемана-Франца постоянным.

По старой теории (формулы [46] и [51]) получаем:

$$\frac{\varkappa}{\sigma T}=2\left(\frac{k}{l}\right)^2; \qquad \text{[VII, 53]}$$

т. е. классический результат Лорентца; новая же (наша) теория (уравнения [47] и [52]) дает:

$$\frac{\varkappa}{\sigma T}=\frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k}{e}\right)^2=3{,}3\left(\frac{k}{e}\right)^2 \qquad \text{[VII, 54]}$$

Этот результат весьма замечателен, так как коэфициент 2 теории Лорентца совершенно расходился с опытными данными, которые лучше согласовались с коэфициентом 3, полученным Друде из упрощенной, менее точной теории. Зоммерфельд получает коэфициент 3,3, хорошо согласующийся с опытом. Измерения, сделанные Егером, Диссельхорстом и др. на двенадцати металлах Al, Cu, Ag, Au, Ni, Zn, Cd, Pb, Sn, Pt, Pd, Fe, дают среднее значение при 18°;

$$\frac{\varkappa}{\sigma}=7{,}11\cdot 10^{10}.$$

Формула Зоммерфельда дает: $7{,}1\cdot 10^{10}$. Совпадение, следовательно, очень хорошее.

Нужно добавить, что формулы, полученные для проводимости, хорошо согласуются с экспериментальными данными о проводимости сплавов и о влиянии загрязнения. Электрическое сопротивление $\frac{1}{\sigma}$ обратно пропорционально длине l свободного пробега, т. е. прямо пропорционально коэфициенту поглощения μ. Для $\frac{1}{\sigma}$, также, как это теоретически нужно ожидать для μ, имеет место простой закон аддитивности в чистом виде [1].

[1] См., в частности, обсуждение эмпирических результатов Бореллиуса, Ann. der Phys., т. 84, 1927 г., стр. 907.

83. Термоэлектрические явления в однородном металле (эффект Томсона)

Общие формулы [44] уже содержат описание всех термоэлектрических явлений. Остается только переработать их для различных случаев. Между четырьмя величинами I, C, E и $\frac{\partial T}{\partial x}$ существуют два соотношения. Таким образом, остаются два неизвестных, которые определяются экспериментальными условиями. Мы будем теперь следовать рассуждениям, которые были недавно предложены Франком[1], и будем различать три рода термоэлектрических явлений в однородном металле (т. е. в металле, в котором α зависит только от T).

1 случай: Определение J при постоянной температуре $\frac{\partial T}{\partial x}=0$. Наши уравнения дают для этого случая:

$$E=\frac{J}{\sigma},\quad C=\frac{16\pi mG}{3h^3}k^2T^2e\ V_1E=\frac{2\sigma}{e}kT\frac{V_1}{V_0}E. \qquad [VII,55]$$

Эти уравнения относятся к условиям, при которых производится экспериментальное измерение электрического сопротивления $\frac{1}{\sigma}$. Наши уравнения дают для него величину [45]. Мы видим, что в этом случае, наряду с электрическим током, возникает также тепловой поток, величина которого пропорциональна приложенному электрическому полю и который не имеет ничего общего с Джоулевым теплом.

Мы можем характеризовать этот „*тепловой поток* Томсона" коэфициентами:

$$\mu_w=\left(\frac{C}{E}\right)_{\frac{\partial T}{\partial x}=0}=\frac{2\sigma}{e}\frac{V_1}{V_0}kT. \qquad [VII,56]$$

2 случай. Измерение J при исчезающем тепловом потоке $C=0$. При этих условиях, которые, впрочем, практически с трудом могут быть реализованы, в металле должны появиться разность потенциалов и температурный градиент. Для них находим:

$$E=\frac{J}{\sigma}\left(\frac{-T\frac{\partial\alpha}{\partial T}+3\frac{V_2}{V_1}}{3\frac{V_2}{V_1}-2\frac{V_1}{V_0}}\right);\quad \frac{\partial T}{\partial x}=\frac{eJ}{\sigma k}\frac{1}{\left(3\frac{V_2}{V_1}-2\frac{V_1}{V_0}\right)}. \qquad [VII,57]$$

---

[1] *Frank, N. H.*, Z. Physik, **63**, 596 (1930) (в этой работе некоторые формулы искажены опечатками).
Frank, N. H. und *Sommerfeld, H.*, Rev. of. Modern Physics., **3**, 1 (1931).

Вследствие температурного градиента поле E внутри металла более не равно внешнему полю $\frac{J}{\sigma}$. Второе уравнение [57] определяет *температурный градиент* Томсона с характеристическим коэфициентом:

$$\mu_T = \left(\frac{1}{E}\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{C=0} = \frac{e}{k}\frac{1}{\left(3\frac{V_2}{V_1} - T\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)} \qquad \text{[VII, 58]}$$

3 случай. Измерение $\frac{\partial T}{\partial x}$ при исчезающем электрическом токе $J=0$. Это экспериментальные условия для измерения теплопроводности, которые мы рассмотрели в предыдущем параграфе. Для этого случая применимы уравнения [48] и [50]:

$$C = -\varkappa\frac{\partial T}{\partial x}, \quad E = \frac{k}{e}\frac{\partial T}{\partial x}\left(2\frac{V_1}{V_0} - T\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right).$$

Следовательно, вследствие теплового потока в металле возникает электрическое поле E, хотя приложенное извне поле равно нулю. Для этого *градиента потенциала* Томсона мы находим характеристический коэфициент:

$$\mu_P = \left(\frac{E}{\frac{\partial T}{\partial x}}\right)_{J=0} = \frac{k}{e}\left(2\frac{V_1}{V_0} - T\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right). \qquad \text{[VII, 59]}$$

4 случай. Измерение $\frac{\partial T}{\partial x}$ при исчезающем электрическом поле $E=0$. В этом случае в металле проходит электрический ток, который как раз компенсирует поле, возникающее от температурного градиента (см. случай 3).

$$\left.\begin{aligned} J &= \frac{\sigma k}{e}\frac{\partial T}{\partial x}\left(T\frac{\partial \alpha}{\partial T} - 2\frac{V_1}{V_0}\right), \\ C &= \frac{2\sigma k^2 T}{e^2}\frac{V_1}{V_0}\frac{\partial T}{\partial x}\left(T\frac{\partial \alpha}{\partial T} - 3\frac{V_2}{V_1}\right) \end{aligned}\right\} \qquad \text{[VII, 60]}$$

Мы получаем при этих условиях *электрический ток* Томсона с коэфициентом:

$$\mu_s = \left(\frac{J}{\frac{\partial T}{\partial x}}\right)_{E=0} = \frac{\sigma k}{e}\left(T\frac{\partial \alpha}{\partial T} - 2\frac{V_1}{V_0}\right) = -\sigma\mu_P. \qquad \text{[VII, 61]}$$

Между этими различными эффектами некоторые можно рассматривать как обратные. Электрическое поле Томсона в случае 3 (при исчезающем электрическом токе) представляет обратный эффект случаю 2, температурному градиенту Томсона (при исчезающем тепловом потоке). Случаи 1 и 4 также можно рассматривать как обратные друг другу. То, что наблюдается обычно как „термоэлектрический эффект" не есть ни один из этих четырех отдельных эффектов: практически измеряется теплота, которая развивается в единице объема проводника, через который одновременно протекает электрический ток J и тепловой поток D. За вычетом джоулева тепла и тепла, подводимого вследствие теплопроводности, остается еще часть, которую называют *„теплом Томсона"*.

Работа, совершаемая электрическими силами в одну секунду, есть $J \cdot E$. Тепловой поток уводит количество теплоты $\frac{\partial C}{\partial x}$. Количество теплоты, освобождающееся в единицу времени в единице объема, будет, следовательно:

$$Q = JE - \frac{\partial C}{\partial x}. \qquad \text{[VII, 62]}$$

Но из уравнения [44], если принять во внимание величину σ, вычисленную в [45], видно, что поле

$$E = \frac{J}{\sigma} + 2\frac{k}{e}\frac{\partial T}{\partial x}\frac{V_1}{V_0} - \frac{kT}{e}\frac{\partial \alpha}{\partial x}.$$

Внесем эту величину в уравнение [44']. Мы находим:

$$C = \frac{16\pi mG}{3h^3} k^3 T^2 V_1 \left[\frac{eJ}{\sigma} + k\frac{\partial T}{\partial x}\left(2\frac{V_1}{V_0} - 3\frac{V_2}{V_1}\right)\right].$$

Пользуясь формулой [50], которая определяет коэфициент теплопроводности $\varkappa$, мы получим:

$$C = \frac{2kT}{e}\frac{V_1}{V_0} J - \varkappa \frac{\partial T}{\partial x}. \qquad \text{[VII, 63]}$$

Внесем эту величину в [62]. Мы приходит тогда к следующему результату:

$$Q = \frac{J^2}{\sigma} + \frac{\partial}{\partial x}\left(\varkappa \frac{\partial T}{\partial x}\right) - J\frac{kT}{e}\frac{\partial}{\partial x}\left(\alpha + 2\frac{V_1}{V_0}\right). \qquad \text{[VII, 64]}$$

При этом предполагалось, что ток J постоянен и не зависит от x.

Первый член в формуле [64] представляет джоулево тепло, второй — количество теплоты, которое подводится вследствие

теплопроводности, третий — содержит эффект Томсона или Пельтье (смотря по тому, принимается ли металл однородным или нет).

Эффект Томсона. Металл предполагается однородным, однако температура должна изменяться вдоль направления x. Введем характеристический коэфициент μ_E; в таком случае последний член в [74] принимает форму:

$$-\mu_E J \frac{\partial T}{\partial x}, \qquad \text{[VII, 65]}$$

μ_E означает, следовательно:

$$\mu_E = \frac{kT}{e} \frac{\partial}{\partial T}\left(\alpha + 2\frac{V_1}{V_0}\right). \qquad \text{[VII, 66]}$$

Эта формула может быть написана также в виде:

$$\mu_E = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_w}{\sigma}\right) - \mu_p. \qquad \text{[VII, 67]}$$

Последнее уравнение имеет простой физический смысл. Тепло Томсона развивается в элементе объема dx металла, через который протекает ток J и в котором имеется градиент $\frac{\partial T}{\partial x}$. Это тепло определяется разностью обоих тепловых потоков Томсона, которые входят через торцевую поверхность x и выходят через поверхность $x+\mathrm{d}x$, увеличенной на работу $\mu_p \frac{\partial T}{\partial x}$ внутреннего томсоновского поля [59]. В формулу [67] входит производная $\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_w}{\sigma}\right)$, в виду того, что поле E имеет различную величину на поверхностях x и $x+\mathrm{d}x$. Раз J постоянно, $E\left(=\frac{J}{\sigma}\right)$ должно быть пропорционально $\frac{1}{\sigma}$.

И в этом случае новая статистика дает результаты, которые сильно отличаются от результатов классической статистики. Старая теория термоэлектричества получается, если для α принять величину [21]. С другой стороны, $\frac{V_1}{V_0}$ практически равно единице, и производная от него равна нулю. Остается, следовательно:

$$\mu_E = \frac{3k}{2e}\left[1 - \frac{2}{3}\frac{TV}{N}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{N}{V}\right)\right]. \qquad \text{[VII, 68]}$$

Это выражение для коэфициента Томсона дает слишком большие значения. Ожидаемое по этой теории выделение тепла

во много раз больше, чем те термоэлектрические эффекты (сами по себе значительные), которые наблюдаются на таких металлах, как Bi, As, Sb.

Мы должны, следовательно, прибегнуть к новой статистике. Последняя дает в первом приближении:

$$\frac{V_1}{V_0}=\frac{1}{2}\ a,\quad \mu=0$$

(так как $a=-a$).

Мы должны, следовательно, вычислить второе приближение пользуясь более полным разложением в ряд, которое указано в математическом приложении (см. [II′, 45]). Это разложение дает:

$$\frac{V_1}{V_0}=\frac{a}{2}\left[1+\frac{\pi^2}{3a^2}\left(1+a\frac{\partial\log L}{\partial u}\right)_{u=a}+\ldots\right], \qquad [VII, 69]$$

и, следовательно:

$$\mu_E=\frac{\pi^2kT}{3e}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{a}+\frac{\partial\log L}{\partial a}\right). \qquad [VII, 70]$$

Вспомним, что по [22], [23] и [40] имеют место следующие соотношения:

$L(u)=l(v)$=длина свободного пробега,

$$u=\frac{mv^2}{2kT},$$

$$a=\frac{mv'^2}{2kT}=\frac{h^2}{2mkT}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3}=\frac{\pi^2}{12}\frac{2mkT}{h^2}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{-2/3}.$$

Положим:

$$A=1+a\frac{\partial\log L}{\partial a}=1+\frac{v'}{2}\frac{\partial\log l}{\partial v'} \qquad [VII, 70']$$

и заметим, что, если средняя длина свободного пробега, которая не зависит от скорости электронов, постоянна, A в первом приближении может быть принято равным единице:

$$\left.\begin{aligned}T\frac{\partial a}{\partial T}=&-\frac{h^2}{2mkT}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3}-\frac{\pi^2}{12}\frac{2mkT}{h^2}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{-2/3}+\\&+\frac{2}{3}\frac{h^2}{2mkT}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3}\left(\frac{N}{V}\right)^{-1/3}\frac{\partial\left(\frac{N}{V}\right)}{\partial T}+\cdots\end{aligned}\right\} \qquad [VII, 70'']$$

Мы пренебрегаем вообще изменением числа электронов N с температурой, а также всеми членами, которые содержат высокие отрицательные степени $\frac{N}{V}$. Таким образом, находим:

$$\left.\begin{aligned}\mu_E &= \frac{\pi^2 kT}{3e}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Lambda}{a}\right)\\ &= \frac{\pi^2 k}{3e}\Lambda\frac{2mkT}{h^2}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{-2/3}\left[1-\frac{2T}{3}\frac{V}{N}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{N}{V}\right)+\right.\\ &\qquad \left.+T\frac{\partial\log\Lambda}{\partial T}+\ldots\right].\end{aligned}\right\} \quad [\text{VII},71]$$

Это выражение представляет первое приближение. Чтобы определить порядок величины μ, положим в нем $\Lambda=1$. Мы получим:

$$\frac{\mu_{\text{(нов. статист.)}}}{\mu_{\text{(Лоренц)}}} \simeq \frac{2\pi^2}{9a} \simeq 0{,}01.$$

В основу этого вычисления были положены величины

$$T = 300^\circ \text{ абс.} \quad \text{и} \quad \frac{N}{V} = 5{,}9\cdot 10^{22};$$

последняя величина соответствует плотности электронов в серебре. Таким образом, для томсоновского тепла получается вполне правдоподобный порядок величины, который представляет приблизительно наблюдаемый эффект. Кроме того формула [71] требует, чтобы этот эффект был пропорционален абсолютной температуре, что действительно и наблюдается при высоких температурах. При этом надо иметь в виду, что теория Зоммерфельда не может претендовать на полную приложимость при слишком низких температурах, как это будет показано в следующей главе. Поправочные члены, которыми мы пренебрегаем в нашем первом приближении и которые появляются в [71], могут подействовать так, что при некоторых условиях коэфициент Томсона может стать и отрицательным. Фаулер — как это видно из одного замечания в обзорной работе Зоммерфельда и Франка — указал недавно на то, что даже в большинстве обыкновенных металлов эффект Томсона имеет знак, противоположный тому, который надо ожидать по [71]; таким образом, в этом пункте еще не преодолены теоретические трудности. Только для свинца и олова наблюдается „отрицательный" эффект Томсона — следовательно, такой, какой он должен быть согласно [71].

Интересно вычислить также и остальные коэфициенты Томсона. Мы приведем для примера вычисление коэфициентов μ_P и μ_W, чтобы пояснить значение различных членов в

формуле [67]. Вспомним, что $a=-\alpha$. Мы можем в таком случае привести [59] к виду:

$$\mu_P=\frac{k}{e}\left(2\frac{V_1}{V_0}+T\frac{\partial a}{\partial T}\right)=\frac{k}{e}\left(a+\frac{\pi^2}{3}\frac{\Lambda}{a}+T\frac{\partial a}{\partial T}\right),$$

воспользовавшись соотношениями [69] и [70']. Возьмем для a и $T\frac{\partial a}{\partial T}$ выражения, которые были вычислены в [70] и [70]''. Мы замечаем, что члены первого порядка друг друга компенсируют:

$$\left.\begin{aligned}\mu_P&=\frac{\pi^2k}{3e}\left[\frac{\Lambda}{a}-\frac{1}{2}\frac{2mkT}{h^2}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{-2/3}+\dots\right]\\&\simeq\frac{\pi^2k}{3e}\left(\frac{\Lambda}{a}-\frac{1}{2a}\right)\simeq\frac{\pi^2k}{6ea}.\end{aligned}\right\}\qquad[\text{VII, 71'}]$$

(Мы пренебрегаем изменением $\frac{N}{V}$ с температурой и положим опять $\Lambda=1$).

Переходим теперь к μ_W [56]. Пользуясь тем же приближением, что и выше, получаем:

$$\frac{\mu_W}{\sigma}\simeq 2\frac{V_1}{V_0}\frac{kT}{e}=\frac{kT}{e}\left(a+\frac{\pi^2\Lambda}{3a}\right),$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_W}{\sigma}\right)=\frac{k}{e}\left[a+T\frac{\partial a}{\partial T}+\frac{\pi^2\Lambda}{3a}+\frac{\pi^2T}{3}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Lambda}{a}\right)\right]=$$

$$\simeq\frac{\pi^2k}{3e}\left[\frac{\Lambda}{a}-\frac{1}{2a}-\frac{T\Lambda}{a^2}\frac{\partial a}{\partial T}+\dots\right].$$

Положим опять $\Lambda=1$. Тогда находим:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_W}{\sigma}\right)\simeq\frac{\pi^2k}{3e}\left(\frac{1}{2a}-\frac{T}{a^2}\frac{\partial a}{\partial T}\right)\simeq\frac{\pi^2k}{2ae}.\qquad[\text{VII, 71''}]$$

Мы получаем, следовательно, следующие соотношения между различными членами формулы [67]:

$$3\mu_E\simeq 6\mu_P\simeq 2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_W}{\sigma}\right)\simeq\frac{\pi^2k}{ae}.$$

Смешение различных величин μ повело ко многим недоразумениям. Так, Фаулер[1] дал вывод, который основывался на рассмотрении равновесия и привел к определению μ_P вместо μ_E. Фаулер вывел отсюда вдвое меньшую величину для эффекта

[1] *Fowler, R. H.* „Statistical Mechanics", S. 349; *Stern, T. E.*, Proc. Roy. Soc., 126, 570 (1930).

Томсона, что сначала казалось непонятным. Франк в своей вышеуказанной работе выяснил происхождение этого недоразумения.

Эффектом Бенедикса[1] называется появление электродвижущей силы в цепи, составленной из одного и того же металла при неравномерном нагревании его. Этот эффект может быть сведен к электрическому полю, которое пропорционально $\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)^2$. До сих пор мы не проводили еще так далеко этого приближения, и довольствовались членами, которые пропорциональны $\frac{\partial T}{\partial x}$. Возможные дополнения теории в этом направлении были бы очень желательны.

84. Термоэлектрические эффекты в неоднородных проводниках

Переходим теперь к так *называемому эффекту* Пельтье. Представим себе, что металл имеет постоянную температуру, но неоднороден. Наша формула [64] показывает, что там, где изменяется состав проводника, при прохождении тока развивается определенное количество теплоты.

Представим себе два соприкасающихся металлических проводника 1 и 2. Пусть в месте соприкосновения внутри тонкого слоя происходит непрерывный переход от состава 1 к составу 2. Теплота Π_{12}, которая развивается в этом слое электрическим током $J=1$, если J течет от металла 1 к металлу 2, определяется уравнением:

$$\Pi_{12}=\frac{kT}{e}\int_1^2\frac{\partial}{\partial x}\left(\alpha+2\frac{V_1}{V}\right)\mathrm{d}x=\frac{kT}{e}\left|\alpha+2\frac{V_1}{V_0}\right|_1^2 \qquad [\text{VII, 72}]$$

Этот результат можно объяснить следующим образом. Если нет никакого тока ($J=0$) и температура остается постоянной, то на основании [44] существует электрическое поле $E=-\frac{kT}{e}\frac{\partial\alpha}{\partial x}$ и, следовательно, разность потенциалов:

$$P_1-P_2=\frac{kT}{e}(\alpha_2-\alpha_1). \qquad [\text{VII, 72'}]$$

Но если J отлично от нуля, то в месте соприкосновения освобождается количество теплоты, которое равно разности томсоновских тепловых потоков μw в обоих металлах, увеличенной

[1] *Benedicks, O.*, Erg. exakt. Naturwiss., 8, 25 (1929).

на работу, которая совершается при преодолении скачка потенциала:

$$\Pi_{12}=\left(\frac{\mu_w}{\sigma}\right)_2-\left(\frac{\mu_w}{\sigma}\right)_1+\frac{kT}{e}(\alpha_2-\alpha_1)=\frac{kT}{e}\left|2\frac{V_1}{V_0}+\alpha\right|_1^2; \quad \text{[VII, 72']}$$

эта формула аналогична формуле [67].

В этих формулах нужно обращать внимание на знаки; в литературе можно найти два противоположных определения „положительного“ и „отрицательного“ термоэлектрического поведения.

В старой теории $V_1=V_0$ и α дается выражением [21]. Следовательно,

$$\Pi_{12(\text{старая теория})}=\frac{kT}{e}\left(\log\frac{N_1}{V_1}-\log\frac{N_2}{V_2}\right). \quad \text{[VII, 73]}$$

В употребляемой нами статистике Ферми Π_{12} в первом приближении равно нулю. Но формулы [69] и [70] позволяют нам точно так же, как в случае термоэффекта, провести более точное вычисление, которое ведет во втором приближении к выражению

$$\Pi_{12}=\frac{\pi^2kT}{3e}\left[\left(\frac{\Lambda}{a}\right)_2-\left(\frac{\Lambda}{a}\right)_1\right]. \quad \text{[VII, 74]}$$

Формула [74] совершенно аналогична соотношению [71].

Если положить Λ в первом приближении равной единице, то мы можем определить приблизительно коэфициент Пельтье и получим для него порядок величины в несколько десятых вольта. Этот результат вполне приемлем.

Определение *термоэлектрической электродвижущей* силы соответствует несколько другим условиям. Эффекты Пельтье и Томсона возникают при прохождении данного тока через место спая. Вместо этого определим теперь электродвижущую силу, которая появляется при разомкнутой цепи,—следовательно, при силе тока равной нулю.

Рассмотрим цепь, которая составлена следующим образом: свободный конец P металла 1 при температуре T; спай (1, 2) при температуре T', второй спай (2, 1) при температуре T''; металл 1 при температуре T; свободный конец Q. Будем искать разность потенциалов обоих свободных концов P и Q.

Электрический ток J равен нулю. Формула [44] дает, следовательно, для электрического поля E:

$$E=\frac{2k}{e}\frac{V_1}{V_0}\frac{\partial T}{\partial x}-\frac{kT}{e}\frac{\partial\alpha}{\partial x}.$$

Искомая разность потенциалов есть таким образом:

$$\left.\begin{aligned}\Theta = -\int_P^Q E\,dx = -\frac{2k}{e}\int_P^Q \frac{V_1}{V_0}\frac{\partial T}{\partial x}\,dx + \frac{k}{e}\int_P^Q T\frac{\partial \alpha}{\partial x}\,dx = \\ = \frac{k}{e}\int_{T'}^{T''}\left| -2\frac{V_1}{V_0} + T\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right|_1^2 dT + \\ + \frac{k}{e}\left[T'(\alpha_2-\alpha_1)_{T'} - T''(\alpha_2-\alpha_1)_{T''}\right]\end{aligned}\right\} \quad [VII, 75]$$

С помощью томсонового коэфициента μ_P [59] и контактной разности потенциалов [72'] мы можем вместо [75] написать:

$$\Theta = \int_T^{T'} (\mu_{P_1} - \mu_{P_2})\,dT + (P_1 - P_2)_{T'} - (P_1 - P_2)_{T''}.$$

Эту формулу можно использовать в старой теории при помощи выражения [21] для α. Для упрощения примем опять, что длина свободного пробега l постоянна, так что Λ равняется единице и первый интеграл пропадает. Второй интеграл дает тогда:

$$\Theta = -\frac{k}{e}\int_P^Q T\frac{\partial}{\partial x}\log\frac{N}{V}\,dx + \frac{3}{2}\frac{k}{e}\int_P^Q T\frac{\partial \log T}{\partial x}\,dx =$$

$$= \frac{k}{e}\int_P^Q \log\frac{N}{V}\frac{\partial T}{\partial x}\,dx$$

(так как второй член исчезает, а первый может быть проинтегрирован по частям).

Производя интегрирование вдоль вышеописанной цепи от P до Q, мы получим:

$$\Theta = \frac{k}{e}\int_T^{T'}\left[\log\left(\frac{N}{V}\right)_2 - \log\left(\frac{N}{V}\right)_1\right]dT. \qquad [VII, 76]$$

Сравним теперь с этим результат, который дает новая теория. Точно так же, как и при вычислении эффектов Пельтье и Томсона, мы должны и здесь исходить из выражения [69] для отношения $\frac{V_1}{V_0}$; в самом деле, первое приближение дает и здесь

величину нуль:

$$\int a\frac{\partial T}{\partial x}\,dx-\int\frac{\partial \alpha}{\partial x}\,T\,dx=\int\frac{\partial}{\partial x}(aT)\,dx=0;$$

$$a=-\alpha.$$

Второе приближение дает нам в обозначениях определенных в [70']:

$$\theta=-\frac{\pi^2k}{3e}\int_P^Q\frac{\Lambda}{a}\frac{\partial T}{\partial x}\,dx=\frac{\pi^2k}{3e}\int_T^{T'}\left[\left(\frac{\Lambda}{a}\right)_1-\left(\frac{\Lambda}{a}\right)_2\right]dT. \qquad \text{[VII, 77]}$$

Чтобы пойти дальше, мы должны ввести приближения, которые, очевидно, довольно грубы: мы принимаем, что $\Lambda=1$ и что плотности электронов $\frac{N_1}{V_1}$ и $\frac{N_2}{V_2}$ не зависят от температуры. Отсюда следует:

$$a=\frac{h^2}{2mkT}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3}=\frac{\varphi}{kT}.$$

Так как коэфициент φ постоянен, то a пропорционально $\frac{1}{T}$. Интеграл [77] дает теперь:

$$\theta_{\text{(новая теория)}}=\frac{\pi^2k^2}{6e}\left(\frac{1}{\varphi_1}-\frac{1}{\varphi_2}\right)(T'^2-T^2). \qquad \text{[VII, 78]}$$

По старой теории в противоположность этому:

$$\theta_{\text{(старая теория)}}=\frac{k}{e}\left(\log\frac{N_2}{V_2}-\log\frac{N_1}{V_1}\right)(T'-T). \qquad \text{[VII, 79]}$$

Известно, что термоэлектрическая сила θ практически является функцией второй степени разности температур ϑ. Этот результат вполне соответствует новой теории [78].

Старая теория требовала пропорциональности *первой* степени разности температур:

$$T'-T=\vartheta;\ T'^2-T^2=(T'-T)(T'+T)=\vartheta(2T+\vartheta).$$

Отношение члена, который содержит ϑ, к члену с ϑ^2 равно, следовательно, в нашей формуле [78] $^1/_2T$, т. е. при обыкновенной температуре около $^1/_{550}$. Этот результат хорошо соответствует экспериментальному значению.

Определим теперь порядок величины электродвижущих сил, которые появляются при термоэлектрических явлениях. Рассмотрим металлы натрий и серебро. Теоретическое вычисление дает

$$\theta\simeq-2\cdot10^{-6}\text{ вольта},$$

что недалеко от истины. При этом формула [78] есть только грубое приближение. От нее нельзя специально требовать, чтобы она привела к определению правильной *последовательности* термоэлектродвижущих сил различных металлов. Полная формула [77] показывает влияние средней длины свободного пробега, которым мы совершенно пренебрегали в приближенной формуле [78]. С точки зрения термодинамики представляет интерес, чтобы выведенные формулы удовлетворяли нижеперечисленным требованиям.

Сохранение энергии. Для циркуляции единичного электрического заряда в цепи, которая состоит из различных металлов, находящихся при различных температурах, мы получаем:

$$\Theta + \Pi_{T''} - \Pi_{T'} + \int_{T'}^{T''} (\mu_{E_1} - \mu_{E_2})\, dT = 0. \qquad \text{[VII, 80]}$$

Энергия термоэлемента, таким образом, вполне компенсируется эффектами Пельтье и Томсона и разностью потенциалов [72'].

С другой стороны, второй принцип термодинамики дает нам для обратимого процесса:

$$\frac{\Pi_{T''}}{T''} - \frac{\Pi_{T'}}{T'} + \int_{T'}^{T''} \frac{\mu_{E_1} - \mu_{E_2}}{T}\, dT = 0. \qquad \text{[VII, 81]}$$

Эти формулы выводятся проще всего из [66], [72] и [72']. К таким же результатам можно прийти и на основании старых формул Лоренца, так как они зависят только от таких основных гипотез, которые общи для всех теорий.

85. Эффект Ричардсона; вырывание электронов из металла

Испускание электронов горячими металлами должно получиться по нашей теории без существенных ее изменений, так как до температур в несколько тысяч градусов электронный газ остается совершенно вырожденным.

Пусть ограничивающая поверхность будет перпендикулярна оси X и пусть проходить через эту поверхность могут только электроны, составляющие скорости которых ξ по оси X больше некоторой величины ξ_0; иначе говоря, мы допускаем существование работы вырывания:

$$W_a = \frac{m}{2}\xi_0^2, \qquad \text{[VII, 82]}$$

характерной для металла. Причина существования этой работы заключается в притяжении положительными ионами решетки отрицательных электронов. Нам придется немного позднее воз-

вратиться к выяснению смысла названия „работа выхода" в связи с вопросом о контактных электродвижущих силах. Электрический заряд, проходящий за единицу времени через единицу поверхности, будет:

$$J = eG\frac{m^3}{h^3}\int_{\xi_0}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\xi}{e^{\alpha+\frac{\varepsilon}{kT}}+1}\,d\xi\,d\eta\,d\zeta,$$

как в формуле [33]; заметим, только, что по η и ζ мы продолжаем интегрировать от $-\infty$ до $+\infty$ в то время, как по ξ мы интегрируем от ξ_0 до ∞. Вместо координат ξ, η, ζ введем цилиндрические координаты ξ, ρ, φ, причем:

$$\rho^2 = \eta^2 + \zeta^2; \quad d\eta\,d\zeta = \rho\,d\rho\,d\varphi;$$

интегрирование по φ непосредственно дает:

$$\left.\begin{aligned} J &= 2\pi eG\frac{m^3}{h^3}\int_0^{\infty}\rho J_\rho\,d\rho. \\ J_\rho &= \int_{\xi_0}^{\infty}\frac{\xi\,d\xi}{e^{\alpha+\gamma\rho^2+\gamma\xi^2}+1} \end{aligned}\right\}, \qquad \text{[VII, 83]}$$

где применено сокращенное обозначение

$$\gamma = \frac{m}{2kT}.$$

Положим: $B = e^{-\alpha-\gamma\rho^2}$; $\quad x = e^{\gamma\xi^2}$; $\quad x_0 = e^{\gamma\xi_0^2} = e^{\frac{Wa}{kT}}$,

Интеграл J_ρ преобразуется так

$$J_\rho = \frac{1}{2\gamma}\int_{x_0}^{\infty}\frac{B}{x+B}\frac{dx}{x} \qquad \text{[VII, 84]}$$

и его можно точно вычислить

$$J_\rho = \frac{1}{2\gamma}\int_{x_0}^{\infty}\left(\frac{1}{x}-\frac{1}{x+B}\right)dx = \frac{1}{2\gamma}\log\left(1+\frac{B}{x_0}\right) =$$

$$= \frac{1}{2\gamma}\log\left(1+e^{-\alpha-\frac{Wa}{kT}-\gamma\rho^2}\right) \qquad \text{[VII, 85]}$$

Возвратимся к интегралу [83], который дает нам общий поток электронов

$$J = 2\pi e \frac{G}{2\gamma} \frac{m^3}{h^3} \int_0^\infty \log \left[1 + e^{-\delta - \gamma\rho^2} \right] \rho \, d\rho, \qquad [VII, 86]$$

где

$$\delta = \alpha + \frac{W_a}{kT};$$

интегрирование по частям позволяет преобразовать этот интеграл и привести его к известному виду:

$$J = \pi e G \frac{m^3}{h^3} \int_0^\infty - \frac{e^{-\delta-\gamma\rho^2}}{1 + e^{-\delta-\gamma\rho^2}} \rho^3 d\rho = \pi e G \frac{m^3}{h^3} \int_0^\infty \frac{\rho^2 d\rho}{e^{\delta+\gamma\rho^2} + 1}. \qquad [VII, 87]$$

Это интеграл типа U, вычисленный в приложении (ур. 25). Напишем его в виде:

$$J = \frac{2\pi emG}{h^3} (kT)^2 U_1 \left(\alpha + \frac{W_a}{kT} \right), \qquad [VII, 88]$$

так как, сравнивая [87] с нашим интегралом U_1, приложения мы должны заменить α через $\delta = \alpha + \frac{W_a}{kT}$. Аргумент δ, входящий в функцию U_1 будет, вообще, довольно велик, и мы можем использовать приближение (приложение ур. 26).

$$U_1(\delta) = e^{-\delta}, \quad J = \frac{2\pi emG}{h^3} (kT)^2 e^{-\alpha - \frac{W_a}{kT}}. \qquad [VII, 89]$$

(Ниже мы сможем обосновать утверждение относительно порядка величины δ).

Для окончания подсчета нам остается заменить α его значением; по старой теории Лорентца получается:

$$J = \frac{eN}{V} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} e^{-\frac{W_a}{kT}}. \qquad [VII, 90]$$

Это первоначальная формула Ричардсона с ее характерным коэфициентом при $\sqrt{T}$. Но мы принимаем гипотезу вырожденного электронного газа [22].

$$\alpha = -\frac{h^2}{2mkT} \left(\frac{3N}{4\pi G V} \right)^{2/3}. \qquad [VII, 91]$$

Вместо α введем величину φ, которая есть не что иное, как термодинамический потенциал при постоянном давлении, отнесенный к одному электрону [V, 32]:

$$\varphi = -kT\alpha = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{4\pi G V} \right)^{2/3}. \qquad [VII, 92]$$

Термоионное испускание дается, следовательно [89] и [92], т. е.

$$J=\frac{2\pi emG}{h^3}(kT)^2 e^{\frac{\varphi-W_a}{kT}}. \qquad [VII, 93]$$

Это — равенство типа, ранее предложенного Дешменом, Лауе и Шотки. Нужно заметить, что W_a представляет собой изменение потенциальной энергии, вследствие вырывания электронов, и $W_a-\varphi$ — действительную работу, соответствующую этому вырыванию.

Пусть, в самом деле, U_p — потенциальная энергия совокупности электронов, находящихся в металле; U_p будет функцией числа электронов N более или менее сложного вида, так как взаимное отталкивание электронов играет здесь важную роль.

Вводя новые δN электронов в металл, мы изменим потенциальную энергию на величину:

$$\frac{\partial U_p}{\partial N}\delta N=-W_a\delta N, \qquad [VII, 94]$$

но кинетическая энергия электронов в металле, по [V, 38] и [V, 40] будет:

$$U_0=\frac{3}{5}N\varphi; \qquad [VII, 95]$$

следовательно, общая энергия электронов:

$$U=U_0+U_p=\frac{3}{5}N\varphi+U_p. \qquad [VII, 96]$$

Для увеличения δN числа электронов мы имеем:

$$\delta U=\left(\frac{\partial U_p}{\partial N}+\frac{3}{5}\varphi+\frac{3}{5}N\frac{\partial\varphi}{\partial N}\right)\delta N=(\varphi-W_a)\delta N,$$

так как, по [92]:

$$N\frac{\partial\varphi}{\partial N}=\frac{2}{3}\varphi.$$

Отсюда затраченная на *вырывание* электрона работа будет:

$$A=W_a-\varphi.$$

Такой результат может быть получен также с помощью весьма элементарных рассуждений.

Рассмотрим электроны, размещенные внутри сферы радиуса p_0 в пространстве моментов. Это та же картина, какую мы рассматривали в § 79. Если убрать несколько электронов, взяв их из какой-либо ячейки, то остальные как-то перегруп-

пируются в сфере с меньшим радиусом; иначе говоря, все сводится к тому, что мы должны всегда брать наиболее внешние электроны, кинетическая энергия которых (§ 1, ур. 6) будет равна:

$$\frac{p_0^2}{2m} = \frac{h^2}{2m}\left[\frac{3N}{8\pi V}\right]^{2/3} = \varphi. \qquad [VII, 97]$$

Это значение отличается, конечно, от средней кинетической энергии [7]:

$$\frac{1}{N}U_0 = \frac{1}{N}\frac{4\pi V}{5mh^3}p_p^5 = \frac{3}{5}\varphi.$$

Затраченная работа равна W_a, уменьшенному на кинетическую энергию вырываемых электронов — φ.

При выводе уравнения [89] мы приняли, что выражение:

$$\delta = \alpha + \frac{W_a}{kT} = -\frac{\varphi - W_a}{kT}$$

было достаточно велико и положительно; мы видим здесь, чему соответствует эта гипотеза: $-(\varphi - W_a)$ есть работа вырывания одного электрона. Эта работа для всех обычных металлов соответствует электродвижущей силе в несколько вольт, в то время как kT вплоть до температур 10 000° дает не более доли вольта; наше приближение, следовательно, оправдывается.

Мы ввели W_a [82], соответствующее некоторой скорости ξ; так как работа вырывания электрона положительна, то:

$$W_a > \varphi, \quad \text{т. е.} \quad \xi > \sqrt{\frac{2\varphi}{m}} \quad \text{или} \quad \xi_0 > v'.$$

Если мы обратимся к кривой, изображенной на фиг. 18, то увидим, что ξ_0 находится в ниспадающей части кривой за v' — там, где кривая может быть довольно точно представлена показательной функцией.

Выходящие из металла электроны будут, следовательно, распределены по скоростям по закону, очень мало отличающемуся от классического показательного закона (закон Максвелла); этот вывод хорошо согласуется с опытными данными.

Закон распределения по скоростям может быть законом Максвелла для электронов, вышедших из металла, и совершенно иным для электронов в металле[1].

Эта задача была объектом дальнейшего изучения многих авторов[2]. Как-будто достаточно хорошо установлено, что фор-

---

[1] *K. P. Herzfeld*, Probleme der modernen Physik (Sommerfelds Festschrift), стр. 143.

[2] *L. Nordheim*, Zts. f. Phys., **46** (1928), стр. 833. *R. H. Fowler*, Proc. Roy. Soc. A., **117** (1928 г.), стр. 549.

мула [93[должна быть исправлена путем введения „коэфициента отражения" электронов от поверхности металла; формула Зоммерфельда [93] должна быть, следовательно, умножена на $(1-r)$; экспериментальные результаты приводят к значениям r, близким к $\frac{1}{2}$, так что $G(1-r)$ близко к единице (так как $G=2$).

Таков будет, по крайней мере, результат, если поверхность металла будет чиста. Числовой коэфициент $\frac{2\pi emk^2}{h^3}$ близок к 60,2, если ток измерять в амперах на см^2.

Что можно сказать теоретически о коэфициенте отражения r? По классической электронной теории надо было бы положить $r=0$, но в волновой механике результат будет другим. По волновой механике поток электронов, падающих на поверхность металла изнутри, должен быть заменен плоской волной де-Брогля. Даже если энергия электронов достаточна для преодоления потенциального барьера, будет существовать отраженная волна, которой нельзя пренебречь и которая дает отличный от нуля коэфициент отражения.

Экспериментальные исследования подтверждают, в общем, формулу Дешмена:

$$J=AT^2e^{-\frac{b}{T}},$$

что мы и находим в [93]. Дешмен[1] подсчитал, что коэфициент A есть универсальная константа, равная по величине 60,2 (ампер, см$^{-2}$, градус$^{-2}$) для всех чистых металлов. Экспериментально была найдена именно эта величина A для W, Mo и T. Другие металлы (Pt, K, Au, Ag, Cu) дают отклонения. На этих металлах, сверх того, наблюдается изменение коэфициента b, вызванное термической обработкой, примененной для выделения окклюдированных газов; и можно заметить, что всегда существует линейная связь между $\log A$ и b. Такие же соотношения получаются для торированного W в различных стадиях активации.

Бриджмен и Дю-Бридж[2] рассматривают этот результат как доказательство *изменения b с температурой*; пусть

$$b=b_0-\alpha T;$$

---

[1] *Dushman*, Phys. Rev., т. 21 (1923 г.), стр. 623; т. 2› (1925 г.) стр. 338.

[2] *Du Bridge*, Phys. Rev., т. 29 (1927 г.), стр. 451; т. 31 (1928 г.), стр. 236; т. 32 (1928 г.), стр. 961; Proc. Nat. Acad. Sc. т. 14 (1928 г.), стр. 788. *Zwikker*, Kon. Acad. Wet. Amsterdam, т. 29 (1926 г.), стр. 791. *Goets*, Zts. f. Phys., т. 43 (1927 г.), стр. 731. *Fowler*, Proc. Roy. Soc. г. A., т. 122 (1929 г.), стр. 36. *Bridgman*, Phys. Rev., т. 31 (1928 г.), стр. 862.

в таком случае мы получим:

$$J = AT^2 e^{\alpha - \frac{b_2}{T}} = A' T^2 e^{-\frac{b}{T}}$$

$$\log A' = \log A + \alpha$$

и найдем, что эффективная величина A' слишком велика. Для платины, например, A' примерно в 230 раз больше „нормального" значения A.

С другой стороны, наблюдение красной границы фотоэлектрического эффекта позволяет измерить b непосредственно и найти коэфициент α его изменения с температурой; $\alpha = 0$ для металлов удовлетворяющих правилу Дешмена (например, вольфрам) и имеет ожидаемый порядок величины для платины.

Мы должны, следовательно, допустить, что разность потенциалов W_a по обе стороны поверхности зависит от термической обработки металлов и может быть функцией температуры.

В некоторых условиях работа вырывания электронов сильно уменьшается; так, например, это происходит в опытах Лилиенфельда[1], Милликена и Айринга[2]. В этих опытах к металлу было приложено исключительно сильное электрическое поле (в пустоте и при низких температурах), вызывающее значительный ток. Если допустим, что работа вырывания мала, то нам снова придется вычислить интегралы [87] и [88]:

$$U_1 = \int_0^\infty \frac{u\,du}{e^{\delta+u}+1}; \qquad \delta = \alpha + \frac{W_a}{kT} = \frac{W_a - \varphi}{kT}.$$

Наиболее интересными будут для нас малые значения δ; мы подсчитали в приложении случаи $\delta \gg 1$ и $\delta \ll 0$.

В интересующем нас случае мы примем разложение в ряд:

$$U_1 = \int_0^{-\delta-\varepsilon} u(1 - e^{\delta+u} + e^{2(\delta+u)} \ldots)\,du + \int_{-\delta-\varepsilon}^{-\delta+\varepsilon} \frac{u}{2}\,du +$$

$$+ \int_{-\delta+\varepsilon}^{\infty} u(e^{-\delta-u} - e^{-2(\delta+u)} + e^{-3(\delta+u)} \ldots)\,du;$$

откуда:

$$U_1 = \frac{1}{2}\delta^2 + \frac{\pi^2}{6} - e^{\delta} + \frac{1}{4}e^{2\delta} - \ldots \qquad [VII, 98]$$

Хаустон[3] первый произвел это разложение, пренебрегая членами

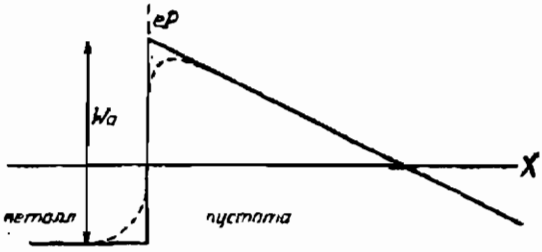
---

[1] Phys. ts., т. 23 (1922 г.), стр. 306.
[2] Phys. Rev., т. 27 (1926 г.), стр. 51.
[3] Zts. f. Phys., т. 47 (1928 г.), стр. 33.

ε^2, ε^8 и т. д. Сходимость ряда быстрая, так как δ весьма малое отрицательное число. Для $\delta=0$ непосредственно получается:

$$U_1 = \frac{\pi^2}{12}.$$

При помощи таких различных рядов можно составить таблицу числовых значений, которая показывает, что испускание электронов, полученное методом Лилиенфельда и Милликена, должно быть почти независимым от температуры. Практически, при уменьшении $W_a - \varphi$ до 0,2 вольта, влияние температуры становится совершенно ничтожным, по меньшей мере вплоть до 1000°. Новая теория учитывает, следовательно, хотя только качественно, эти очень любопытные явления.



Фиг. 20

При изучении этой проблемы нужно, однако, учесть важное следствие, получаемое из волновой механики; волна может преодолеть порог потенциала, который совершенно задержал бы электрон, если бы он следовал законам корпускулярной механики.

Пусть к металлу приложено поле F и пусть, по Фаулеру и Нордгейму, изменение потенциала вблизи поверхности представляется кривой, аналогично фиг. 20.

Мы наблюдаем крутой порог W_a на поверхности металла, затем равномерное падение, означающее наличие однородного поля F. На ординате откладывается потенциальная энергия eP электрона, знак которой обратен знаку потенциала P.

Если волна де-Бройля проходит изнутри металла и встречает стенку, то она отразится; но она даст также и преломленную волну, выходящую из металла, даже если кинетическая энергия электрона меньше W. Можно сделать подробный подсчет для такого схематизованного процесса и убедиться, что точная форма потенциальной кривой не играет важной роли в явлении выхода электронов. Пунктирная кривая и кривая схематическая дают почти одинаковые результаты.

[1] *O. W. Richardson*, Proc. Roy. Soc. т. A. 117 (1928 г.), стр. 719. *Fowler* et *Nordheim*,— Proc. Roy. Soc. т. A. П. 9 (1928 г.) стр. 179. *Oppenheimer*, Proc. Nat. Acad. т. 14, (1928 г.) стр. 363; *Houston* Phys. Rev., т. 33, (1929 г.), стр. 361.

Следующая формула показывает долю электронов, вышедших из металла по Фаулеру и Нордгейму.

$$D(W)=\frac{4}{W_a}\sqrt{W(W_a-W)}\,e^{-4K\frac{(Wa-W)^{3/2}}{3F}}; \qquad \text{[VII, 99]}$$

$$K^2=\frac{8\pi^2 m}{h^2},$$

где W — кинетическая энергия в направлении Ox, перпендикулярном поверхности:

$$W=\frac{1}{2}m\xi^2; \qquad \xi^2+\eta^2+\zeta^2=v^2.$$

Это выражение нужно проинтегрировать по всем значениям скоростей электронов. Непосредственное вычисление слишком трудно, но Хаустону удалось произвести приближенный расчет для низких температур и получить для силы тока выражение:

$$J=\frac{e}{2\pi h}\frac{1}{W_a}\sqrt{\frac{\varphi}{W_a-\varphi}}\,e^{-4K\frac{(W_a-\varphi)^{3/2}}{3F}}\times \qquad \text{[VII, 99']}$$
$$\times\left[F^2+\frac{32\pi^4 mk^2}{3h^2}(W_a-\varphi)T^2\right].$$

Обозначения здесь такие же, как и в формуле [93]. F — приложенное электрическое поле, T — температура, достаточно низкая, чтобы термионная эмиссия была очень мала, когда поле равно нулю. [99] показывает, что температурный эффект очень мал и ток испускания J зависит только от приложенного поля. Опыт вполне удовлетворительно согласуется с этой формулой и порядок величины числовых коэфициентов вполне подходящий.

86. Контактная разность потенциалов

С целью нахождения контактной разности потенциалов нам нужно рассмотреть условия равновесия двух металлов, способных обмениваться электронами; для общности мы покажем, что металлы могут обмениваться электронами и с пустотой, т. е. с сосудом огромных размеров, содержащим очень малое число электронов при данной температуре T. Эти электроны в пустоте образуют идеальный газ ничтожной концентрации; чтобы избежать усложнения от введения электростатических зарядов, мы можем предположить, что наш сосуд содержит также положительные ионы, число которых равно числу электронов и которые компенсируют пространственный заряд. При этих условиях

электроны, находящиеся в пустоте далеко от всякого металла, обладают электрическим потенциалом равным нулю, и средней кинетической энергией $\frac{3}{2}kT$. Термодинамический потенциал φ для этих электронов в пустоте дается формулой [VI, 46]

$$\varphi_{\text{пустоты}} = \mu = \frac{\Phi}{N_e} = -kT \log \frac{V_e}{N_e h^3} (2\pi m k T)^{3/2} \qquad \text{[VII, 100]}$$

φ отнесено к одному электрону и Φ есть общий термодинамический потенциал N электронов, заключающихся в объеме V_e; если концентрация $\frac{N_e}{V_e}$ очень мала, то $\varphi_{\text{пустоты}}$ будет чрезвычайно мало.

Разыскивая условия равновесия наших двух металлов и пустоты, мы столкнемся с проблемой совершенно аналогичной[1] той, которую мы исследовали в § 57.

Мы рассмотрим различные тела $C_1 C_2 \ldots C_m \ldots$, находящиеся в контакте друг с другом и способные обмениваться своими компонентами (электронами); равновесие достигается при равенстве химических потенциалов μ_m; в том случае, который нас интересует, химический потенциал электрона μ_m в теле C_m равен потенциальной энергии eP_m электрона в металле (P_m средний электростатический потенциал внутри металла), увеличенный на кинетический член φ_m:

$$\mu_m = eP_m + \varphi_m. \qquad \text{[VII, 101]}$$

Этот результат почти очевиден; мы найдем его в формулах [V, 28] или [V, 32], где мы рассматривали распределение частиц, следующих статистике Ферми и обладающих, помимо кинетической энергии, определенным значением потенциальной энергии. В обозначениях главы V

$$\frac{\partial U_p}{\partial N} = eP_m.$$

Аналогичная задача встретилась нам в § 64, где мы рассматривали различные частицы с внутренней энергией ε_m; каждая из совокупностей образовывала сама по себе вырожденный газ со значением характеристического коэфициента α_m.

$$\alpha_m = \alpha + \frac{\varepsilon_m}{kT}$$

---

[1] *A. Sommerfeld*, Naturwiss., т. 15 (1927 г.) стр. 829; *C. Eckart*, Zts. f. Phys., т. 47, (1918 г.). стр. 38; *K. Hersfeld*, Sommerfeld Lestschrift; Probleme der modernen Physik; S. Hirsel, Leipsig (1928 г.) 1. *Frenkels*, Phys. Rev. (1930); *R. Fürth*, Zs. f. Phys. 68 (1931), 735

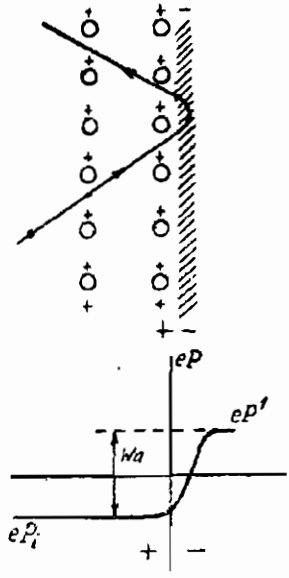
α — константа, характерная для всей системы. Условия равновесия были:

$$-kT\alpha_m+\varepsilon_m=\varphi_m+\varepsilon_m=-kT\alpha; \qquad \text{[VII, 102]}$$

если ввести величину $\varphi_m=-kT\alpha_m$ по [12].

Внутренняя энергия ε_m играет во всех этих формулах ту же роль, что и потенциальная энергия eP_m; таким образом, [102] точно соответствует равенству химических потенциалов μ_m различных групп частиц.

Элементарные рассуждения предыдущего параграфа разъясняют нам физический смысл этих соотношений. Если из металла вырывается электрон без начальной скорости, то для того, чтобы перенести его в бесконечность и оставить его там также без скорости, нужно затратить работу—eP_m, где P_m есть средний электростатический потенциал в металле, тогда как потенциал на бесконечности равен нулю[1]. Но при температуре T, электрон в металле C_m имеет максимальную кинетическую энергию φ_m (уравнение [97]), а на бесконечности, в пустоте—энергию $\frac{3}{2}kT$ и химический потенциал $\varphi_{\text{пустоты}}$ (уравнение [107]).



Фиг. 21.

Равновесие получится тогда, когда работа, затрачиваемая на это перенесение электрона, будет равна нулю, иначе говоря, когда

$$eP_m+\varphi_m=\varphi_{\text{пустоты}}. \qquad \text{[VII, 103]}$$

В предыдущем параграфе мы ввели гипотезу скачка потенциала W_a при прохождении электроном поверхности металла; эта величина W_a должна быть характеристической постоянной металла, получающейся вследствие существования двойного слоя на его поверхности. Этот двойной слой состоит из положительных зарядов внутри металла и отрицательных снаружи его. Легко видеть физическое происхождение этого электрического двойного слоя.

С корпускулярной точки зрения наш металл есть решетка положительных ионов, между которыми „скользят“ отрицательные электроны. В этой решетке потенциальная энергия электрона

[1] e — заряд электрона, равный отрицательной величине $-1{,}591\times10^{-20}$ ел.-магн. единиц.

будет меняться от точки к точке очень быстро, но мы можем определить среднюю потенциальную энергию eP_i для электрона с отрицательным зарядом e внутри металла.

При обычных температурах электроны не выходят из металла, несмотря на наличие кинетической энергии, значит eP_i отрицательно, а P_i положительно. Мы объясняем этот факт, допуская, что ионы удерживаются взаимными силами и что эта положительная решетка притягивает электроны и удерживает их. Пусть электрон, идущий изнутри, ударяется о поверхность, ограничивающую металл. Этот электрон немного выходит за последний слой положительных ионов и затем резко увлекается обратно. Если его кинетическая энергия недостаточно велика, он возвратится внутрь металла, не будучи в состоянии вырваться; совокупность электронов, отраженных таким образом от поверхности металла, образует, в среднем, отрицательный слой, как раз противоположный последнему слою положительных ионов, и, таким образом, мы получим двойной слой на всей поверхности металла.

Обратно, существование такого двойного слоя влечет за собой постоянный скачок потенциала $\frac{1}{e} W_a$ на поверхности металла. В самом деле, известно, что двойной слой производит в точке A потенциал $M\Omega$, где M — толщина слоя, Ω — телесный угол, под которым из точки A видна положительная поверхность слоя.

В нашем случае слой совпадает с поверхностью металла и образует замкнутую поверхность. Таким образом $\Omega=0$ для всех точек вне металла и $\Omega=4\pi$ для любой внутренней точки. Кривая потенциальной энергии вблизи поверхности будет, следовательно, типа, представленного на фиг. 21.

Если P' есть потенциал в точке вне металла, лежащей вблизи поверхности, то потенциал внутри будет:

$$P_i=P'+4\pi M, \quad \text{т. е.} \quad eP_i=eP'-W_a.$$

Гипотеза двойного слоя была весьма остроумно разработана Френкелем [1], который попытался произвести подсчет и по волновой механике; картина получается тогда несколько иная. Из разбора отражения волн де-Бройля (представляющих собой электроны, идущие изнутри металла, ударяющиеся о поверхность и отражающиеся обратно), видно наличие затухающей волны, распространяющейся лишь на очень малое расстояние вне металла и соответствующей облаку электронов, окружающих металл. Вследствие интерференции плотность электронов в ме-

[1] *Frenkel*, Phil. Mag. т. 33 (1917), стр. 297. Zts. f. Phys., т. 51. (1928 г.), стр. 232; *O. Klein*, Zts. f. Phys., т. 53 (1929 г.), стр. 157.

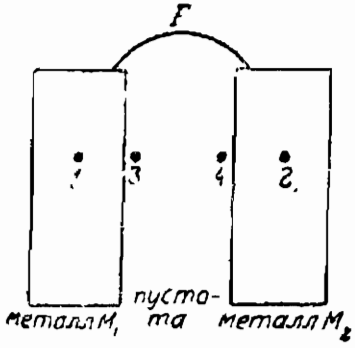
Эти подсчеты следует сравнить с подсчетами Фаулера и Нордгейма, которые приведены в конце предыдущего параграфа.

талле около поверхности очень мала, и, следовательно, заряд в самом металле будет положительным; затем, ввиду наличия затухающих волн, заряд вокруг металла будет отрицательным. Однако подсчет должен быть произведен очень осторожно, так как эти плотности зарядов изменяют распределение потенциалов и влияют, таким образом, на уравнение волн. Мы должны, следовательно, принять во внимание следующие условия:

1) соотношение [103] между средними внутренними потенциалами металлов:

$$eP_1+\varphi_1=eP_2+\varphi_2=\varphi_{\text{пустоты}};\quad [VII, 104]$$

2) конечное изменение величины потенциала $\frac{1}{e}W_{a_1}$ для металла 1 и $\frac{1}{e}W_{a_2}$ для металла 2 при прохождении через поверхность.



Фиг. 22.

Как мы опишем всю совокупность фактов, опираясь на эти данные?

Рассмотрим, прежде всего, пару параллельных пластинок из двух металлов 1 и 2, образующих конденсатор. Эти два металла связаны проводником таким образом, что они могут свободно обмениваться электронами. Условие [104] будет, следовательно, удовлетворено; и соответственно этому установятся внутренние потенциалы P_1 и P_2.

При сравнении потенциалов двух точек 1 и 2, взятых внутри двух металлов, мы получим:

$$P_2-P_1=-\frac{1}{e}(\varphi_2-\varphi_1). \qquad [VII, 105]$$

Возьмем теперь потенциалы двух точек P_3 и P_4, расположенных вне обоих металлов, вблизи их свободных поверхностей:

$$\left.\begin{aligned} P_3&=P_1+\frac{1}{e}W_{a_1}\\ P_4&=P_2+\frac{1}{e}W_{a_2}\end{aligned}\right\} \qquad [VII, 106]$$

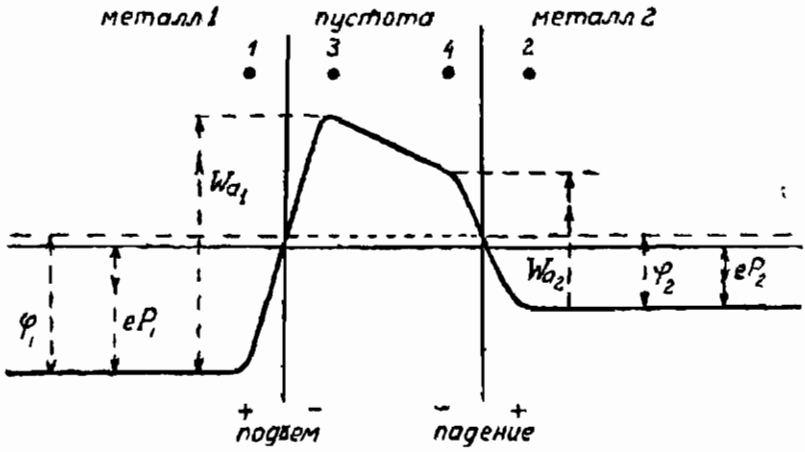
для них разность потенциалов будет, следовательно:

$$P_4-P_3=\frac{1}{e}[W_{a_2}-\varphi_2-(W_{a_1}-\varphi_1)]. \qquad [VII, 107]$$

Это выражение представляет собою *контактную разность потенциалов*, измеряемую экспериментально в эффекте Вольта.

Эта разность потенциалов $P_1 - P_2$ вызывает однородное поле в нашем конденсаторе; между пластинками 1 и 2 потенциал будет падать линейно — это значит, что *в 3 получится избыток* отрицательных зарядов, а в 4 недостаток их, — для случая, представленного на фиг. 23. В самом деле, классическое уравнение Пуассона приводится в случае одного измерения к виду:

$$\Delta P = \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} = -4\pi\rho. \qquad \text{[VII, 108]}$$



Фиг. 23.

В случае наличия плотности положительных зарядов мы будем иметь кривую, выпуклую кверху, так как изменение наклона кривой eP пропорционально плотности ρ; наличие плотности отрицательных зарядов дает кривую выпуклую книзу.

Если уничтожить связь, соединяющую две пластинки конденсатора, и раздвинуть оба металла, то окажется, что пластинки заряжены. Отношение заряда, освобожденного таким путем, к емкости плоского конденсатора даст разность потенциалов $P_1 - P_2$.

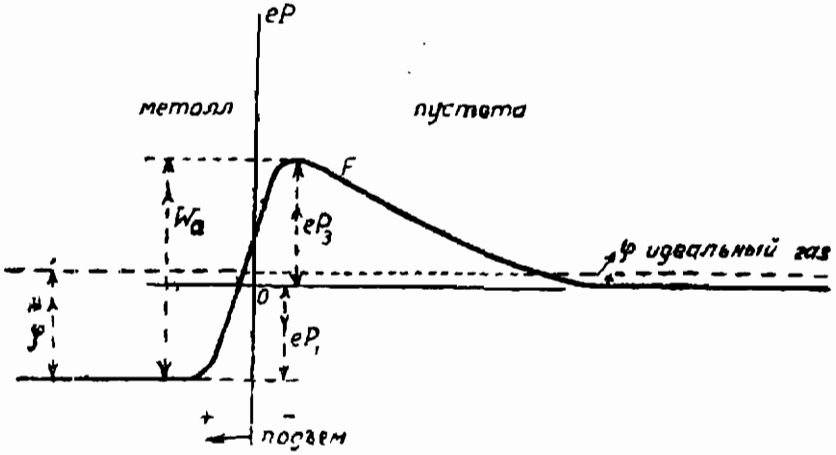
Энергия вырывания W_a вводится только тогда, когда хотят увести электрон из металла в пустоту. Она не играет никакой роли внутри металла, например, в эффектах Пельтье, Томсона и Джауля, в которых участвуют только те электроны, которые переходят из металла в металл, не проходя пустоты.

Эти гипотезы позволяют понять очень важную роль состояния поверхности (поверхность чистая или грязная, окисленная поверхность), в термоионном испускании и контактных потенциалах.

Рассмотрим металл, помещенный в некоторый сосуд, находящийся при температуре T и способный обмениваться электро-

нами с пустотой. Это будет иметь место в том случае, когда температура T достаточна для возникновения очень малого термоионного испускания.

На фиг. 24 представлено изменение потенциала в этом случае. Условие равновесия [103] заставляет нас допустить, что $eP+\varphi$ есть очень малая положительная величина, так как она должна равняться потенциалу $\varphi_{\text{пустоты}}$. Вблизи металла мы найдем, что потенциал eP_3 выше нуля; следовательно, там должен быть избыток отрицательного заряда, создающий вокруг куска металла поле F, постоянное около металла, а затем постепенно



Фиг. 24.

спадающее по закону Кулона и исчезающее на больших расстояниях. Потенциал на большом расстоянии от металла стремится к нулю как величина, обратная расстоянию.

Электроны, испускаемые металлом вследствие термоионного или фото-электрического эффекта, будут ускоряться разностью потенциалов P_3, но они должны будут преодолеть такую же разность потенциалов перед тем, как проникнуть в другой электрод из того же металла.

Если второй электрод будет из другого металла, то будет наблюдаться только контактная разность потенциалов.

Можно получить абсолютное значение P_3, измеряя отклонением в магнитном поле минимальную скорость электронов, испущенных металлом в пустоте.

Отсутствие теоретических предпосылок относительно члена W_a мешает сказать что-либо определенное о контактных разностях потенциалов; в виде указаний мы дадим следующую таблицу, относящуюся к величине φ. φ по [92] пропорционально $\left(\frac{N_1}{V_1}\right)^{1/3}$,

где N_1 есть число свободных электронов в объеме V_1 металла. Для одновалентных металлов мы можем допустить один свободный электрон на атом и написать;

$$\varphi = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3N_1}{8\pi V_1}\right)^{2/3} = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3N_A}{8\pi}\right)^{2/3}\left(\frac{d}{M}\right)^{2/3}, \qquad \text{[VII, 109]}$$

где N_A число Авогадро или число атомов на грамм-атом, d— плотность металла и M — его атомный вес. Расположим металлы в порядке, соответствующем контактным потенциалам и выпишем значения $\left(\frac{d}{M}\right)$:

Металлы	$\frac{d}{M}10^8$	Металлы	$\frac{d}{M}10^8$
+ Rb	18	Bi	(47)
K	22	Fe	(140)
Na	42	Cu	(140)
Al	(100)	Ag	97
Zn	(108)	Au	98
Pb	54	Pt	110
Sn	61	Pd	112
Sb	(55)	C	190

[VII, 110]

Явно отклоняющиеся цифры заключены в скобки; для Al, Zn, Fe, Cu числа слишком велики и соответствовали бы меньше чем одному свободному электрону на атом, для Sb и Bi числа слишком малы и требуют наличия более одного электрона на атом. В этом списке контактные разности потенциалов идут правильно убывая, что по [107] означает правильное возрастание $W_a - \varphi$; но $\frac{d}{M}$ возрастает, следовательно, φ растет достаточно правильно от рубидия до углерода. Мы должны, стало быть, допустить, что и W_a и $W_a - \varphi$ оба изменяются также, как и φ.

87. Влияние магнитного поля

Та же теория может объяснить нам и разнообразные эффекты, которые происходят при приложении магнитного поля к электрическому проводнику. Мы будем здесь следовать работе Зоммерфельда, которая пользуется методом, развитым первоначально

Гансом. Это рассмотрение было впоследствии подробнее проведено Франком[1].

Пусть электроны подвергаются действию электрического поля со слагающими E_x, E_y и магнитного поля H_z. Это обычное расположение при измерении эффекта Холла в металлической пластинке, которая расположена в плоскости xy и подвергается действию перпендикулярного к ней магнитного поля. Возвратимся к вычислению § 74. Мы ищем функцию распределения $f(x, y, \xi, \eta, \zeta)$ формы:

$$\left.\begin{aligned} f(x, y, \xi, \eta, \zeta) = f_0(x, y, \xi, \eta, \zeta) + \xi\chi_1(x, y, \xi, \eta, \zeta) + \\ + \eta\chi_2(x, y, \xi, \eta, \zeta). \end{aligned}\right\} \qquad \text{[VII, 111]}$$

f_0 есть функция распределения Ферми, которая зависит только от результирующей скорости $v = \sqrt{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}$. Примем в первом приближении, что χ_1 и χ_2 зависят также только от v. При отсутствии магнитного поля имеется электрический ток I и тепловой поток C только в направлении x.

Рассмотрим электроны, которые находятся в объеме $dx\,dy\,dz$ и имеют скорости от ξ до $\xi+d\xi$, от η до $\eta+d\eta$ и от ζ до $\zeta+d\zeta$. Через короткое время dt эти электроны будут находиться в элементе объема:

$$x+\xi\,dt, \quad y+\eta\,dt, \quad z+\zeta\,dt$$

и слагающие их скоростей будут:

$$\xi' = \xi + \frac{eE_x}{m}\,dt + \frac{e}{m}H_z\eta\,dt;$$

$$\eta' = \eta + \frac{eE_y}{m}\,dt - \frac{e}{m}H\xi\,dt;$$

$$\zeta' = \zeta.$$

Наряду с этим, вследствие столкновений, $a\,dt\,dx\,dy\,dz\,d\xi\,d\eta\,d\zeta$ электронов рассматриваемого типа исчезнут и $b\,dt\,dx\,dy\,dz\,d\xi\,d\eta\,d\zeta$ вновь появятся. Мы представляем себе стационарное состояние. В этом случае:

$$f(x+\xi\,dt, \quad y+\eta\,dt, \quad z+\zeta\,dt, \quad \xi', \quad \eta', \quad \zeta') =$$
$$= f(x, y, z, \xi, \eta, \zeta) + (b-a)\,dt.$$

Дифференцированием получается отсюда:

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{e}{m}E_x + \frac{e}{m}H_z\eta\right)\frac{\partial f}{\partial \xi} + \xi\frac{\partial f}{\partial x} + \left(\frac{e}{m}E_y - \frac{e}{m}H_z\xi\right)\frac{\partial f}{\partial \eta} + \\ + \eta\frac{\partial f}{\partial y} = b - a, \end{aligned}\right\} \qquad \text{[VII, 112]}$$

[1] *Gans*, Ann. Physik **20**, 293 (1906); *Sommerfeld, A.* Z. Physik. **47**, 50 (1928); *Frank, N. H.*, Z. Physik, **63**, 596 (1930); *Frank, N. H.* und *Sommerfeld, A.*, Rev. of Modern Physik **3**, 1 (1931).

так как в [111] мы предположили, что f не зависит от z. Вычисление $(b-a)$ производится, как раньше (уравнения [31] и [31′]) с теми же оговорками относительно величины длины свободного пробега l. Мы находим:

$$b-a=-\frac{v}{l}(\xi\chi_1+\eta\chi_2). \qquad \text{[VII, 113]}$$

Внесем это выражение в [112] и предположим в первом приближении, что в первом члене можно поставить f_0 вместо f (в выражениях, не зависящих от H_z). После некоторых простых преобразований получаем:

$$\left.\begin{aligned}\chi_1-\frac{\mu l}{v}\chi_2&=-\frac{l}{v}f_1,\\ \chi_2+\frac{\mu l}{v}\chi_1&=-\frac{l}{v}f_2,\end{aligned}\right\} \qquad \text{[VII, 114]}$$

с сокращениями получаем:

$$\left.\begin{aligned}\mu&=\frac{e}{m}H_z\\ f_1&=\frac{e}{m}\frac{E_x}{v}\frac{\partial f_0}{\partial v}+\frac{\partial f_0}{\partial x},\\ f_2&=\frac{e}{m}\frac{E_y}{v}\frac{\partial f_0}{\partial v}+\frac{\partial f_0}{\partial y},\end{aligned}\right\} \qquad \text{[VII, 114′]}$$

Решение [114] дает

$$\left.\begin{aligned}\chi_1&=-\frac{l}{v}\frac{f_1+\frac{\mu l}{v}f_2}{1+\frac{\mu^2 l^2}{v^2}},\\ \chi_2&=-\frac{l}{v}\frac{f_2-\frac{\mu l}{v}f_1}{1+\frac{\mu^2 l^2}{v^2}},\end{aligned}\right\} \qquad \text{[VII, 115]}$$

Вычислим теперь — точно так же, как в § 75 — слагающие J_x, J_y, C_x, C_y электрического и теплового потоков (см. уравнения [33], [34], [35]):

$$\left.\begin{aligned} J_x &= e\int \xi f\,d\xi\,d\eta\,d\zeta = \frac{e}{3}\int v^2\chi_1\,4\pi v^2 dv,\\ J_y &= \frac{e}{3}\int v^2\chi_2\,4\pi v^2 dv,\\ C_x &= \frac{m}{2}\int \xi v^2 f\,d\xi\,d\eta\,d\zeta = \frac{m}{6}\int v^4\chi_1\,4\pi v^2 dv,\\ C_y &= \frac{m}{6}\int v^4\chi_2\,4\pi v^2 dv. \end{aligned}\right\} \quad [\text{VII, 116}]$$

Рассмотрим для примера подробнее вычисление J_x из [114] и [115]:

$$J_x = -\frac{4\pi e}{3}\int \frac{l v^2}{1+\frac{\mu^2 l^2}{v^2}}\left[\frac{eE_x}{m}\frac{\partial f_0}{\partial v} + v\frac{\partial f_0}{\partial x} + \right.$$

$$\left. + \mu l\left(\frac{eE_y}{mv}\frac{\partial f_0}{\partial v} + \frac{\partial f_0}{\partial y}\right)\right] dv.$$

Интегрируем по частям оба члена с $\frac{\partial f_0}{\partial v}$. Что касается членов с $\frac{\partial f_0}{\partial x}$ и $\frac{\partial f_0}{\partial y}$, то вспомним, что металл в этом примере предполагается однородным, так что f_0 может зависеть от x и y только вследствие разности температур. С другой стороны, на основании [25′] (§ 74, замечание 1):

$$f_0 = G\left(\frac{m}{h}\right)^3 F_0, \qquad \frac{\partial f_0}{\partial x} = G\left(\frac{m}{h}\right)^3 \frac{\partial F_0}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x},$$

где

$$F_0 = \frac{1}{e^{\alpha + \frac{mv^2}{2kT}} + 1}.$$

означает функцию Ферми. Мы получаем отсюда:

$$J_x = \frac{4\pi e G}{3}\left(\frac{m}{h}\right)^3\left\{\int F_0\frac{e}{m}\left[E_x\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{lv^2}{1+\frac{\mu^2 l^2}{v^2}}\right) + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \mu E_y\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{l^2 v}{1+\frac{\mu^2 l^2}{v^2}}\right)\right] dv - \int \frac{l v^2}{1+\frac{\mu^2 l^2}{v^2}}\frac{\partial F_0}{\partial T}\left(v\frac{\partial T}{\partial x} + \mu l\frac{\partial T}{\partial y}\right) dv\right\}.$$

В этом уравнении появляются следующие два типа интегралов [1]:

$$K_{jk}=\int_0^\infty F_0\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{l^j v^k}{1+\frac{\mu^2 l^2}{v^2}}\right)dv, \qquad \text{[VII, 117]}$$

$$K'_{jk}=\int_0^\infty \frac{\partial F_0}{\partial T}\left(\frac{l^j v^k}{1+\frac{\mu^2 l^2}{v^2}}\right)dv. \qquad \text{[VII, 117']}$$

Попытаемся вычислить эти выражения в предположении статистики Ферми. Первый интеграл вычисляется сейчас же с помощью формул [II,38] и [II, 41] приложения второго. Введем вспомогательную переменную u и сокращения § 81 (уравнение [39]).

$$K_{jk}=\left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{k}{2}}\int_0^\infty F_0\frac{\partial}{\partial u}\left(\frac{l^j u^{\frac{k}{2}}}{1+\frac{\gamma}{u}}\right)du$$

$$\left(u=\frac{mv^2}{2kT}, \quad \gamma=\frac{\mu^2 l^2 m}{2kT}\right),$$

$$K_{jk}=\left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{k}{2}}\left[\frac{l^j a^{\frac{k}{2}}}{1+\frac{\gamma}{a}}+\frac{\pi^2}{6}\frac{\partial^2}{\partial u^2}\left(\frac{l^j u^{\frac{k}{2}}}{1+\frac{\gamma}{u}}\right)_{u=a}+\dots\right].$$

Чтобы упростить вычисление, предположим, что l не зависит от скорости v (следовательно, также от u). Тогда находим:

$$\left.\begin{aligned}K_{jk}=&\left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{k}{2}}\frac{l^j a^{\frac{k}{2}}}{1+\frac{\gamma}{a}}\times\\ \times&\left[1+\frac{\pi^2}{6a^2}\frac{\frac{k}{2}\left(\frac{k}{2}-1\right)+\frac{\gamma}{a}\left(\frac{k}{2}-2\right)+\frac{\gamma^2 k}{2a^2}\left(\frac{k}{2}+1\right)}{\left(1+\frac{\gamma}{2}\right)^2}\right]\end{aligned}\right\} \qquad \text{[VII, 118]}$$

[1] Зоммерфельд и Франк пользовались обозначениями: $K_1=K_{2,1}$; $K_2=K_{1,2}$; $K_3=K_{2,3}$; $K_6=K_{1,4}$; $K'_5=K'_{2,2}$; $K'_4=K'_{1,3}$; $K_7=K'_{2,4}$; $K'_8=K'_{1,5}$. В следующих формулах показатель k не следует смешивать с тепловой постоянной k.

Второй интеграл K'_{jk} может быть сведен к первому с помощью преобразования, которое аналогично преобразованию § 75 (уравнения от [38] до [42]),

$$\frac{\partial F_0}{\partial T}=\frac{\partial F_0}{\partial u}\left(\frac{\partial a}{\partial T}-\frac{u}{T}\right) \qquad -a=\alpha=\frac{mv'^2}{2kT}$$

Однако на основании [70″]:

$$T\frac{\partial z}{\partial T}=-T\frac{\partial a}{\partial T}=a+\frac{\pi^2}{6a}+\dots$$

Отсюда:

$$\frac{\partial F_0}{\partial T}=-\frac{1}{T}\frac{\partial F_0}{\partial u}\left(u-a-\frac{\pi^2}{6a}\cdots\right).$$

Интеграл K'_{jk} получает таким образом вид:

$$K'_{jk}=-\int\frac{\partial F_0}{\partial u}\left(u-a-\frac{\pi^2}{6a}\right)\frac{b'\left(\frac{2kTu}{m}\right)^{\frac{k-1}{2}}}{1+\frac{\gamma}{u}}\frac{k}{m}\,du$$

$$=-\frac{k}{m}\left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{k-1}{2}}\int\frac{\partial F_0}{\partial u}\frac{b'u^{\frac{k+1}{2}}}{1+\frac{\gamma}{u}}du$$

$$+\frac{k}{m}\left(a+\frac{\pi^2}{6a}\right)\left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{k-1}{2}}\int\frac{\partial F_0}{\partial u}\frac{b'u^{\frac{k-1}{2}}}{1+\frac{\gamma}{u}}du.$$

Мы можем интегрировать по частям, так как выражения

$$F_0\frac{b'u^n}{1+\frac{\gamma}{u}}$$

обращаются в нуль при пределах нуль и бесконечность.

$$K'_{jk}=\frac{1}{2T}K_{j,k+1}-\frac{k}{m}\left(a+\frac{\pi^2}{6a}\right)K_{j,k-1}. \qquad [VII, 119]$$

Это дает с помощью разложения [118]:

$$K'_{jk}=\frac{\pi^2 k}{6am}\left(\frac{2akT}{m}\right)^{\frac{k-1}{2}}\frac{lj}{1+\frac{\gamma}{a}}\times$$

$$\times\left[-1+\frac{k-1+2k\frac{\gamma}{a}+(k+1)\frac{\gamma^2}{a^2}-\frac{\pi^2}{24a^2}(k-1)(k-3)}{\left(1+\frac{\gamma}{a}\right)^2}\right]=$$

$$=\frac{\pi^2 k}{6am}\left(\frac{2akT}{m}\right)^{\frac{k-1}{2}}\frac{lj}{\left(1+\frac{\gamma}{a}\right)^3}\times$$

$$\times\left[k-2+2(k-1)\frac{\gamma}{a}+k\frac{\gamma^2}{a^2}-\frac{\pi^2}{24a^2}(k-1)(k-3)\right]$$

С этими обозначениями мы получаем окончательно:

$$\left.\begin{aligned}
J_x&=\frac{4\pi eG}{3}\left(\frac{m}{h}\right)^3\left[\frac{e}{m}E_xK_{1,2}+\right.\\
&\left.+\mu\frac{e}{m}E_yK_{2,1}-\frac{\partial T}{\partial x}K'_{1,3}-\mu\frac{\partial T}{\partial y}K'_{2,2}\right],\\
J_y&=\frac{4\pi eG}{3}\left(\frac{m}{h}\right)^3\left[-\mu\frac{e}{m}E_xK_{2,1}+\right.\\
&\left.+\frac{e}{m}E_yK_{1,2}+\mu\frac{\partial T}{\partial x}K'_{2,3}-\frac{\partial T}{\partial y}K'_{1,3}\right],\\
C_x&=\frac{2\pi mG}{3}\left(\frac{m}{h}\right)^3\left[\frac{e}{m}E_xK_{1,4}+\right.\\
&\left.+\mu\frac{e}{m}E_yK_{2,3}-\frac{\partial T}{\partial x}K'_{1,5}-\mu\frac{\partial T}{\partial y}K'_{2,4}\right],\\
C_y&=\frac{2\pi mG}{3}\left(\frac{m}{h}\right)^3\left[-\mu\frac{e}{m}E_xK_{2,3}+\right.\\
&\left.+\frac{e}{m}E_yK_{1,4}+\mu\frac{\partial T}{\partial x}K'_{2,4}-\frac{\partial T}{\partial y}K'_{1,5}\right].
\end{aligned}\right\}\qquad[\text{VII},120]$$

Величины J_x, J_y, C_x, C_y, суть *плотности* тока (не силы тока). Уравнения [120] должны, по теории Зоммерфельда, объяснять все магнитные эффекты в электрических проводниках.

88. Изотермический эффект Холла; изменение сопротивления в магнитном поле

Рассмотрим сначала явления при строго изотермических условиях. Пусть первичный электрический ток течет в направлении Ox. Таким образом:

$$J_x \neq 0, \quad J_y = 0, \quad C_x \neq 0, \quad C_y \neq 0;$$

$$E_x, \quad E_y, \quad \frac{\partial T}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial y} = 0.$$

Второе уравнение [120] дает:

$$E_y = \mu \frac{K_{21}}{K_{12}} E_x = \frac{\mu}{\sigma_{H,\,t}} \frac{K_{21}}{K_{12}} J_x, \qquad \text{[VII, 121]}$$

причем через $\sigma_{H,\,t}$ обозначается изотермическая проводимость в поле H, как она получается из первого уравнения [120] и из [121]:

$$\sigma_{H,\,t} = \frac{4\pi e G}{3}\left(\frac{m}{h}\right)^3 \frac{e}{m}\left[K_{12} + \mu^2 \frac{K_{21}^2}{K_{12}}\right] = \sigma_0 \frac{K_{12}}{K_{12(0)}}\left(1 + \mu^2 \frac{K_{21}^2}{K_{12}^2}\right). \qquad \text{[VII, 122]}$$

$K_{12(0)}$ означает в [122] величину интеграла K_{12} при $H=0$. Уравнение [121] дает градиент потенциала перпендикулярно к направлению тока. Это есть изотермический *эффект Холла* с характеристической постоянной:

$$\left.\begin{aligned} R_t = \frac{E_x}{HJ_x} = \frac{e}{m\sigma_{H,\,t}} \frac{K_{21}}{K_{12}} = \\ = \frac{e}{m\sigma_{H,\,t}}\left(\frac{2akT}{m}\right)^{-1/2} l \frac{1 + \dfrac{\pi^2}{6a^2} \dfrac{-\dfrac{1}{4} - \dfrac{3}{2}\dfrac{\gamma}{a} + \dfrac{3}{4}\dfrac{\gamma^2}{a^2}}{\left(1 + \dfrac{\gamma}{a}\right)^2}}{1 + \dfrac{\pi^2\gamma^2}{3a^2\left(1 + \dfrac{\gamma}{a}\right)^2}} \end{aligned}\right\} \qquad \text{[VII, 123]}$$

Как будет показано несколько ниже, проводимость σ изменяется только пропорционально H^2. Следовательно, если мы ищем величину R_t в слабых полях, то мы можем положить:

$$R_t \simeq \frac{e}{m\sigma_0}\left(\frac{2akT}{m}\right)^{-1/2} l.$$

Заменим σ_0 и a их величинами [47]. Мы находим тогда:

$$\left.\begin{aligned} \frac{2akT}{m} = \frac{h^2}{m^2}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3}, \\ \sigma_0 = \frac{8\pi^2 e^2 m^2}{3h^3} \cdot \frac{2akT}{m} l = \frac{8\pi e^2 l}{3h}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3}, \\ R_t \simeq \frac{V}{eN}. \end{aligned}\right\} \qquad \text{[VII, 124]}$$

На основании таких же предположений (N независимо от T, l независимо от скорости электронов v) вычислим теперь изменение сопротивления, которое происходит на основании [122]. Мы воспользуемся при этом величинами для ρ и γ, которыми пользовались в предыдущем параграфе.

$$\frac{\sigma_{H,\,i}}{\sigma_i}=\frac{1+\dfrac{\pi^2\gamma^2}{3a^4\left(1+\dfrac{\gamma}{a}\right)^2}}{1+\dfrac{\gamma}{a}}\left[1+\frac{1}{2}\frac{\gamma}{a}\left|\frac{1-\dfrac{\pi^2}{6a^2}\dfrac{-\dfrac{1}{4}-\dfrac{3}{2}\dfrac{\gamma}{a}+\dfrac{3}{4}\dfrac{\gamma^2}{a^2}}{\left(1+\dfrac{\gamma}{a}\right)^2}}{1+\dfrac{\pi^2\gamma^2}{3a^4\left(1+\dfrac{\gamma}{a}\right)^2}}\right|^2\right].$$

Разложим это выражение по степеням $\frac{\gamma}{a}$:

$$\frac{\gamma}{a}=\frac{e^2}{m}\frac{H^2l^2}{2akT}=\frac{e^2H^2l^2}{m^2v'^2}=\left(\frac{l}{R}\right)^2=\left(\frac{eHl}{h}\right)^2\left(\frac{8\pi V}{3N}\right)^{2/3}. \qquad \text{[VII, 125]}$$

Здесь l — длина свободного пробега электрона с предельной скоростью v'. R есть радиус кривизны траектории такого электрона в магнитном поле H. В этом разложении $\frac{\sigma_{H,\,i}}{\sigma_0}$ первое приближение, в котором сохраняется только выражение, не зависящее от a, дает единицу. Второе приближение $\left(\text{члены с } \frac{\pi^2}{a^2}\right)$ дает после элементарных преобразований:

$$\frac{\sigma_{H,\,i}}{\sigma_0}=\frac{1+\dfrac{\pi^2\gamma^2}{3a^4\left(1+\dfrac{\gamma}{a}\right)^2}}{1+\dfrac{\gamma}{a}}\left[1+\frac{\gamma}{a}-\frac{\pi^2\gamma}{3a^3}\frac{\left(\dfrac{1}{4}+\dfrac{3}{2}\dfrac{\gamma}{a}+\dfrac{5}{4}\dfrac{\gamma^2}{a^2}\right)}{\left(1+\dfrac{\gamma}{a}\right)^2}\right]=$$

$$=1-\frac{\pi^2\gamma}{3a^3}\frac{\left(\dfrac{1}{4}+\dfrac{1}{2}\dfrac{\gamma}{a}+\dfrac{1}{4}\dfrac{\gamma^2}{a^2}\right)}{\left(1+\dfrac{\gamma}{a}\right)^3}.$$

Таким образом:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho}=-\frac{\Delta\sigma}{\sigma}=\frac{\pi^2\gamma}{12a^3\left(1+\dfrac{\gamma}{a}\right)}=\frac{BH^2}{1+CH^2} \qquad \text{[VII, 126]}$$

Заменяя a и γ соответствующими выражениями, получаем:

$$B=\frac{\pi^2}{3}\frac{(emlkT)^2}{h^6}\left(\frac{8\pi V}{3N}\right)^2$$

$$C=\frac{(el)^2}{h^2}\left(\frac{8\pi V}{3N}\right)^{1/3}=\sigma_0^2R_i^2 \text{ (сравн. 124).} \qquad \text{[VII, 127]}$$

Зоммерфельд вывел первый член, который выражает изменение сопротивления в слабых полях. Франк дополнил этот вывод и дал формулу [126], которая годится для всех напряжений поля[1]. В очень сильных полях должно происходить „насыщение", причем $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ стремится к предельному значению:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho}=\frac{B}{C}.$$

Из [125] видно, что появление члена с C связано со значительной кривизной траектории электрона.

Какое экспериментальное значение имеют выведенные формулы? Вычисленный коэфициент B оказывается слишком малым. Так, например, для серебра получается из [127] величина $1{,}2\cdot10^{-17}$, которая приблизительно в 10^4 раз меньше истинной. Здесь кроется, очевидно, принципиальная трудность, которую, повидимому, можно будет преодолеть, применяя волновую механику и принимая в расчет электрическое поле ионной решетки[2]. Надо иметь в виду также тот факт, что кривая энергии в действительности сильно отклоняется от классической параболы.

Зато формула [126], повидимому, хорошо передает экспериментальные результаты Капицы, который проследил магнитное влияние до очень высоких напряжений поля. Обе фигуры 25 и 26, взятые из работы Франка, указывают на хорошее совпадение. Фиг. 25 относится к меди ($T=88°$ абс.), фиг. 26 к золоту (кривая I) и теллуру (кривая II). На последней кривой видно уже приближение к состоянию насыщения.

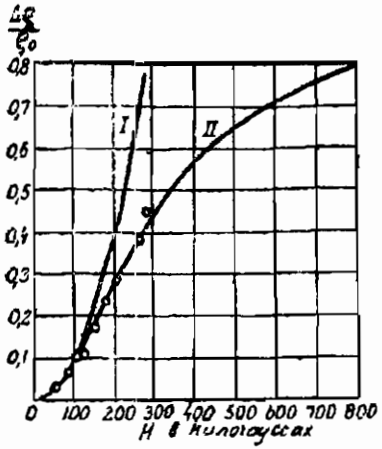
Далее на основании [127] должно быть $\sqrt{C}=\sigma_0 B$. В таблице 1 сопоставлены величины R для нормальных металлов Cu, Ag и Au, определенные таким образом из изменения сопротивления. Проводимость σ вычислена для температуры, при которой производились магнитные измерения, из проводимости при комнатной температуре и отношения проводимостей при обеих температурах.

---

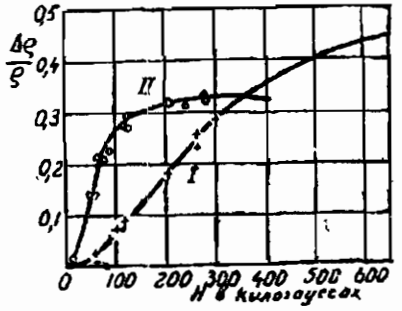
[1] *Sommerfeld, A.* Z., Physik, **47**, 58 (1928); *Frank, N. H.*, Naturwiss., **18**, 751 (1930), Z. Physik, **64**, 650 (1930).

[2] *Peierls, R.*, in „Leipziger Vorträge 1930", Leipzig, S. Hirzel (1930).

Второй столбец таблицы содержит средние величины R, взятые из данных непосредственных измерений при комнатной температуре[1]; в третьем столбце приведены величины, вычисленные по Зоммерфельду. Температуры указаны те, при которых определялись изменения сопротивления.



Фиг. 25.



Фиг. 26.

Таблица 1

Металл	$R\cdot10^4$ из $\frac{\Delta\rho}{\rho}$	$R\cdot10^4$ измеренное	$R\cdot10^4$ теоретично	T° абс.
Cu_I (отожженная)	7,5	5,5	7,4	88
Cu_{II} (наполовину отожженная) . .	6,8	5,5	7,4	88
Cu_I (твердотянутая)	5,0	5,5	7,4	88
Ag (отожженная)	12,5	8,4	10,4	88
Ag (тянутое)	7,8	8,4	10,4	~90
Au_I (отожженное)	17,5	6,5	10,5	88
Au_{II} (тянутое)	12,8	6,5	10,5	~90
Au_{II}*	19,7	6,5	10,5	20,4

Совпадение можно считать удовлетворительным. Надо иметь в виду, что, как показывает опыт, R для этих металлов увеличивается с понижением температуры[2]. Далее, по Франку

[1] Сравн. *Bridgman, P.* Physic. Rev., 24, 644 (1924).
* Измерения *Meissner, W.* und *Scheffers*, Physik. Z., 22, 826 (1929).
[2] Сравн. *Gerlach*, — „Handb. d. Phys. von Geiger u. Scheel", 13, 228 ff., Berlin, Julius Springer.

величины σ, вероятно, слишком малы (следовательно, величины R, вычисленные из $\frac{\Delta\sigma}{\sigma}$, слишком велики), так как применявшиеся металлы — особенно золото Мейсснера и Шеффepса — были необыкновенно чисты. Наконец, надо иметь в виду, что величины R колеблются для различных образцов одного и того же металла, так что нельзя ожидать больше получения теоретически правильного порядка величины R.

В таблице 2 сопоставлены результаты для ряда других металлов.

Таблица 2

Металл	Zn	Zn	Zn	Cd	Cd	Al	Al	Al	Sb	Sb	Sb	Bi
$R\cdot 10^3$ $\left(\text{из } \frac{\Delta\rho}{\rho}\right)$ . . .	3,7	4,2	2,8	8,1	12,5	1,6	1,2	1,3	178	105	36	800
$R\cdot 10^3$ (измеренное) .	0,76	0,76	0,76	0,88	0,88	0,40	0,40	0,40	219	219	219	6830

И для этих более или менее аномальных металлов из C получается правильный порядок величины R. Исключение представляют Cd и Bi. Но, как известно, Cd обнаруживает аномально большое увеличение эффекта Холла при понижении температуры. Для висмута лучшего совпадения нельзя ожидать, между прочим потому, что здесь более не имеет места закон $S=\sigma R$ $(S=20\cdot 10^{-7})$*.

В заключение можно сказать, что теория Франка устраняет необходимость допущения особого механизма для объяснения изменения сопротивления в магнитном поле.

Условие изотермичности, которое мы в этом параграфе предполагаем, практически трудно выполнимо во всей строгости, так как одновременно появляется поперечный тепловой поток C_y:

$$C_y=\frac{2\pi eG}{3}\mu\left(\frac{m}{h}\right)^3\frac{K_{14}K_{21}-K_{12}K_{23}}{K_{12}}E_x. \qquad \text{[VII, 128]}$$

Следовательно, чтобы гарантировать равенство температуры, нужно экспериментировать в термостате с очень хорошим обменом тепла, или проводить опыт очень быстро, как это делал Капица. Тогда у потока C_y слишком мало времени, чтобы заметно нарушить тепловое равновесие.

* Величина S определена ниже, в уравнении [135].

89. Эффекты Холла и Эттингсгаузена; адиабатические опыты

В обычных опытах с эффектом Холла пользуются металлической пластинкой, через которую протекает ток J_x и наблюдают разность потенциалов перпендикулярно к направлению тока. Так как пластинка окружена воздухом, т. е. плохим проводником тепла, то вследствие первичного поперечного теплового потока C_y возникает также и градиент температуры перпендикулярно к направлению тока (эффект Эттингсгаузена). В стационарном состоянии этот градиент температуры приводит к полной компенсации теплового потока C_y. Условия для стационарного состояния будут, следовательно:

$$J_x \neq 0, \quad J_y = 0, \quad C_x \neq 0, \quad C_y = 0,$$
$$E_x, \quad E_y, \quad \frac{\partial T}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial y} \neq 0.$$

Опыты производимые при таких условиях мы будем в последующем называть „адиабатическими". Для постоянных R_a и P_a эффектов Холла и Эттингсгаузена, которые определяются из адиабатических опытов, мы находим выражения:

$$\left.\begin{aligned} R_a &= -\frac{E_y}{HJ_x} = \frac{e}{m\sigma_{H,a}} \frac{K_{21}K'_{15} - K_{23}K'_{13}}{K_{12}K'_{15} - K_{14}K'_{13}} \\ &= -\frac{e}{m\sigma_{H,a}} \left[\frac{K_{21}}{K_{12}} + \frac{K'_{13}}{K_{12}} \left(\frac{K_{21}K_{14} - K_{12}K_{23}}{K_{12}K'_{15} - K_{14}K'_{13}} \right) \right] \\ P_a &= -\frac{\frac{\partial T}{\partial y}}{HJ_x} = \frac{e^2}{m^2\sigma_{H,a}} \left(\frac{K_{21}K_{14} - K_{12}K_{23}}{K_{12}K'_{15} - K_{14}K'_{13}} \right). \end{aligned}\right\} \quad [\text{VII, } 129]$$

Эти формулы могут быть выведены непосредственно из решения второго и четвертого уравнений [120]. $\sigma_{H,a}$ есть проводимость в магнитном поле при адиабатических условиях. Она определяется внесением величины [129] в первое уравнение [120]:

$$\left.\begin{aligned} \sigma_{H,a} &= \sigma_0 \frac{K_{12}}{K_{12(0)}} \left[1 + \mu^2 \left(\frac{K_{21}}{K_{12}} \frac{mR_a\sigma_{H,a}}{e} - \frac{K'_{22}}{K_{12}} \frac{m^2P_a\sigma_{H,a}}{e^2} \right) \right] \\ &= \sigma_0 \frac{K_{12}}{K_{12(0)}} \left[1 + \mu^2 \left(\frac{K_{21}}{K_{12}} \right)^2 + \right. \\ &\quad \left. + \mu^2 \frac{(K_{21}K'_{13} - K_{12}K'_{23})(K_{21}K_{14} - K_{12}K_{23})}{K^2_{12}(K_{12}K'_{15} - K_{14}K'_{13})} \right] \end{aligned}\right\} \quad [\text{VII, } 130]$$

$K_{12(0)}$ обозначает величину K_{12} для $H = 0$ ($\gamma = \mu = 0$).
Мы должны теперь вычислить следующие выражения:

$$K_{21}K_{14}-K_{12}K_{28}=\left(\frac{2akT}{m}\right)^{5/2}\frac{\pi^2 l^3}{6a^2\left(1+\frac{\gamma}{a}\right)^2}\times$$

$$\times\left[1-\frac{\pi^2}{12a^2}\frac{\left(1+9\frac{\gamma}{a}+21\frac{\gamma^2}{a^2}+19\frac{\gamma^3}{a^3}+6\frac{\gamma^4}{a^4}\right)}{\left(1+\frac{\gamma}{a}\right)^4}\right],$$

$$K_{12}K'_{15}-K_{14}K'_{18}=\left(\frac{2akT}{m}\right)^3\frac{\pi^2 l^2 k}{8am\left(1+\frac{\gamma}{a}\right)^2}\left[1+\frac{\pi^2}{6a^2}(\ldots)\right]$$

[VII, 131]

При вычислении R_a и P_a мы можем пренебречь поправочными членами с $\frac{\pi^2}{a^2}$ в выражениях, стоящих в скобках, так как при обыкновенных температурах они исчезают вместе с $\left(\frac{2\pi kT}{mv'^2}\right)^2$. Тогда получается:

$$P_a=\frac{e^2}{m^3}\frac{lT}{\sigma_{H,a}}\left(\frac{2akT}{m}\right)^{-3/2},$$

$$R_a=\frac{e}{m\sigma_{H,a}}\cdot\frac{K_{21}}{K_{12}}+\frac{m}{e}\frac{K'_{18}}{K_{12}}P_a= \qquad \text{[VII, 132}$$

$$=\frac{el}{m\sigma_{H,a}}\left(\frac{2akT}{m}\right)^{-1/2}\left[1+\frac{\pi^2}{12a^2}\frac{\left(1+4\frac{\gamma}{a}+3\frac{\gamma^2}{a^2}+\ldots\right)}{\left(1+\frac{\gamma}{a}\right)^2}\right].$$

Вторым членом в выражении для R_a можно пренебречь[1]. С другой стороны в принятом приближении $\sigma_{H,a}$ едва ли отличается

[1] Уравнение [132] имеет, впрочем, ясный физический смысл: адиабатический эффект Холла R_a равняется изотермическому эффекту R_i, увеличенному на разность потенциалов, которая происходит от поперечного градиента температуры $\frac{\partial T}{\partial y}$. Эта разность потенциалов была уже определена в уравнении [71'] как „эффект Томсона μ_P"; поэтому:

$$R_a=R_i+\mu_P P_a=R_i+\frac{\pi^2}{6a}\frac{k}{e}P_a,$$

$$R_a=R_i+\frac{el}{m\sigma}\frac{\pi^2}{12a^2}\left(\frac{2akT}{m}\right)^{-1/2},$$

при чем второй член с $\frac{\pi^2}{a^2}$ исчезает.

от σ_0, так как изменение сопротивления есть только эффект второго порядка. Следовательно, на основании [123] и [124]:

$$R_a = R_i = \frac{V}{eN}. \qquad \text{[VII, 133]}$$

Заменим σ_0 и a их величинами. Тогда:

$$P_a = \frac{mT}{h^2}\frac{V}{N}\left(\frac{8\pi V}{3N}\right)^{2/3}. \qquad \text{[VII, 134]}$$

В качестве примера возьмем серебро при комнатной температуре. Мы находим для эффекта Холла:

$$R_a = R_i = 10{,}4 \cdot 10^{-4},$$

тогда как R_a (измеренное) $= 8{,}4 \cdot 10^{-4}$ и для эффекта Эттингсгаузена:

$$P_a = 0{,}3 \cdot 10^{-9};$$

между тем как P_a (измеренное) $= 1{,}6 \cdot 10^{-9}$

Следовательно, теоретические величины совпадают по порядку величины с наблюденными.

90. Термомагнитные явления (эффекты Нернста и Риги-Ледюка); связь между отдельными эффектами

Термомагнитные эффекты появляются, если по проводнику, находящемуся в магнитном поле, протекает тепловой поток, Мы предполагаем приблизительно адиабатические условия:

$$J_x = 0, \quad J_y = 0, \quad C_x \neq 0, \quad C_y = 0,$$
$$E_x, \quad E_y, \quad \frac{\partial T}{\partial x}, \quad \frac{\partial T}{\partial y}.$$

При этих условиях наблюдается, по Нернсту, поперечное электрическое поле E_y, а по Риги и Ледюку — поперечный градиент температуры $\frac{\partial T}{\partial y}$. Характеристические постоянные суть:

$$Q_a = \frac{E_y}{H\frac{\partial T}{\partial x}} \quad \text{и} \quad S_a = \frac{\frac{\partial T}{\partial y}}{H\frac{\partial t}{\partial x}}. \qquad \text{[VII, 135]}$$

Эффект Нернста может быть вычислен и для изотермических условий, которые, однако, трудно реализовать экспериментально:

$$J_x = 0, \quad J_y = 0, \quad C_x \neq 0, \quad C_y \neq 0,$$
$$E_x, \quad E_y, \quad \frac{\partial T}{\partial x}, \quad \frac{\partial T}{\partial y} = 0.$$

При таких условиях характеристическая постоянная эффекта была бы:

$$Q_i = \frac{E_y}{H\dfrac{\partial \Gamma}{\partial x}}. \qquad \text{[VII, 136]}$$

Если внести соответствующие условия в [120] и решить полученную систему линейных уравнений, легко получить:

$$\left.\begin{aligned} Q_i &= -\frac{K_{12}K'_{22} - K_{22}K'_{12}}{K^2_{12} + \mu^2 K^2_{21}}, \\ Q_a &= Q_i + \frac{m}{e} S \frac{K_{12}K'_{12} + \mu^2 K'_{22}K_{21}}{K^2_{12} + \mu^2 K^2_{21}}, \end{aligned}\right\} \text{[VII 137]}$$

$$S = \frac{e}{m} \frac{(K_{12}K'_{22} - K_{21}K'_{12})(K_{21}K_{14} - K_{12}K_{23}) - (K_{12}^2 + \mu^2 K_{21}^2)(K_{21}K'_{24} - K_{22}K'_{23})}{(K_{12}K'_{12} + \mu^2 K'_{22}K_{21})(K_{21}K_{14} - K_{12}K_{23}) - (K_{12}^2 + \mu^2 K_{21}^2)(K_{21}K'_{15} - K_{22}K'_{13})}.$$

Мы должны, следовательно, в дополнение к [131] вычислить еще следующие выражения:

$$\left.\begin{aligned} \mu^2 K^2_{21} + K^2_{12} &= \left(\frac{2akT}{m}\right)^2 \frac{l^2}{1 + \dfrac{\gamma}{a}} \left[1 + \dots\right], \\ K_{21}K'_{15} - K_{23}K'_{13} &= \frac{\pi^2 k}{3am} \left(\frac{2akT}{m}\right)^{5/2} \frac{l^3}{\left(1 + \dfrac{\gamma}{a}\right)^2} \left[1 + \dots\right], \\ \mu^2 K_{22}' K_{21} + K_{12}K_{13}' &= \\ &= \frac{\pi^2 k}{6am} \left(\frac{2akT}{m}\right)^2 \frac{l^2}{1 + \dfrac{\gamma}{a}} \frac{\left(1 + 4\dfrac{\gamma}{a} + 5\dfrac{\gamma^2}{a^2} + 2\dfrac{\gamma^3}{a^3}\right)}{\left(1 + \dfrac{\gamma}{a}\right)^3} \dots, \\ K_{12}K'_{22} - K_{21}K'_{13} &= -\frac{\pi^2 k}{6am} \left(\frac{2akT}{m}\right)^{3/2} \frac{l^3}{\left(1 + \dfrac{\gamma}{a}\right)^2} \left[1 + \dots\right]. \\ K_{21}K'_{24} - K_{23}K'_{22} &= \frac{\pi^2 k}{3am} \left(\frac{2akT}{m}\right)^2 \frac{l^4}{\left(1 + \dfrac{\gamma}{a}\right)^3} \left[1 + \dots\right]. \end{aligned}\right\} \text{[VII, 138]}$$

Мы пренебрегаем членами с $\frac{\pi^2}{a^2}$. Они не имеют никакого значения для вычисления Q и S, но для вычисления изменения теплопроводности в магнитном поле они были бы необходимы.

При помощи величины [138] находим:

$$\left.\begin{aligned} Q_i &= \frac{\pi^2 k}{6am}\left(\frac{2akT}{m}\right)^{-1/2}\frac{l}{1+\frac{\gamma}{a}} = \frac{\pi^2}{3}\frac{k^2 mlT}{h^3}\frac{1}{1+\frac{\gamma}{a}}\frac{8\pi V}{3N} \\ Q_a &= Q_i + \frac{m}{e}S\frac{\pi^2 k}{6am}\frac{\left(1+4\frac{\gamma}{a}+5\frac{\gamma_2}{a^2}+2\frac{\gamma^2}{a^3}\right)}{\left(1+\frac{\gamma}{a}\right)^2} \\ S &= \frac{el}{m}\left(\frac{2akT}{m}\right)^{-1/2} = \frac{el}{h}\left(\frac{8\pi V}{3N}\right)^{1/3}. \end{aligned}\right\} \quad [VII, 139]$$

При вычислении S скоро выясняется, что первые группы членов как в числителе, так и в знаменателе исчезают с $\frac{\pi^2}{a^2}$, и ими можно пренебречь. От этого вычисление упрощается.

Нас интересуют прежде всего величины Q и S в слабых полях. Поэтому пренебрегаем членами с $\frac{\gamma}{a}$ и получаем:

$$\left.\begin{aligned} Q_i &= \frac{\pi^2}{3}\frac{k^2 mTl}{h^3}\frac{8\pi V}{3N} \\ Q_a &= Q_i + \frac{\pi^2 k}{6ae}S = 2Q_i \end{aligned}\right\} \quad [VII, 140]$$

Последнее соотношение имеет опять простой физический смысл, точно так же, как в уравнение [132] адиабатического эффекта Холла. Поперечное электрическое поле Q_a равняется изотермическому полю Q_i, увеличенному на поле, которое соответствует разности температур S.

Этот последний член определяется коэфициентом μ_P эффекта Томсона [уравнение 71']:

$$Q_a = Q_i + \mu_P S = Q_i + \frac{\pi^2 k}{6ae}S. \quad [VII, 141]$$

Но в [140] было показано, что Q_a вдвое больше Q_i. Отсюда следует:

$$Q_i = \mu_P S. \quad [VII, 142]$$

С другой стороны, сравнивая [124] с [139], легко находим:

$$S = R\sigma. \quad [VII, 143]$$

Последнее соотношение хорошо подтверждается опытами. Формула [142] очень похожа на предложенное Моро [1] эмпирическое соотношение:

$$Q=\mu S, \qquad \text{[VII, 144]}$$

в котором, впрочем, точный смысл Q и μ несколько неясен. Мы знаем, однако из § 77 (уравнение [59], [67] и [71']), что энергетический коэфициент Томсона μ_E, как он обыкновенно измеряется, равен приблизительно двойному коэфициенту μ_P, по крайней мере в нашем приближении. Из [142] можно, следовательно, вывести:

$$\mu_E S=2Q_i=Q_a. \qquad \text{[VII, 145]}$$

За отсутствием точных указаний относительно условий опыта (изотермические или адиабатические), при исследовании эффекта Нернста мы можем пока предположить, что закон Моро в действительности соответствует какому-нибудь из двух теоретических уравнений [142] или [145].

Кроме вышеуказанных соотношений, подтверждается еще следующая формула, выведенная Лоренцом и Бриджменом. [2]

$$Q_i=\frac{1}{T}\varkappa P, \qquad \text{[VII, 146]}$$

где $\varkappa$ — коэфициент теплопроводности (уравнение [52]). Разделим [146] на [143]. Это даст:

$$\frac{EQ_i}{PS}=\frac{\varkappa}{\sigma T}=\frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k}{e}\right)^2; \qquad \text{[VII, 147]}$$

в [147] появляется отношение Видемана-Франца $\frac{\varkappa}{\sigma T}$.

Формула [146] была получена Бриджменом из следующего соображения, которое основывается на том единственном предположении, что все рассматриваемые в этом параграфе эффекты обратимы. Тепловой поток C_z, который протекает в тонкой металлической пластинке $\left(\text{при чем } \frac{\partial T}{\partial y}=0\right)$, вызывает между обоими краями пластинки разность потенциалов [136].

$$\Delta V=Q_i\frac{C_z H}{\varkappa}.$$

---

[1] *Moreau, C.* R. Acad. Sci Paris **130**, 412, 562 (1900); *Gerlach, W.* Handb. d. Phys. von Geiger u. Sched, **13**, 228 ff. Tab., 24 и 26.

[2] *Bridgman, P.*, Physic. Rev., **24**, 644 (1924), Proc. nat. Acad. Sci, U. S. A. **15**, 768 (1929). Дискуссия — *Bridgman-Lorentz,-Hallo* на четвертом Сольвеевском конгрессе, Брюссель (1924). S. 350—360. Paris: Gauthier-Villars (1927) S. 350 до 360.

Соединим оба края проволокой. Через нее потечет ток i_y, который совершает в единицу времени работу ΔA:

$$\Delta A = i_y \Delta V = \frac{l1}{\chi} Q_i C_x H i_y.$$

Ток i_y вызывает в поле H разность температур вдоль оси Ox (эффект Эттингсгаузена):

$$\delta T = P H i_y.$$

Если тепловой поток C_x преодолевает эту разность температур, то он совершает в единицу времени работу:

$$\Delta A = C_x \frac{\delta T}{T} = \frac{C_x P H i_y}{T}.$$

Обе величины ΔA должны быть равны. Равенство их приводит к соотношению Бриджмена [146].

Приведем теперь некоторые числовые величины, которые иллюстрируют подтверждение выведенных формул опытом: вместо теоретической величины $2{,}45 \cdot 10^8$ для соотношения $\frac{RQ}{PS}$ получаются экспериментально (по Франку) следующие величины.

Таблица 3

Металл	Ag	Al	Cd	Cu	Fe	Ni	Co	Zn	Au	Sb	Bi
$\frac{RQ}{PS} \cdot 10^{-8}$	3,4	2,6	4,1	3,1	3,7	3,8	8,0	1,9	4,6	9,9	155

В виду трудности точного измерения, можно считать такое совпадение хорошим. Исключение составляет висмут, а также, быть может, сурьма и кобальт. Классическая теория Лорентца и Ганса давала для отношения $\frac{RQ}{PS}$, очевидно, слишком малую величину: $1{,}7 \cdot 10^8$.

Теория Зоммерфельда представляет, конечно, большой шаг вперед по сравнению с классической теорией Лорентца. Введение статистики Ферми сразу устраняет ряд основных трудностей, которые возникали при применении классической статистики к свободным электронам. Чтобы пойти дальше и преодолеть остающиеся еще несовпадения, надо уточнить физическую картину электронного газа в металле. Нужно принять во внимание, что электроны движутся в периодическом поле положительной ионной решетки, а не в пространстве с напряжением поля, равным нулю, как это было для простоты предположено в вышеприведенных выводах. Эти уточнения стали возможны только благодаря применению методов волновой механики.

В теории Зоммерфельда играет роль, разумеется, *длина свободного пробега*. Она должна определяться *упругими столкновениями* между электронами и ионами. Другими словами: предполагается, что электроны при столкновениях отклоняются, но не входят ни в какой обмен энергией с ионами. Такое представление, конечно, неправильно. Волновая механика приводит к предположению, что между ионной решеткой и электронным газом действительно происходит обмен энергией. Далее мы увидим, что это обстоятельство ограничивает область приложимости закона Видемана-Франца. При *комнатной температуре* можно, правда, практически пренебрегать теми изменениями энергии, которые испытывают электроны при столкновениях. Таким образом, хотя гипотеза упругих столкновений и не вполне правильна, но при обыкновенных условиях она приводит к приемлемым заключениям. В целом надо рассматривать теорию Зоммерфельда для обыкновенных температур как очень хорошее первое приближение.

VIII. Определение средней длины свободного пробега электронов

91. Длина свободного пробега электронов; постановка проблемы в волновой механике

За последние годы ряд ученых занимался проблемой длины пробега электронов в металлах[1]. Во всех этих работах проблема разрабатывалась методами волновой механики, что представляется вполне целесообразным. В корпускулярной теории мы рассматриваем некоторое количество электронов N, которые движутся в направлении Ox и спрашиваем, сколько из них проходит определенное расстояние x, без отклонения. Мы находим для этого числа показательную функцию $e^{-\mu x}$, где μ представляет собой обратную величину средней длины свободного пробега:

$$\mu = \frac{1}{l}. \qquad \text{[VIII, 1]}$$

Иначе обстоит дело в волновой механике. Электронный ток заменяется ψ-волной де-Бройля по методам, изложенным в третьей главе. Интенсивность волны A^2 является мерой электронной плотности. При прохождении через кристаллическую решетку волна рассеивается; интенсивность ее становится все меньше.

[1] *Houston W. F.*, Z. Physik, 48, 449 (1928); *Frenkel J. J.*, Z. Physik. 47; 819 (1928); *Frenkel J.* и *Mirolubow N.*, Z. Physik, 49, 885 (1928); *Bloch, E.*, Z. Physik, 52, 555 (1928); 59, 208 (1930). *Peierls, R.* Ann. Physik 4, 121 (1930) 5, 244 (1930).

Каждая элементарная рассеянная волна определяет своей интенсивностью вероятность для определенного отклонения электронов от направления Ox. Интенсивность A^2 убывает по показательному закону с расстоянием x. Этим уменьшением определяется величина μ в выражении $e^{-\mu x}$ для плотности электронов, а тем самым также и „*длина свободного пробега*".

Попробуем сначала дать качественное описание рассеяния ψ-волны кристаллической решеткою. При абсолютном нуле, когда все ионы находятся в узлах решетки, распространение волны должно происходить совершенно правильно. Рассеяние не имеет места, волна беспрепятственно распространяется через решетку с некоторой средней скоростью U, точно также, как волна света проходит, не рассеиваясь, с определенной скоростью через кристалл. Когда температура повышается и тепловое движение начинает нарушать правильность решетки, колебания ионов оказывают влияние на распространение волны и возмущают ее. Обусловленное этим рассеяние тем больше, чем выше температура. При обычных условиях колебательная энергия решетки приблизительно пропорциональна абсолютной температуре. Таким же образом должен изменяться и коэфициент рассеяния μ. Поэтому средняя длина свободного пробега должна быть обратно пропорциональна абсолютной температуре.

В § 81 [VII, 47] мы видели, что электропроводность σ пропорциональна длине свободного пробега l электронов. Таким образом, σ должна при обычных температурах изменяться пропорционально T^{-1}. Для того, чтобы вывести более общий закон, справедливый для всех температур, необходимо подробнее изучить механизм рассеяния электронных волн.

Эта проблема очень сходна с проблемой рассеяния электромагнитных волн решеткою. Первые вычисления, сделанные в этом направлении Хаустоном, являются почти точным повторением расчетов Дебая и Валлера, произведенных для рентгеновых лучей. Аналогичным образом Френкель пытался применить вычисления, Бриллюена, касающиеся рассеяния света, к электронным волнам. Эти попытки игнорировали, однако, характерные свойства ψ-волн, которые отличают их от электромагнитных и существенным образом влияют на их рассеяние. Поэтому мы оставляем без внимания эти первые работы и займемся более поздними и более точно проведенными исследованиями Ф. Блоха и Р. Пайерлса.

92. Рассеяние ψ-волн; предварительные замечания

Начнем с простого случая, когда ψ-волна во время своего распространения наталкивается на изолированное препятствие — скажем, на один единственный ион — и постараемся определить для этого случая *коэфициент рассеяния*. Предположим, что ион находится в начале координат. Мы должны отметить суще-

ственную разницу между ψ-волнами и световыми волнами: как известно, для световых волн интенсивность рассеяния пропорциональна λ^{-4} (закон Релея). Напротив, для ψ-волны мы находим в первом приближении рассеяние, не зависящее от λ. Эти законы можно вывести непосредственно из волновых уравнений.

Рассмотрим световую волну, распространение которой определяется уравнением типа:

$$\Delta\psi - \frac{1}{U^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = 0.$$

В небольшом пространстве, занятом рассеивающим ионом, скорость распространения U несколько отличается от нормальной скорости U_0. Полагая:

$$\frac{1}{U^2} = \frac{1}{U_0^2}(1+\varepsilon),$$

получаем волновое уравнение следующего вида:

$$\Delta f - \frac{1}{U_0^2}\frac{\partial^2 f}{\partial t^2} = \begin{cases} 0 & \text{(вне иона)} \\ \dfrac{\varepsilon}{U_0^2}\dfrac{\partial^2 f}{\partial t^2} & \text{(в занятой ионом области)} \end{cases} \qquad [\text{VIII, 2}]$$

Это уравнение может быть решено последовательными приближениями. Предположим, что мы имеем плоскую падающую волну:

$$f_1 = A_1 \cos\omega\left(t - \frac{x}{U_0}\right).$$

Принимая во внимание влияние иона, мы получим вторичную волну, источник которой локализуется в ионе и которая может быть выражена так:

$$\frac{\varepsilon}{U_0^2}\frac{\partial^2 f_1}{\partial t^2} = -\varepsilon\frac{\omega^2}{U_0^2}A_1\cos\omega t.$$

Таким образом, из этого источника распространяется сферическая волна, амплитуда которой пропорциональна

$$\varepsilon\frac{\omega^2}{U_0^2}A_1$$

по крайней мере, постольку, поскольку занятый ионом объем мал по сравнению с длиной волны. Рассеянная интенсивность равна, следовательно,

$$\varepsilon^2 A_1^2\frac{\omega^4}{U_0^4} = 16\pi^4\varepsilon^2 A_1^2\cdot\frac{1}{\lambda^4}. \qquad [\text{VIII; 3}]$$

Стало-быть коэфициент $\frac{1}{\lambda^4}$ появляется вследствие наличия в волновом уравнении члена $\frac{\partial^2 f}{\partial t^2}$.

Однако уравнение для волн де-Брогля не содержит такого члена. Рассмотрим уравнение [III, 32]. Потенциальная энергия P в занятой *ионом области* отличается от нормального значения P_0:

$$P = P_0 + P_1.$$

Предположим, как это уже было сделано выше, что волна состоит из плоской падающей волны ψ_1 и рассеянной волны ψ_2. Тогда волновое уравнение принимает форму:

$$\Delta\psi_2 - \frac{4\pi m}{hi}\frac{\partial\psi_2}{\partial t} - \frac{8\pi^2 m}{h^2}(P_0 + mc^2)\psi_2 = \left\{\begin{matrix} 0 & \text{(вне иона)} \\ \frac{8\pi^2 m}{h^2} P_1\psi_1 & \text{(внутри иона)} \end{matrix}\right\} \quad \text{[VIII, 4]}$$

Далее мы снова полагаем, что размеры иона малы по сравнению с длиной волны. При этом мы получаем сферическую рассеянную волну:

$$\psi_2 = K\frac{8\pi^2 m}{h^2} P_1 A_1 \frac{1}{r} e^{-i\omega\left(t - \frac{U_0}{r}\right)} \quad \text{[VIII, 5]}$$

с энергией, пропорциональной $P_1^2 A_1^2$ и потому независящей от длины волны. Этот результат непосредственно вытекает из наличия в волновом уравнении члена с $P\psi$, которому соответствует вторичная волна рассеяния $P_1\psi_1$ с интенсивностью, не зависящей от частоты. Таким образом, не приходится удивляться тому, что классический множитель $\frac{1}{\lambda^4}$ не входит в выражение закона рассеяния электронных волн.

Рассмотрим теперь распространение волны ψ в кристаллической решетке. Положим сначала, что ионы сидят неподвижно в узлах решетки, как и в случае абсолютного нуля, так что, следовательно, приостанавливается всякое тепловое движение. Эта проблема при данных условиях была исследована с одной стороны Ф. Блохом, с другой — Розенфельдом и Витмером [1], причем они нашли, что волна может быть выражена формулой:

$$\psi_1(x, y, z, t) = A_1(x, y, z)\, e^{-2\pi i[\nu t - (ax + by + cz)]}, \quad \text{[VIII, 6]}$$

т. е. что ψ представляет собой плоскую волну с амплитудой A, меняющейся от точки к точке. Характер функции A_1 зависит как от частоты ν, так и от направления распространения волны в кристалле и распределения потенциала $P(x, y, z)$, т. е. располо-

[1] *Bloch, F. Z.*, Physik, 52, 555 (1928) *Rosenfeld, L.*, и. *Witmer E. E.*, Z. Physik, 48, 590 (1928).

жения ионов в решетке. Согласно общим определениям (см. [III, 34]), волна [6] соответствует прямолинейному потоку электронов. Таким образом, электроны не рассеиваются решеткою. Зоммерфельдовская теория совершенно свободных электронов соответствует тому предельному случаю, где потенциал P лишь незаметно отличается от своего среднего значения P_0, так что местные колебания амплитуды A_1 в формуле [6] чрезвычайно малы. Волна [6] представляет при постоянном A_1 поток электронов, движущихся с постоянной скоростью:

$$v_{1x}=\frac{h}{m}a_1, \quad v_{1y}=\frac{h}{m}b_1. \quad v_{1z}=\frac{h}{m}c_1. \qquad \text{[VIII, 7]}$$

Представим себе теперь, что тепловое движение нарушает решетку. Вследствие местных колебаний в плотности ионов при этом происходит рассеяние электронной волны. Как представить себе в данном случае аналитически состояние решетки? Надлежащий метод был предложен Борном, Карманом и Дебаем[1]. Он заключается в разложении тепловых колебаний в систему гармонических упругих волн, распространяющихся во всех направлениях через кристалл. Такой упругой волне с частотой ν мы приписываем на каждую степень свободы энергию $h\nu\left(e^{\frac{h\nu}{kT}}-1\right)^{-1}$. Общая энергия этих волн определяет внутреннюю энергию твердого тела при данной температуре T, а производная энергии по температуре — теплоемкость.

Как известно, с помощью такого гармонического анализа теплового движения в кристаллах можно прийти к очень удовлетворительному представлению о зависимости теплоемкости от температуры. Дебай воспользовался этим анализом для исследования влияния температуры на рассеяние рентгеновых лучей, а Бриллюен[2] применил тот же самый метод при вычислении рассеяния света в однородном прозрачном теле.

93. Собственные частоты упругих волн в объеме V

Начнем с более подробного описания разложения теплового движения в твердом теле на упругие волны: точное вычисление возможно при следующих физических условиях.

Представим себе объем V, окруженный зеркальными стенками, отражающими все рассматриваемые волны, без всякого изменения. Практически это возможно лишь в некоторых простых случаях. Обычно же происходит следующее явление: если любая (например, продольная) упругая волна падает на поверхность, то,

[1] *Born, M.*, u. v. *Kármán, T.*, Physik. Z., 13, 297 (1912); *Debye, F.*, Ann. Physik, 39, 798 (1912).

[2] *Brillouin, L.*, C. r. Acad. Sci. Paris 158, 1331 (1914) — Ann. Physique. 17, 88 (1922).

помимо отраженной волны того же характера, что и падающая, образуются еще другие, поперечные упругие волны. Поэтому невозможно рассматривать отдельные типы волн изолированно друг от друга. Эта первая трудность преодолевается при расчете тем, что стенки, окружающие объем V, рассматриваются как абсолютно неподвижные. Такого рода стенка фактически может отражать все волны поодиночке без изменения их структуры, разумеется при условии, что объем V является изотропным или кристаллизованным в кубической системе.

Другое затруднение встречается при рассмотрении кристаллических решеток с косыми осями, так как в этих случаях законы распространения (например, скорости) отраженных волн в общем отличны от законов распространения падающих волн. По всем этим причинам наиболее простым представляется вычисление для бесконечной решетки, при дополнительном условии, что ее состояние периодически повторяется по всем трем направлениям. Достаточно, следовательно, знать распределение волн в ограниченном объеме V для того, чтобы определить состояние всей решетки.

Таким образом, решетка должна обладать теми свойствами, которые мы в § 41 назвали *циклическими*. Проблема циклической решетки дает столько же степеней свободы и обладает такими же особенностями, как и проблема решетки с ограниченным объемом V. В дальнейшем мы будем неоднократно возвращаться к методу циклической решетки.

Рассмотрим простой кубический кристалл с постоянной решетки d и с общим объемом V, в котором содержится N атомов. Если объем V имеет форму куба и длина его ребра равна Gd, то:

$$V = G^3 d^3; \quad N = G^3.$$

Обозначим через u смещение какого-либо атома решетки под влиянием упругой волны. Уравнение плоской волны таково:

$$\vec{u}_{a,\,b,\,c,\,j} = \vec{l}_{a,\,b,\,c,\,j}\, e^{-2\pi i\,(\nu t - ax - by - cz)}. \qquad [VIII, 8]$$

Эта формула представляет волну, которая заполняет весь кристалл и распространяется в направлении (a, b, c). При продольной волне вектор $\vec{l}$ также имеет направление (a, b, c), в случае же поперечной волны он перпендикулярен к нему. Если ввести выражение типа [8] в волновое уравнение, то всегда получатся три различных решения, соответствующих индексам $j = 1, 2, 3$. В изотропной среде или в кристалле кубической системы эти три решения соответствуют двум поперечным и одной продольной волне.

Затем нужно принять во внимание, что смещение $\vec{u}$ наблюдается не всюду, а лишь в тех точках, в которых находятся

атомы решетки, т. е. в случае кубической решетки в точках:

$$x=m_1 d;\quad y=m_2 d;\quad z=m_3 d$$

(m_1, m_2, m_3 — целые числа).

Отсюда вытекает известная неопределенность коэфициентов a, b, c, так как волна [8] практически не может отличаться от волны с коэфициентами:

$$a'=a+\frac{n_1}{d};\quad b'=b+\frac{n_2}{d};\quad c'=c+\frac{n_3}{d} \qquad \text{[VIII, 9]}$$

(n_1, n_2, n_3 — целые числа). Во всех узлах решетки (m_1, m_2, m_3) обе волны обусловливают одинаковые смещения:

$$\vec{u}=\vec{l}\,e^{-2\pi i\,[\nu t-\vec{d}_0(am_1+bm_2+cm_3)]}.$$

В таком случае для коэфициентов a, b, c, выбирают *наименьшие возможные абсолютные значения*, так что все значения a, b и c лежат в пределах $-\frac{1}{2d}$ и $+\frac{1}{2d}$. При этих условиях для каждой комбинации (abc) имеется три характеристических решения, представляющих одну продольную волну со скоростью W_l и две поперечных волны со скоростью W_t. При этом:

$$\frac{1}{\lambda^2}=\frac{\nu^2}{W^2}=a^2+b^2+c^2. \qquad \text{[VII, 10]}$$

Принятое нами определение при очень длинных волнах (a, b, c очень малы) приводит к обычному определению упругих волн в твердом теле. Скорость W можно при приближенном вычислении считать постоянной.

Что же следует из условия, что решетка должна быть циклической? Из общего числа волн [8] мы должны, очевидно, выбрать те, которые дают равное смещение $\vec{u}$ для всех атомов, координаты которых удовлетворяют соотношениям:

$$x=x_0+N_1 Gd;\quad y=y_0+N_2 Gd;\quad z=z_0+N_3 Gd$$

(N_1, N_2, N_3 — целые числа). Этому условию соответствуют волны:

$$a=\frac{f_1}{Gd},\quad b=\frac{f_2}{Gd},\quad c=\frac{f_3}{Gd} \qquad \text{[VIII, 11]}$$

(f_1, f_2, f_3 — целые числа). Для того, чтобы сохранить в силе приведенный выше выбор абсолютных значений, a, b, c, f_1, f_2, f_3 должны удовлетворять условиям:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{G}{2} \leqq f_1 \leqq \frac{G}{2}, \\ -\frac{G}{2} \leqq f_2 \leqq \frac{G}{2} \\ -\frac{G}{2} \leqq f_3 \leqq \frac{G}{2}. \end{aligned}\right\} \qquad \text{[VIII, 11']}$$

Рассмотрим пространство a, b, c. Точки [11] образуют в нем пространственную решетку. Плотность этих точек в пространстве (abc) равна $\frac{1}{d^3}$. Они заполняют объем G^3d^3. Их общее число будет, следовательно, равно:

$$G^3 = N.$$

Каждой точке a, b, c соответствуют, как уже упоминалось выше, три решения. Общее число различных упругих волн, которые могут иметь место в рассмотренном кристалле равно, следовательно, $3N$. Это число может быть получено также на основании того, что кубический кристалл, состоящий из N атомов, содержит как раз $3N$ степеней свободы.

Условия [11] и [11'] определяют для точек a, b, c внешнюю ограничивающую поверхность кубической формы. Это не всегда удобно, так как самая короткая длина волны, встречающаяся в упругом спектре, должна зависеть в таком случае, согласно [10], от направления вектора $\frac{1}{\lambda}$ со слагающими a, b, c. Поэтому для практического применения удобнее заменить кубическую ограничивающую поверхность *сферическою* с тем же объемом. Условие равенства внутренних объемов должно быть удовлетворено, для того чтобы число элементарных волн составляло бы $3N$ и тем самым было равно числу степеней свободы. При переходе к сферическому объему (abc) получаем минимальную длину волны λ_D, одинаковую для всех направлений и определяемую соотношением:

$$\frac{1}{\lambda_D} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \cdot \frac{1}{d} = \left(\frac{3N}{4\pi V}\right)^{1/3} \qquad \text{[VIII, 12]}$$

Для продольной и поперечных волн получаем отсюда следующие наивысшие частоты:

$$\left.\begin{aligned} \nu_{D(l)} = \frac{W_l}{\lambda_D} = W_l\left(\frac{3N}{4\pi V}\right)^{1/3} \qquad \text{(продольная)} \\ \nu_{D(t)} = \frac{W_t}{\lambda_D} = W_t\left(\frac{3N}{4\pi V}\right)^{1/3} \qquad \text{(поперечная)} \end{aligned}\right\} \qquad \text{[VIII, 12']}$$

Эти определения были выведены Дебаем[1] и они очень удобны для практических применений. Впрочем, Дебай считал пограничные частоты одинаковыми для продольных и поперечных волн. Это не совсем правильно; лучше, следовательно, применять вместо дебаевских определений формулы [12']. От предельных частот можно перейти к „характеристическим температурам“ θ, определяемым уравнениями:

$$h\nu_l = k\theta_l, \qquad h\nu_t = k\theta_t.$$

Так же как и в случае световых волн, для упругих волн можно определить число осцилляторов, частоты которых лежат между ν и $\nu + d\nu$.

$$dN_l = \frac{4\pi\nu^2}{W_l^3} V\,d\nu, \quad dN_t = \frac{8\pi\nu^2}{W_t^3} V\,d\nu.$$

Для того чтобы быть совершенно точным, нужно вместо W^3 ввести выражение UW^2, где U — групповая скорость. Однако для простоты мы принимаем, что W не зависит от частоты ν и что поэтому обе скорости U и W тождественны.

94. Стационарные ψ-волны в объеме V

Теперь исследуем несколько подробнее ψ-волны в описанной решетке.

Предположим, что потенциальная энергия P во всех трех направлениях x, y, z, обладает периодом d. Мы ищем решение, которое в отношении x, y, z воспроизводится с периодичностью Gd (определяемой объемом V). Рассмотрим различные волны $\psi_1(x, y, z)$, $\psi_2(x, y, z), \ldots, \psi_k(x, y, z)$, соответствующие одному и тому же значению энергии E. Полагаем, что эти функции ψ_k представляют собой полную систему решений, так что каждая волна с энергией E может быть разложена в эту систему элементарных волн. Рассмотрим одну из них, скажем ψ_λ и образуем выражение вида $\psi_\lambda(x+d, y, z)$; так как d есть период решетки, эта функция также является решением и представляет волну с той же самой энергией E. Таким образом она также может быть разложена на линейную комбинацию волн ψ_k:

$$\psi_\lambda(x+d, y, z) = \sum_\mu a_{\lambda\mu}\psi_\mu(x, y, z), \qquad \text{[VIII, 13]}$$

Коэфициенты $a_{\lambda\mu}$ образуют матрицу с k строчками и k столбцами. Аналогичные соображения справедливы также для направлений y и z; таким образом, получается:

$$\left.\begin{aligned}\psi_\lambda(x, y+d, z) &= \sum_\mu b_{\lambda\mu}\psi_\mu(x, y, z),\\ \psi_\lambda(x, y, z+d) &= \sum_\mu c_{\lambda\mu}\psi_\mu(x, y, z).\end{aligned}\right\} \qquad \text{[VIII, 14]}$$

[1] *Debye*, P., Ann. Phys. **39**, 789 (1912).

Выражения [13] и [14] могут быть упрощены соответственным подбором начальных функций $\psi_1, \psi_2 \ldots \psi_k$.

Система, состоящая из k функций ψ может быть заменена системой из k не зависящих друг от друга линейных комбинаций:

$$\psi'_1 = \sum a_{1\mu} \psi_\mu$$

. . . . . .

$$\psi'_k = \sum a_{k\mu} \psi_\mu.$$

Эти комбинации можно образовывать таким образом, что таблицы коэфициентов $a_{\lambda\mu}$, $b_{\lambda\mu}$ и $c_{\lambda\mu}$ в [13] и [14] превратятся в диагональные матрицы, так что все коэфициенты с $\lambda \neq \mu$ исчезнут[1].

Условие [13] приобретает в этом случае простую форму:

$$\psi_\lambda (x+d, y, z) = a_{\lambda\lambda} \psi_\lambda (x, y, z). \qquad [VIII, 15]$$

Путем тех же преобразований получаем:

$$\psi_\lambda (x+2d, y, z) = a_{\lambda\lambda} \psi_\lambda (x+d, y, z) = a^2_{\lambda\lambda} \psi_\lambda (x, y, z),$$

. . . . . .

$$\psi_\lambda (x+Gd, y, z) = a^G_{\lambda\lambda} \psi_\lambda (x, y, z),$$

где Gd ребро куба объема V. После сдвига на расстояние Gd функция ψ должна снова принять свой первоначальный вид, как это вытекает из принятой нами *циклической* природы решетки. Тем самым получаем условие:

$$a^G_{\lambda\lambda} = 1, \quad a_{\lambda\lambda} = e^{\frac{2\pi i f}{G}} \qquad [VIII, 16]$$

(f_1 — целое число). $a_{\lambda\lambda}$ должно быть, следовательно, одним из корней степени G из единицы.

Такие же соображения приводят для осей y и z к условиям:

$$\left.\begin{aligned} b^G_{\lambda\lambda} &= 1, \quad b_{\lambda\lambda} = e^{\frac{2\pi i}{G} g_1} \\ c^G_{\lambda\lambda} &= 1, \quad c_{\lambda\lambda} = e^{\frac{2\pi i}{G} h_1} \end{aligned}\right\}. \qquad [VIII, 17]$$

(g_1 и h_1 — целые числа).

Каждое целое число f_1 дает по отношению к интересующей нас проблеме такой же результат, как и числа $f_1 \pm G$, $f_1 \pm 2G$. Таким образом возможны максимум G различных решений,

---

[1] Матрицы a, a, b, c должны удовлетворять условиям:

$$a^{-1} a a = a', \quad a^{-1} b a = b', \quad a^{-1} c a = c',$$

где a', b' и c' являются диагональными матрицами. Решение возможно, так как матрицы a, b, c коммутативны.

соответствующих определенному значению энергии E. То же самое относится так же к числам g_1 и h_1. Для данного значения энергии E существует таким образом максимум G^3 решений. Это и есть максимальная возможная степень вырождения проблемы.

Если энергия зависит от чисел f_1, g_1, h_1, то мы не можем более утверждать, что решения f_1 и f_1+G эквивалентны. В этом случае число различных решений *бесконечно*.

Наша функция ψ должна при всех значениях x удовлетворять условиям [15] и [16]. Для этого необходимо, чтобы справедливо было равенство:

$$\psi = A(x)\, e^{\frac{2\pi i}{d}\frac{f_1 x}{G}},$$

где A есть некоторая периодическая функция от x с периодом d. Для всех трех координат мы находим:

$$\psi = A(x, y, z)\, e^{\frac{2\pi i}{d}\left(\frac{f_1 x}{G}+\frac{g_1 y}{G}+\frac{h_1 z}{G}\right)}, \qquad [VIII, 18]$$

где A должно обладать периодом d в переменных x, y, z. Если еще принять во внимание периодичность во времени, то мы снова вернемся к нашему общему уравнению [6]. Волны ψ, могущие иметь место в циклической решетке, определяются уравнением [6] с коэфициентами

$$a_1 = \frac{f_1}{Gd}, \quad b_1 = \frac{g_1}{Gd}, \quad c_1 = \frac{h_1}{Gd} \qquad [VIII, 19]$$

(f_1, g_1, h_1 — целые числа). Положим теперь, что функции ортогонализированы и нормированы таким образом, что для них справедливо соотношение:

$$\int_V |A|^2 \,dx\,dy\,dz = \int_V A\overline{A}\,dx\,dy\,dz = 1. \qquad [VIII, 20]$$

Форму волн ψ можно установить точнее. При этом нужно исходить из общего шредингеровского уравнения:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-P)\psi = 0. \qquad [VIII, 21]$$

Разделим потенциальную энергию на постоянную и переменную составные части:

$$P = P_0 + P'(x, y, z). \qquad [VIII, 22]$$

Ищем собственные значения энергии. Определяем их также как суммы:

$$E = E_0 + E'.$$

Попытаемся удовлетворить уравнению [21] решением вида [6]:

$$\left.\begin{aligned}\psi_1 &= A_1(x, y, z)\, e^{-2\pi i(\nu_1 t - a_1 x - b_1 y - c_1 z)},\\ h\nu_1 - mc^2 &= E = E_0 + E'.\end{aligned}\right\} \qquad [VIII, 23]$$

Получаем:

$$\frac{\partial^2 \psi_1}{\partial x^2} = \left(\frac{\partial^2 A_1}{\partial x_2} + 4\pi i a_1 \frac{\partial A_1}{\partial x} - 4\pi^2 a^2{}_1 A_1\right) e^{-2\pi i(\nu_1 t - a_1 x - b\, y - c_1 z)}.$$

Значения a_1, b_1, c_1 и E_0 должны быть выбраны таким образом, чтобы они удовлетворяли шредингеровскому уравнению [21] с постоянным значением $P (P = P_0)$. Это дает соотношение:

$$-4\pi^2(a_1^2 + b_1^2 + c_1^2) + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_0 - P_0) = 0. \qquad [VIII, 24]$$

Таким образом для A_1 получаем:

$$\left.\begin{aligned}\Delta A_1 + 4\pi i\left(a_1 \frac{\partial A_1}{\partial x} + b_1 \frac{\partial A_1}{\partial y} + c_1 \frac{\partial A_1}{\partial z}\right)\right|\\ + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E' - P')A_1 = 0.\end{aligned}\right| \qquad [VIII, 25]$$

В дальнейшем нам придется снова воспользоваться этими выражениями. Пока же можно формулировать следующий общий результат.

Возьмем для P_0 среднее значение P (так что P' представит собою осциллирующую величину с средним значением 0). Интегрируем все члены уравнения [25] по всему объему V. Первые два члена осциллируют и потому дают при интегрировании 0. Оба последних дают:

$$E' \int_V A_1 \, dv = \int_V A_1 P' \, dv$$

или

$$E' A_{1,0} = \overline{A_1 P'} \qquad [VIII, 26]$$

Здесь $A_{1,0}$ обозначает среднее значение амплитуды $A_1(x, y, z)$, которое, как мы знаем, представляют собой периодическую функцию с периодом d по x, y и z.

95. Одномерная проблема; уравнение Матье

Для того, чтобы получить решение волнового уравнения, полезно сначала разобрать упрощенную проблему, рассматривая потенциальную энергию P как синусоидальную функцию одной единственной переменной x.

$$P = P_0 - A\cos\frac{2\pi x}{d}. \qquad [VIII, 27]$$

В волновом уравнении

$$\Delta\psi+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-P)\psi=0;$$

полагаем:

$$\psi=u(x)\,e^{2\pi i(by+cz)}.$$

Отсюда следует:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E_1+A\cos\frac{2\pi x}{d}\right)u=0, \qquad \text{[VIII, 28]}$$

где

$$E_1=E-P_0-\frac{h^2}{2m}(b_1^2+c_1^2). \qquad \text{[VIII, 29]}$$

Уравнение [28] известно под названием уравнения Матье [1]. Введем новую переменную:

$$\xi=\frac{\pi x}{d}.$$

Наше уравнение примет тогда вид:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial\xi^2}+(\eta+\gamma\cos 2\xi)\,u=0, \qquad \text{[VIII, 30]}$$

где

$$\eta=8\,\frac{d^2}{h^2}mE_1, \qquad \gamma=8\,\frac{d^2}{h^2}mA. \qquad \text{[VIII, 31]}$$

Флоке показал, что общее решение имеет следующий вид:

$$u=\alpha\,e^{\mu\xi}\Phi(\xi)+\beta\,e^{-\mu\xi}\Phi(-\xi), \qquad \text{[VIII, 32]}$$

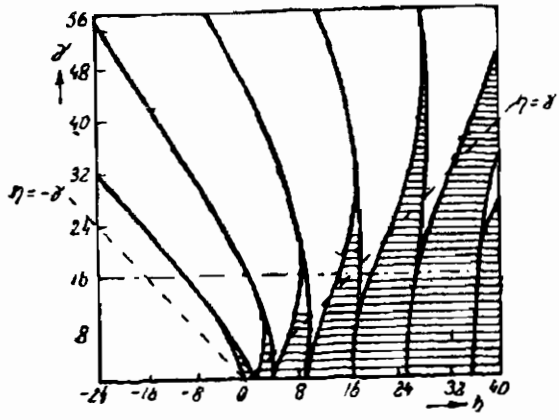
где Φ обозначает периодическую функцию ξ с периодом π, между тем как μ есть постоянный коэфициент (зависящий от η и γ), а следовательно от E_1 и A). Это разложение точно

---

[1] *Mathieu*, Cours de Mathématique physique (1873), стр. 122; *Humbert*, Fonctions de Lamé et de Mathieu, Paris, Gauthier-Villars, 1926; *Tisserand*, Mécanique céleste, 3, 1 (1894); *Poincaré*, Méthodes nouvelles de la mécanique céleste, 2, 228; *Sieger*, Diss. Würzburg (1908); *Poole*, Proc. Math. Soc., London, 20, 374 (1922); *Ince*, Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 46, 316 (1926); *Whittaker* u. *Watson*, Modern analysis (1920) стр. 404; *Strutt*, *M. J. O.*, Ann. Physik, 84, 485 (1927), 85, 129 (1928) 86, 319 (1928). Автор отметил возможность применения уравнения Матье к проблемам, интересующим нас здесь, но допустил ряд ошибок в физической интерпретации результатов; *Liapounoff*, Ann. Faculté Sci. Toulouse (2), 9, 406.

соответствует тому результату, который мы получили в предыдущих параграфах на основании работ Ф. Блоха. Нас интересуют интегралы по u, которые нигде не становятся бесконечными, т. е. такие, для которых μ является *чисто мнимым числом*.

На фиг. 27 показаны в плоскости η, γ области, в которых μ является или вещественным или чисто мнимым числом (последние области заштрихованы). Если γ равно нулю (постоянный в пространстве потенциал), то μ, как мы видим, является мнимым для всех положительных значений η (следовательно, для всех положительных энергий E_1). Этот результат, как легко можно видеть, тривиален. Если же γ положительно и потенциал может быть представлен волнообразной кривой, то для $\eta < -\gamma$ вообще нет удовлетворительного решения, так как в этой области μ является вещественным. Между $\eta = -\gamma$ и $\eta = +\gamma$ существуют узкие полосы, в которых μ становится мнимым. Когда η становится больше чем $+\gamma$, то эти полосы расширяются и в конце концов сливаются в широкую область.



Фиг. 27.

Разберем теперь физический смысл этих результатов.

1) $\eta < -\gamma$ означает $E_1 < -A$. Таким образом, если энергия электронов меньше минимума потенциальной энергии, решения нет.

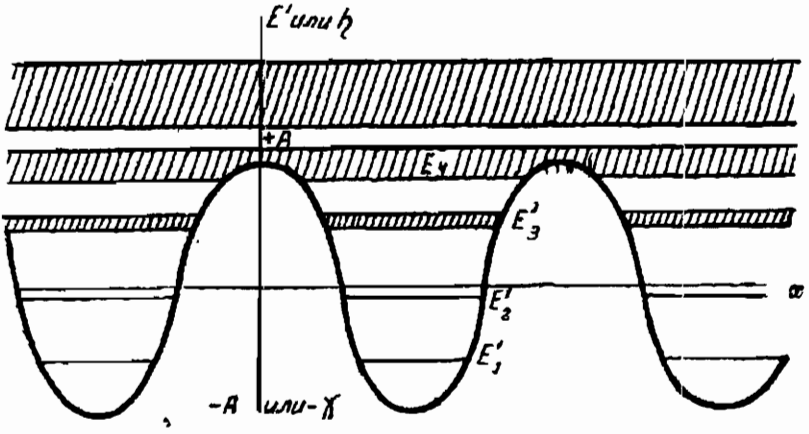
2) $-\gamma < \eta < +\gamma$ означает $-A < E_1 < +A$. В этом случае электроны обладают энергиями, позволяющими им колебаться в пределах определенных потенциальных впадин, но недостаточными для того, чтобы удалиться из них. Согласно прежним выводам в этом случае мы должны получить дискретный ряд значений энергии. Легко установить, что первые из них (E_1, E_2, ...) определяются приближенно выражениями $\frac{1}{2}h\nu$, $\frac{3}{2}h\nu$, где ν обозначает частоту, с которой электрон совершает бесконечно малые колебания в наиболее глубокой точке этой впадины. На самом деле выражение потенциальной энергии на дне этой впадины имеет вид:

$$-\gamma \cos 2\xi \cong -\gamma(1 - 2\xi^2).$$

Малые колебания около этого положения равновесия происходят с частотой:

$$h\nu_0 = 2\sqrt{2\gamma}$$

$\left(\text{в волновом уравнении [30] множитель } \frac{8\pi^2 m}{h^2} = 1\right)$. Единицы выбраны, следовательно, таким образом, чтобы масса равнялась $\frac{h^2}{8\pi^2}$



Фиг. 28.

Уровни энергии осциллятора для небольших колебаний легко могут быть определены. В этом случае (η лишь немногим больше нежели $-\gamma$, а энергия несколько больше, чем потенциальная энергия на дне впадины) получаем в первом приближении;

$$E_1 = -\gamma + \frac{1}{2}h\nu_0, \quad E_2 = -\gamma + \frac{3}{2}h\nu_0, \quad E_3 = -\gamma + \frac{5}{2}h\nu_0, \ldots$$

т. е. $\eta_1 = -\gamma + \sqrt{2\gamma}$, $\eta_2 = -\gamma + 3\sqrt{2\gamma}$, $\eta_3 = -\gamma + 5\sqrt{2\gamma}$ [VIII, 33]

Кривые на фиг. 27 с возрастанием γ (при η несколько большем, чем $-\gamma$) стремятся к этим значениям. В старой корпускулярной механике мы бы сказали, что колебания электрона во впадине совершенно не зависят от колебаний его соседей, заключенных в других впадинах. В волновой механике такой независимости быть не может. Волны $\psi(\xi)$ в отдельных впадинах связаны между собой, как это вытекает из существования множителя $e^{\mu\xi}$ (с мнимым значением μ). Отсюда мы получаем явление *расширения* даже для *связанных электронов*, замкнутых во впадинах. Эта связь имеет еще одно следствие: в то время как первые уровни E_1, E_2 являются еще резкими, с приближением η к $+\gamma$ (E к A_2) они становятся все шире и образуют целые полосы, как это схематически представлено на фиг. 28.

3) Для $\eta > \gamma$, т. е. для $E_1 > A$, в корпускулярной теории допускаются все значения энергии; кинетическая энергия электронов позволяет им достигнуть всех потенциальных высот. В волновой механике положение сложнее.

Полосы, получаемые для $E_1 < A$, хотя и становятся шире, но все же остаются разделенными. Промежутки между ними становятся все меньше, но они не исчезают совсем. Таким образом, некоторые значения энергии исключаются. Они образуют с возрастанием E все более узкие полосы, пока, наконец, при $E_1 \gg A$ практически не получается непрерывный спектр дозволенных значений энергии.

Эта непрерывность спектра образуется следующим образом. Ветви кривых на фиг. 27, которые ограничивают области мнимых значений μ, соединяются на оси η в точках $\eta = 1, 4, 9, \ldots n^2$. Им соответствуют те случаи, в которых наше уравнение ($\gamma = 0$) имеет периодические решения:

$$1, \quad \cos\xi \text{ и } \sin\xi, \quad \cos 2\xi \text{ и } \sin 2\xi, \quad \cos n\xi \text{ и } \sin n\xi.$$

В n-ой из этих точек ($\eta = n^2$) кривые обладают соприкосновением $(n-1)$ порядка. Последнее с возрастанием η становится все более тесным и заштрихованные зоны (область мнимых значений μ) практически сливаются друг с другом. При $\gamma = 0$, т. е. вдоль оси η, (уравнение [30]) имеет очевидно, решения:

$$\cos k\xi, \quad \sin k\xi, \quad \text{где } k = \sqrt{\eta}.$$

Те решения уравнения [30], которые при $\gamma = 0$ сводятся к двум предшествующим выражениям и могут быть представлены для всех других значений γ в виде разложения по степеням γ, называются общими функциями Матье. Для этих функций мы введем символы

$$Ce_k(\gamma, \xi) \quad \text{и} \quad Se_k(\gamma, \xi). \qquad [\text{VIII}, 34]$$

В классических учебниках можно найти разложения функций Матье, соответствующие *целым значениям* индексов k. Если k не целое число, то функции принадлежат к типу, указанному Флоке [32] и мы получаем:

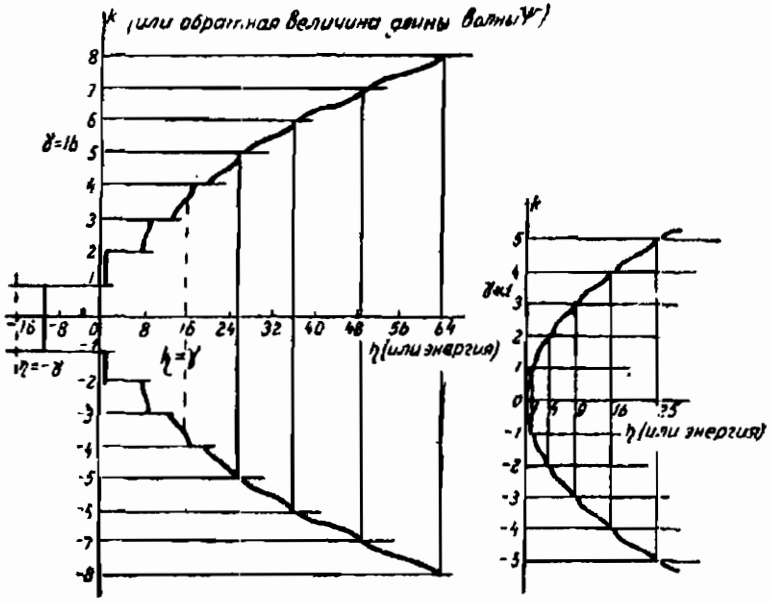
$$ik = \mu = \text{функции от } \eta \text{ и } \gamma \qquad [\text{VIII}, 35]$$

В стабильной области (заштрихованная зона фиг. 27) каждому значению k (или μ) соответствует кривая на плоскости (η, γ), определяемая уравнением [35]. В каждой точке этой кривой есть два решения Ce_k и Se_k с одинаковым значением индекса k.

Точки $\eta = n^2$, лежащие на оси η, составляют исключение: из каждой такой точки исходят две кривые. На левой кривой мы находим решение Se_k ($k = n =$ целое число) и второе решение, которое является апериодичным. На правой кривой, помимо периодического решения Ce_k ($k = n$), имеется также апериоди-

ческое. Кривыми являются представленные на фиг. 27 пограничные линии областей с мнимыми значениями μ. На характер их соприкосновения в точках пересечения с осью η уже указывалось ранее [1].

Из их соображений следует, что для данного значения $\gamma=\gamma_0$, т. е. для определенной синусоидальной кривой потенциала, индекс k проходит непрерывно через все значения между 0



Фиг. 29.

и $+\infty$, причем этому изменению соответствует прерывное изменение значений η (т. е. значений энергии E_1); за непрерывными областями энергии следуют скачки. Для того чтобы вывести физические следствия из этих фактов, нужно было бы исследовать соотношения, существующие между индексом k (который определяет периодичность функции по отношению к x) и энергией E.

Можно попытаться представить себе соотношения между k и η графически. Проведем на фиг. 27 прямую $\gamma=\gamma_0$ и исследуем, при каких значениях η эта прямая пересекает кривые $k=\text{const}$. Рассмотрим сначала случай $\gamma=16$, которому соответствует первая кривая (фиг. 29).

---

[1] Уравнения этих кривых были выведены Матье (см. *E. Whittaker* и *Watson*. Modern Analysis. 2. изд. стр. 404), ур. 2. Cambridge (1915)). Там a соответствует нашему γ, а нашему γ выражение $16q$.

Рассмотрим значения k между 0 и 1. Они дают, как это видно из фиг. 27, пучок кривых, пересекающих ось η между $\eta=0$ и $\eta=1$. Дальше кривые почти совершенно сливаются друг с другом и образуют одну кривую, пересекающую прямую $\gamma=\gamma_0$ в некоторой точке (абсцисса η_1). Аналогичным образом ведут себя кривые $1<k<2$, пересекающие ось η между $\eta=k^2=1$ и $\eta=k^2=4$ и соединяющиеся в тесный пучок. Абсциссу точки, в которой этот соединившийся пучок пересекает прямую $\gamma=\gamma_0$, обозначим через η_2. Последующие пучки становятся все шире, пространство между ними все уже. Однако для каждого целого значения k образуется прерывность. Абсциссы, у которых происходят эти скачки, с возрастанием k все точнее соответствуют значениям:

$$\eta=k^2 \quad (k=\text{целое число}) \qquad \text{[VIII, 36]}$$

Эти результаты изображены на рис. 29. Кривая $k=f(\eta)$ состоит из целого ряда отрезков, которые постепенно все ближе и ближе подходят к параболе [36].

Рассмотрим еще раз уравнение [29] и [30]. Мы видим, что пограничный закон (36) соответствует случаю:

$$E=P_0+\frac{h^2}{2m}\left(b_1^2+c_1^2+\frac{\eta}{4d^2}\right)\simeq$$
$$\simeq P+\frac{h^2}{2m}\left[b_1^2+c_1^2+\left(\frac{k}{2d}\right)^2\right]. \qquad \text{[VIII, 37]}$$

Соотношение [37] строго справедливо для совершенно свободных электронов (см. например изменение [24], если E' стремится к нулю). Выражение $\frac{k}{2d}$ соответствует коэфициенту a_1 в выводах предыдущих параграфов.

Что ж означают выпадающие значения энергии? В незаштрихованных областях фиг. 27 уравнение Матье имеет решение, соответствующее положительному показателю μ. Вместо распространяющейся волны появляется, следовательно, „исчезающая“ волна, которая спадает по показательному закону. Представим себе, что на рассматриваемый кристалл попадает волна с энергией E $\left(\text{частотой } \nu=\frac{E}{h}\right)$. Тогда нужно различать два случая.

1) Частота ν и угол падения подобраны таким образом, что μ является мнимой величиной. Кривая фиг. 29 определяет некоторое вещественное значение k. Мы получаем преломленную волну,) проникающую в кристалл (и кроме того еще отраженную волну). Относительная интенсивность обеих волн определяется поверхностными условиями. Отраженная волна обычно бывает

очень слабой. Интенсивность ее однако увеличивается, когда частота ν приближается к зоне с вещественным μ.

2) Частота ν и угол падения таковы, что μ вещественно. При этих обстоятельствах преломленная волна отсутствует, вся энергия сосредоточивается в отраженной волне. Это явление соответствует полному внутреннему отражению в оптике. Внутри кристалла образуется лишь спадающая по показательному закону волна, интенсивность которой у самой поверхности быстро спадает к нулю.

Пробелы в ряде возможных значений энергии соответствуют, следовательно, волнам, которые целиком отражаются кристаллом. Легко доказать, что в случае быстрых электронов селективное отражение подчиняется закону Брегга.

В самом деле, рассмотрим электронный поток, волна ψ которого имеет коэфициенты $a_1 b_1 c_1$. Мы имеем:

$$a_1=\frac{\cos\vartheta_1}{\lambda}, \quad b_1=\frac{\cos\vartheta_2}{\lambda}, \quad c_1=\frac{\cos\vartheta_3}{\lambda}$$

(λ—длина волны, $\vartheta_1, \vartheta_2, \vartheta_3$—углы, образуемые нормалью волны с осями $x\,y\,z$). В случае больших энергий условие [36] дает следующие формулы для селективного отражения:

$$\eta=k^2, \quad a_1=\frac{k}{2d}=\frac{\cos\vartheta_1}{\lambda}, \quad \text{или } k\lambda=2d\cos\vartheta_1,$$

т. е. в точности закон Брегга для селективного отражения рентгеновых лучей от ряда параллельных плоских сеток с расстоянием d.

Для более медленных электронов законы становятся сложнее, так как показатель преломления не равен единице. Селективные отражения появляются еще и теперь при целых значениях k; однако соотношение между k, с одной стороны, и частотой (или энергией) и углом падения, с другой стороны, становится сложнее. Получаются более или менее широкие спектральные полосы, для которых имеет место селективное отражение.

Правая кривая фиг. 29 соответствует случаю, при котором колебания потенциала очень малы ($\gamma \ll 1$). Эта кривая сходна с параболой, разорванной в точках $k=1, 2, 3\ldots$ на отдельные ветви. Этим точкам соответствуют отражения Брегга. При проведении кривой на фиг. 29 применялись результаты, которые смогут быть обоснованы лишь в дальнейших параграфах. Кривые симметричны по отношению к оси η, так как знак k неопределенен.

96. Уравнение Хилла; общие теоремы

До сих пор мы обсуждали лишь случай синусообразного хода потенциала. Однако мы можем также произвести вычисления для любой периодической потенциальной функции. Тогда

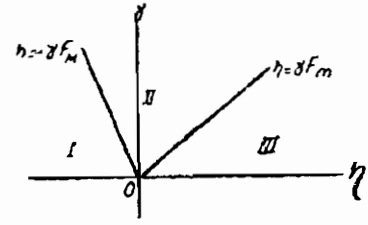
мы получим так называемое уравнение Хилла

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} + [\eta + \gamma F(\xi)]u = 0, \qquad \text{[VIII, 38]}$$

где F (потенциал с обратным знаком) есть периодическая функция с периодом 2π. F представляет собой вещественную, четную конечную и дважды дифференцируемую функцию. Далее принимаем, что η и γ также являются вещественными и что

$$\int_0^{2\pi} F d\xi = 0. \qquad \text{[VIII, 39]}$$

Закон Флоке может быть применен также и к уравнению [38]. Общее решение здесь будет также типа [32], как и уравнение Матье.



Фиг. 30.

Обозначим через F_M наибольшее значение F, а через F_m *абсолютную величину* наименьшего (отрицательного) значения этой функции. В таком случае мы легко можем получить результаты прежнего анализа. В плоскости (η, γ) будем рассматривать только положительное значение γ. Проведем на фиг. 30 прямые:

$$\eta = -\gamma F_M \quad \text{и} \quad \eta = \gamma F_m. \qquad \text{[VIII, 40]}$$

Зону слева от первой обозначим через *I*; в ней μ вещественно. Таким образом здесь нет решения, которое можно было бы применить для наших целей.

В зоне *II* между обеими прямыми [40], μ в общем является также величиной вещественной. Однако имеются все же отдельные узкие полосы, где μ становится мнимым. Этим полосам соответствуют как уже упоминалось выше, электроны, которые связаны с определенными потенциальными впадинами. Они колеблются в этих впадинах, однако имеет место требуемая волновой механикой взаимная связь и обусловленная ею возможность перескока.

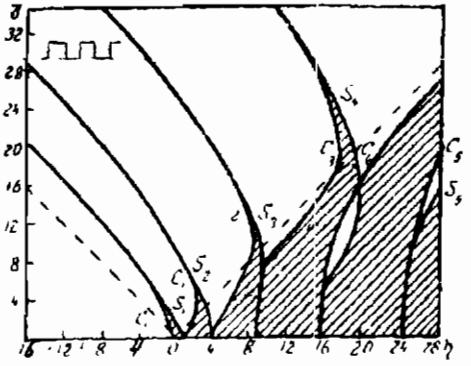
И, наконец, в зоне *III*, справа от кривой $\eta = \gamma F_m$, значение μ является почти всюду мнимым и вещественно лишь в узких полосах. Этой области соответствует существование „свободных" электронов.

Границы между областями *I*, *II* и *III* бывают резкими лишь на достаточном расстоянии от начала координат, т. е. только тогда, когда сумма $|\eta| + |\gamma|$ велика. При малых значениях η и γ могут возникнуть некоторые трудности.

---

[1] *Hill*, Acta Math. 8, 1 (1886); *Floquet*—Ann. Ecole Norm. Supér. 12, 47 (1883); *Strutt*, M. J. O., Math., Ann. 101, 559 (1929).—*Morse*. P. M. Physic. Rev. 35 1310 (1930).

Более подробное исследование приводит к совершенно аналогичным результатам, хотя оно и затруднительнее, чем в случае рассмотренного выше уравнения Матье. В качестве примера приводится фиг. 31. Она дает представление об общем ходе кривых в плоскости $(\eta\gamma)$ для случая, когда потенциальная кривая слагается из отдельных горизонтальных отрезков и, как показано в правом верхнем углу фигуры, потенциал внезапно перескакивает от $-A$ до $+A$ и затем, пройдя расстояние $\frac{d}{2}$, опять возвращается к $-A$. Для того чтобы найти решение, нужно представить себе наложение двух плоских волн, которые распространяются в противоположных направлениях (подобно нормально падающей и отраженной волне). При этом ставится требование непрерывности для плоскостей $x = 0$, $\pm\frac{d}{2}$, $\pm d$, $\pm 3\frac{d}{2}$, ..., в которых знак потенциала меняется[1]. Фиг. 31 показывает полученные таким образом результаты ван дер Поля и Стрета и является дальнейшим развитием представлений о поведении электронов в решетке (которые были получены из уравнения Матье и иллюстрированы, фиг. 27).



Фиг. 31.

Морс применил изложенные результаты (см. приведенные в начале этого параграфа ссылки) для того, чтобы вычислить распределение и интенсивности максимумов рассеяния, образующихся при отражении электронов кристаллами (опыт Девисона и Джермера).

97. Пространственная решетка и электронные волны де-Бройля в металлах

Исследовать трехмерную задачу гораздо труднее, чем ту, о которой говорилось до сих пор. Однако и для этого случая можно найти те же самые общие результаты[2]. Теорема Флоке обобщается с помощью наших формул [6] или [18]; доказательства § 94 почти тождественны с доказательством Флоке.

[1] *Van der Pol* u. *Strutt* M. J. O., Philosophic., Mag. 5, 18 (1928). См. также Kronig, R. de. L. u. Penney, Proc. Roy. Soc. Lond. 130, 499 (1931).

[2] *Brillouin, L.* C. r. Acad. Sci. Paris 191, 198, 292 (1930); J. Physique et Radium (VII), 377 (1930).

Ради простоты рассмотрим случай почти свободных электронов, т. е. предположим, что колебания потенциала в кристалле малы по сравнению с энергиями электронов. Это позволяет нам решать задачу путем последовательного приближения[1]. Будем исходить из волнового уравнения:

$$\Delta\psi+\frac{8\pi^2m}{h^2}(E-P)\psi=0 \qquad [VIII, 41]$$

Так же, как и в уравнении [22] мы будем рассматривать P, как сумму среднего значения потенциала P_0 и переменного дополнительного потенциала P', который будем считать малым.

$$P=P_0+P'(xyz).$$

Рассмотрим сначала кубический кристалл с постоянной решетки d. P' должно быть периодической функцией x, y и z с периодом d; P' можно разложить в тройной ряд Фурье, с исчезающим постоянным членом:

$$P'(xyz)=\sum_{\alpha\beta\gamma}{}' P_{\alpha\beta\gamma}\cdot e^{-\frac{2\pi i}{d}(\alpha x+\beta y+\gamma z)} \qquad [VIII, 42]$$

(α, β, γ — целые числа).

Найдем сперва характеристические функции для $P=P_0$. Это плоские волны:

$$\psi^0_{abc}=A_0\,e^{2\pi i(ax+by+cz)}. \qquad [VIII, 43]$$

Этому амплитудному уравнению (в котором опущен зависящий от времени коэфициент) соответствуют характеристические значения энергии:

$$E^0_{abc}=P_0+\frac{h^2}{2m}(a^2+b^2+c^2), \qquad [VIII, 43']$$

где a, b и c определяются условиями [19]. Нормализация [20] дает для A_0 значение $A_0=\frac{1}{V}$.

В нашем случае мы рассматриваем P' как небольшое возмущение. Поэтому мы представим решение в форме:

$$\psi_{abc}=\psi^0_{abc}+\psi_{abc}+\dots, \qquad E_{abc}=E^0_{abc}+E'_{abc}+\dots \qquad [VIII, 44]$$

Подставляем это разложение в [41] и опускаем члены второго и высшего порядка. Мы получаем:

$$\Delta\psi_{abc}+\frac{8\pi^2m}{h^2}(E_0-P_0)\psi_{abc}=-\frac{8\pi^2m}{h^2}(E'-P')\psi^0_{abc} \qquad [VIII, 45]$$

---

[1] В дальнейшем будет дан краткий обзор общего метода Шредингера. Применение к интересующей нас проблеме было дано Пайерлсом, Ann. Phys. 4, 121 (1930).

По известной общей теореме [45] неоднородное уравнение может лишь тогда иметь конечное решение, когда правый член ортогонален ко всем решениям соответствующего однородного уравнения. Это и есть, согласно сказанному выше, функция ψ^0_{abc}, к которой мы можем еще приписать все функции $\psi^0_{a'b'c}$ удовлетворяющие условию:

$$a'^2+b'^2+c'^2=a^2+b^2+c^2+\varepsilon. \qquad \text{[VIII, 46]}$$

Эти функции представляют собой решения несколько отличных уравнений с несколько отклоняющимися значениями энергии $E_0+\frac{h^2}{2m}\varepsilon$ и могут быть связаны с ψ^0_{abc} посредством возмущения P'. Условия ортогональности дают тогда:

$$\int_V (E-P')\,\psi^0_{abc}\,\overline{\psi}^0_{abc}\,dx\,dy\,dz=E'=0 \qquad \text{[VIII, 47]}$$

и[1]

$$\int_V (E'-P')\,\psi^0_{abc}\,\overline{\psi}^0_{a'b'c'}\,dx\,dy\,dz= \\ =-\frac{1}{V}\int_V P'\,e^{2\pi i\,(a-a')r}\,dx\,dy\,dz=0 \qquad \text{[VIII, 48]}$$

Следует различать два случая:

1) Условия [48] выполняются автоматически. Тогда в уравнении [47] $E'=0$. Возмущающий потенциал P' не имеет в первом приближении никакого влияния на энергию плоских волн и вызывает лишь незначительное изменение их *формы*.

2) Некоторые из требований [48] остаются невыполненными. Проблема является, следовательно, вырожденной при отсутствии возмущения. Поэтому она нуждается в специальном рассмотрении.

Интегралы [48] являются элементами матрицы, которую представляет P', в системе функций ψ^0_{abc}. Используя [42], получаем

$$\left.\begin{aligned} P'(abc,\ a'b'c')&=\frac{1}{V}\int_V P'e^{2\pi i\,(a-a')r}\,dx\,dy\,dz \\ &=\frac{1}{V}\sum_{\alpha\beta\gamma}P_{\alpha\beta\gamma}\int_V e^{2\pi i\left(a-a'+\frac{\alpha}{d}\right)r}\,dx\,dy\,dz. \end{aligned}\right\} \qquad \text{[VIII, 49]}$$

Объем, по которому производится интегрирование V, представляет собой куб с ребром Gd (G — целое число). Поэтому почти все элементы матрицы равны нулю.

---

[1] Через $a\cdot r$ здесь опять обозначается выражение $ax+by+cz$.

Исключение составляют лишь элементы удовлетворяющие условию:

$$a'-a+\frac{\alpha}{d}=0, \quad b'-b+\frac{\beta}{d}=0 \quad \text{и} \quad c'-c+\frac{\gamma}{d}=0, \quad \text{[VIII, 50]}$$

где α, β, γ целые числа.

Условия [50] соответствуют вырождению [1]. Попробуем сперва найти физический смысл обоих условий [46] и [50], которые должны быть выполнены одновременно. Три целых числа $\alpha\beta\gamma$, которые могут быть как положительными, так и отрицательными, определяют систему плоскостей кристаллической решетки. Постоянное расстояние между плоскостями будет:

$$\delta=\frac{d}{\sqrt{\alpha^2+\beta^2+\gamma^2}}. \quad \text{[VIII, 51]}$$

Возьмем значения (50) для a', b' и c' и введем их в [46]. Получаем:

$$\frac{\alpha^2+\beta^2+\gamma^2}{d^2}-2\frac{a\alpha+b\beta+c\gamma}{d}=\varepsilon. \quad \text{[VIII, 52]}$$

Коэфициенты $\alpha\beta\gamma$ являются слагающими нормалей к плоскостям решетки; abc — слагающими нормалей к плоской волне ψ^0_{abc} (с длиной волны λ):

$$\frac{1}{\lambda^2}=a^2+b^2+c^2. \quad \text{[VIII, 53]}$$

Обозначим через ϑ угол между векторами $\vec{a}$ и $\vec{\alpha}$. Предыдущее условие может тогда быть написано в виде:

$$\lambda-2\delta\cos\vartheta=\varepsilon\lambda\delta^2=\text{очень малой величине}. \quad \text{[VIII, 54]}$$

Это и есть условие для *селективных отражений* Брегга (точное условие $\varepsilon=0$). Из этой формулы получается только отражение первого порядка. Отражения высшего порядка могут быть найдены путем рассмотрения плоскостей $n\alpha$, $n\beta$, $n\gamma$ (n—целое число).

Когда условие Брегга приближенно выполнено, мы имеем дело с вырождением. Как известно, в таком случае для того, чтобы продвинуться дальше, нужно взять новый подбор характеристических функций первого порядка. У нас две волны: ψ^0_{abc} и $\psi^0_{a'b'c'}$, причем обе удовлетворяют одному невозмущенному уравнению:

$$\Delta\psi+\frac{8\pi^2m}{h^2}(E-P_0)\psi=0, \quad E=\frac{E^0_{abc}+E^0_{a'b'c'}}{2}-\eta. \quad \text{[VIII, 55]}$$

[1] Пайерльс в цитированной выше работе, повидимому, не дал четкой их формулировки и не выявил их физического смысла.

Характеристическое значение E уравнения [55] лежит между значениями E^0_{abc} и $E^0_{a'b'c'}$, определяемыми согласно уравнениям [43], [44] и [46]. В первом приближении мы должны исходить из линейной комбинации обеих ф-функций и выбрать их таким образом, чтобы был открыт путь ко второму приближению. Мы рассматриваем η и разность $E^0_{a'b'c'} - E^0_{abc} = \frac{h^2}{2m}\varepsilon$ как бесконечно малые первого порядка и ищем решение вида:

$$\psi = B\psi^0_{abc} + B'\psi^0_{a'b'c'} + \psi' + \ldots, \qquad \text{[VIII, 56]}$$

которое удовлетворяет шредингеровскому уравнению и соответствует характеристическому значению E.

При этом во втором приближении имеем:

$$\left.\begin{aligned} \Delta\psi' + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - P_0)\psi' = B\psi^0_{abc}\left[-\frac{8\pi^2 m}{h^2}(\eta + P') - 2\pi^2\varepsilon\right] + \\ + B'\psi^0_{a'b'c'}\left[\frac{8\pi^2 m}{h^2}(\eta + P') + 2\pi^2\varepsilon\right]. \end{aligned}\right\} \qquad \text{[VIII, 57]}$$

В уравнении [57] мы пользуемся тем, что ψ^0_{abc} и $\psi^0_{a'b'c'}$ сами по себе хотя и не соответствуют уравнению с характеристическими значениями E, но строго удовлетворяют уравнению с характеристическим значением $E - \eta \pm \frac{h^2}{4m}\varepsilon$.

Вышеупомянутое приближение допустимо, так как ψ' представляет собой малую величину первого порядка. Для того чтобы неоднородное уравнение типа [57] обладало таким решением, правая сторона его должна быть ортогональна к ψ^0_{abc} и $\psi^0_{a'b'c'}$. В противном случае мы получим очень большое значение ψ'. Хотя оно и не становится бесконечным, так как ψ^0_{abc} и $\psi^0_{a'b'c'}$ удовлетворяют однородному уравнению лишь приближенно, а не точно, все же оно будет того же порядка величины, как ψ_0, и такого рода решением мы не можем пользоваться.

Означенные условия ортогональности выражаются уравнением:

$$\left.\begin{aligned} B\left(\eta - \frac{h^2}{4m}\varepsilon\right) + B'P'(abc, a'b'c') = 0 \\ BP'(abc, a'b'c') + B'\left(\eta + \frac{h^2}{4m}\varepsilon\right) = 0. \end{aligned}\right\} \qquad \text{[VIII, 58]}$$

Эту систему однородных уравнений можно решить лишь тогда, когда их определитель равен нулю. Это условие дается для η уравнениями:

$$\eta = \pm\sqrt{P'^2(abc, a'b'c') + \frac{h^4\varepsilon^2}{16m^2}} \qquad \text{[VIII, 59]}$$

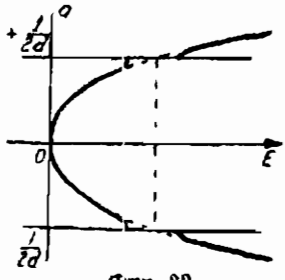
P есть элемент матрицы, определяемой формулой [49]. $a'b'c'$ определяются по нашему предположению формулой [50]). Таким образом получаем:

$$P'(abc,\ a'b'c') = P_{\alpha\beta\gamma}. \qquad \text{[VIII, 59']}$$

Одновременно для коэфициентов B и B' находим:

$$\frac{B}{B'} = \frac{-1}{P(abc,\ a'b'c')}\left[\frac{h^2\varepsilon}{4m} \pm \sqrt{P^2 + \frac{h^4\varepsilon^2}{16m^2}}\right] \qquad \text{[VIII, 60]}$$

ψ^0_{abc} предполагаются нормализованными. Если мы хотим получить то же самое для обеих новых функций ψ в [56], то мы должны, очевидно, требовать: $B^2 + B'^2 = 1$, благодаря чему окончательно определяется с помощью [60] коэфициенты B.



Фиг. 32.

Формула [59] показывает, что вблизи критической точки [50] энергия испытывает совершенно своеобразное изменение.

Возьмем для примера плоскости $\alpha = \pm 1$, $\beta = 0$, $\gamma = 0$ и определим энергию E как функцию a (в случае, если параметры b и c равны нулю). Мы получаем кривую, изображенную на фиг. 32. Вследствие присутствия члена η кривая отличается от параболы [43']. Однако это отклонение бывает значительным вблизи $a = \pm\frac{1}{2d}$ (а также вблизи определенных точек при более высоких значениях a). В этих точках кривая обнаруживает разрывы непрерывности. Появляется скачок энергии $2P_{\pm 1,0,0}$, как это видно из уравнения [59]. На обеих свободных конечных точках кривая имеет вертикально направленные касательные.

Кривая, показанная на фиг. 32, очень похожа на ту, которую мы получили при исследовании уравнения Матье (фиг. 29). Фактически мы ведь снова изучали плоский пример. Обобщение на три измерения трудно изобразить графически. Интересно установить, на какие волны оказывают особенно сильное влияние эти аномалии, базирующиеся на селективных отражениях Брегга.

Построим обратную решетку кристалла [1]. Узлы этой обратной решетки обладают координатами $\frac{\alpha}{d}, \frac{\beta}{d}, \frac{\gamma}{d}$; кристалл имеет кубическую симметрию. Каждый вектор, проведенный из начала координат к одному из узлов решетки, соответствует нормали к плоскости решетки в исходной кристаллической

[1] Ср. напр. *B. Ewald*, P. P.— в Handb., d. Physik von Geiger u. Scheel, **24**, 240 или *Ewald*, P. P., „Kristalle und Röntgenstrahlen", Berlin: Julius Springer, 1923.

решетке, и длина его равна обратной величине расстояния δ между соответственными ее плоскостями (уравнение [51]).

На фиг. 33 представлена часть обратной решетки. В этой же системе координат вектор $\vec{OP}$ со слагающими a, b, c должен изображать нормали к плоской волне де-Брогля ϕ^0_{abc}. Длина OP равна обратной величине длины волны и, следовательно, определяет *импульс* p рассматриваемого электрона (в единицах h):

$$a=\frac{p_x}{h},\quad b=\frac{p_y}{h},\quad c=\frac{p_z}{h}.$$

Определенная волна ψ согласно [52] лишь тогда дает отражения Брегга, когда конечная точка P соответствующего вектора находится на плоскости, перпендикулярной к вектору $\left(\frac{\alpha}{d},\frac{\beta}{d},\frac{\gamma}{d}\right)$ и проходящей через его середину. На фиг. 33 показаны линии пересечения целого ряда таких плоскостей с плоскостью фигуры. Условия [54] для появления аномалии на самом деле следующие:

$$\frac{2\cos\vartheta}{\lambda}-\frac{1}{\delta}=-\varepsilon\delta \qquad \text{[VIII, 61]}$$

и им как раз соответствуют части пространства, примыкающие к только что определенным плоскостям. Мы видим, что для длинных волн (короткие векторы $\vec{OP}$) не появляется заметных аномалий, но что с уменьшением длины волны (с возрастанием длины OP) число аномальных отражений значительно увеличивается и число волн, которые распространяются без возмущения через кристалл, соответственно сильно уменьшается.

Для решетки с более сложной симметрией, чем кубическая, можно также построить обратную решетку и зарисовать следы плоскостей, которые пересекают векторы решетки в их середине под прямыми углами. Полученные результаты, следовательно, нетрудно обобщить.

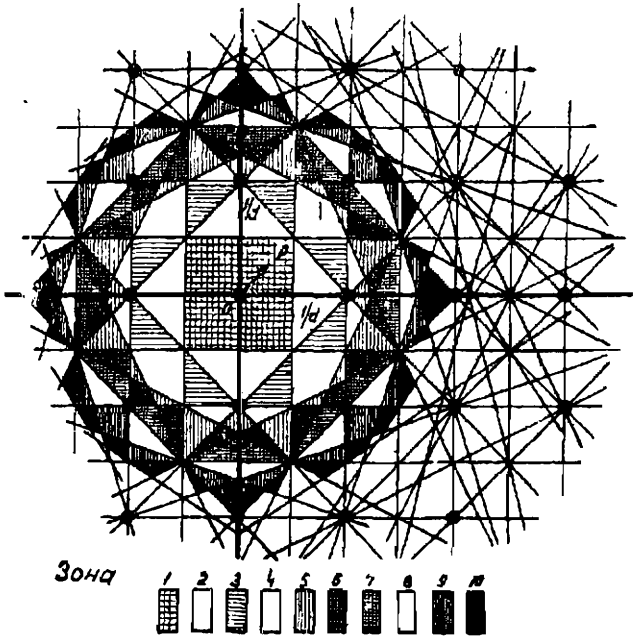
Формула [59] показывает, что, если приближаться к одной из этих плоскостей ($\varepsilon\to 0$), вдоль нормали, то энергия будет

---

[1] Исследуя эту проблему, Пайерльс (см. выше) ограничился рассмотрением плоскостей, параллельных трем координатным плоскостям. Общность этих результатов от него, повидимому, ускользнула.

На фиг. 33 изображены плоскости, перпендикулярные к плоскости фигуры. Штриховка относится к вопросу, которой будет сбсуждеи (см. ниже § 101). Определенные нашим условием [61] плоскости перпендикулярны векторами $\alpha\beta\gamma$ и проходят через их средние точки. Таким образом они параллельны плоскостям решетки. Система плоскостей решетки содержит, однако, всегда одну плоскость, проходящую через начало координат (уравнение [57]). Система плоскостей, которой мы теперь пользуемся, имеет постоянное расстояние $\frac{1}{\delta}$. Вышеупомянутая нулевая точка находится на полпути между двумя плоскостями новой системы.

стремиться к некоторому предельному значению $E_{abc} \pm P_{\alpha\beta\gamma}$ и достигает его с наклоном нуль $\left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon} = 0\right)$. При переходе через плоскость энергия испытывает прерывное изменение на величину $2P_{\alpha\beta\gamma}$ (как это представлено на фиг. 32).



Фиг. 33.

Теперь требуется узнать среднюю плотность „критических" плоскостей на расстоянии ρ от начальной точки. Берем отрезок PP' (от ρ до ρ+dρ) и определяем среднее число плоскостей, которые его пересекают. Эти плоскости PR, $P'R'$ (фиг. 34) лежат перпендикулярно к вектору OT, OT', конец которого должен совпадать с одним из узлов $\left(\frac{\alpha}{d}, \frac{\beta}{d}, \frac{\gamma}{d}\right)$ обратной решетки. Таким образом, нужно определить количество узлов решетки, лежащих между двумя шарами с центрами P, P' и радиусами ρ и ρ+dρ. Объем, заключенный между обоими шарами, равен $4\pi\rho^2 d\rho$, среднее количество точек в нем:

$$\delta n = d^3\, 4\pi\rho^2 d\rho,$$

так как на каждую единицу объема имеется d^3 узла. Величина δn представляет искомое число „аномальных плоскостей",

пересекающих отрезок PP'. С возрастанием ρ δn быстро увеличивается. Однако следует обратить внимание не только на самую плоскость, в которой строго выполняются брегговские условия, но также и на всю более или менее широкую зону, примыкающую к этой плоскости, которая соответствует достаточно малым значениям ε в формулах [46], [52] и [54].

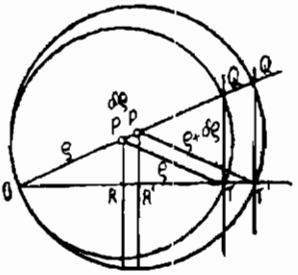
Формула [52] показывает, что перемещению на ε соответствует расстояние аномальной плоскости в обратной решетке, определяемое выражением:

$$\frac{\varepsilon d}{2\sqrt{\alpha^2+\beta^2+\gamma^2}}.$$ [1]

Для всех узлов решетки, лежащих между двумя шарами с центрами P, P' выражение:

$$\frac{d}{\sqrt{\alpha^2+\beta^2+\gamma^2}},$$

(которое представляет обратную величину расстояния от O) пропорционально ρ^{-1}. Таким образом, если вместо числа δn плоскостей, пересекающих отрезок PP', попытаемся определить длину δl, на которой, вследствие соседства точки пересечения, ожидаются аномалии, то мы найдем, что эта длина должна быть пропорциональной $\varepsilon\rho^{-1}\delta\eta$



Фиг. 34.

$$\delta l = \text{const}\,\varepsilon d^3 \cdot 4\pi\rho\, d\rho.$$ [VIII, 62]

Отношение $\frac{\delta l}{\delta\rho}$ числа селективно отражающихся волн к их общему количеству растет, следовательно пропорционально $d^3\rho^3$, т. е. приближенно пропорционально $\left(\frac{d}{\lambda}\right)^3$.

98. Волны в решетке и аномалии, соответствующие условиям отражения Брегга

Мы подошли сейчас к моменту, когда должны получить второе приближение для решения волнового уравнения (т. е. вычислить в уравнении [44] ψ'). Рассмотрим сначала нормальную волну, которая не может дать брегговских отражений.

[1] В рассматриваемом пространстве координатами являются a, b, c. Расстояние точки a, b, c от плоскости $Aa+Bb+Cc+D=0$ равно, как известно:

$$\Delta = \frac{Aa_1+Bb_1+Cc_1+D}{\sqrt{A^2+B^2+C^2}}.$$

Функция ψ' определяется уравнением [45]. Постараемся удовлетворить ему с помощью разложения в ряд по функциям $\overset{0}{\psi}_{abc}$:

$$\psi'_{abc}=\sum_{a'b'c'} A_{a'b'c'}\,\overset{0}{\psi}_{a'b'c'}. \qquad \text{[VIII, 63]}$$

Уравнение [45] дает:

$$\sum A_{a'b'c'}\,\overset{0}{\psi}_{a'b'c'}\,(\overset{0}{E}_{abc}-\overset{0}{E}_{a'b'c'})=-[E'-P'(xyz)]\,\overset{0}{\psi}_{abc}.$$

Путем умножения обеих сторон на $\overset{0}{\psi}_{abc}$ и интегрирования, принимая во внимание ортогональность ψ^0 функций друг к другу, получаем:

$$A_{a'b'c'}=\frac{P'(abc,\ a'b'c')}{\overset{0}{E}_{abc}-\overset{0}{E}_{a'b'c'}}, \qquad \text{[VIII, 64]}$$

где P' представляет собой элемент матрицы, определенной, уравнением [49]. Эта формула ясно показывает, почему второй член уравнения [45] должен удовлетворять условию ортогональности [47], [48]. Если бы это условие не было выполнено, то получились бы бесконечно большие коэфициенты A или, по крайней мере, коэфициенты порядка $\frac{1}{(E^0-E'^0)}$, что было бы несовместимо с принятым разложением [44].

Все элементы матрицы P' $(abc,\ a'b'c')$ как мы уже видели, равны нулю за исключением тех, у которых a и a' удовлетворяют условиям [50]. При этих условиях находим:

$$P'(abc,\ a'b'c')=P_{\alpha\beta\gamma}, \qquad \text{[VIII, 65]}$$

вводя в формулу [49] разложение [42]. Согласно формулам [63], [64] и [65] получаем для второго приближения ψ':

$$\psi'_{abc}=\sum_{\alpha\beta\gamma}\frac{P_{\alpha\beta\gamma}\,\overset{0}{\psi}_{a-\frac{\alpha}{d},\,b-\frac{\beta}{d},\,c-\frac{\gamma}{d}}}{\overset{0}{E}_{abc}-\overset{0}{E}_{a-\frac{\alpha}{d},\,b-\frac{\beta}{d},\,c-\frac{\gamma}{d}}}$$

$$=\frac{1}{V\overline{V}}\,\frac{2m\mathrm{d}^2}{h^2}\,e^{+2\pi i(ax+by+cz)}\sum_{\alpha\beta\gamma}\frac{P_{\alpha\beta\gamma}\,e^{-\frac{2\pi i}{d}(\alpha x+\beta y+\gamma z)}}{2\mathrm{d}(a\alpha+b\beta+c\gamma)-(\alpha^2+\beta^2+\gamma^2)} \qquad \text{[VIII, 66]}$$

Если ряд [42] сходится, то ряд для ψ' должен еще быстрее сходиться, вследствие наличия в знаменателе $(\alpha^2+\beta^2+\gamma^2)$. В общем, обычно ψ' мало, за исключением тех случаев, когда знаменатель в уравнении [66] становится очень малым. Но в этом случае имеет место формула [52] и селективные отражения по Брегу.

Полная функция ψ_{abc}, как мы уже видели в § 94 (уравнение [18]), представляет собой произведение из показательной функции $e^{2\pi i(ax+by+cz)}$ и периодической функции A от x, y и z с периодом d;

$$A(xyz)=A_0+\frac{1}{\sqrt{V}}\frac{2md^2}{h^2}\sum_{\alpha\beta\gamma}\frac{P_{\alpha\beta\gamma}e^{-\frac{2\pi i}{d}(\alpha x+\beta y+\gamma z)}}{2d(a\alpha)-(\alpha)^2}, \qquad \text{[VIII, 67]}$$

где A_0 равно $\frac{1}{\sqrt{V}}$.

Что же случится, если перед нами будет случай вырождения, порождающий брегговские отражения? Уже *первое приближение* не может быть представлено плоской волной ψ^0_{abc}, а выражается функцией ψ из уравнения [56]. Согласно [59] и [60] получаем в этом случае:

$$\psi=\frac{B}{\sqrt{V}}e^{+2\pi i(ax+by+cz)}\left[1-\frac{R_{\alpha\beta\gamma}e^{-\frac{2\pi i}{d}(\alpha x+\beta y+\gamma z)}}{\pm\sqrt{P^2_{\alpha\beta\gamma}+\frac{h^4\varepsilon^2}{16m^2}}+\frac{h^2\varepsilon}{4m}}\right], \qquad \text{[VIII, 68]}$$

Вычисление второго приближения происходит точно таким же образом, как и вычисление первого. Решение опять-таки имеет вид [18] (ср. § 94).

В чем же заключаются аномалии? Для того чтобы видеть это отчетливо и понять их физический смысл, мы должны вычислить *электрический ток*, переносимый электронами рассматриваемой волны. Для этого достаточно вычислить *среднюю скорость* этих электронов, которая может быть определена из рассмотренных в третьей главе формул де-Брогля. Последние совершенно эквивалентны формулам Гордона для силы электрического тока.

Возьмем волну, уравнение которой согласно де-Броглю имеет вид:

$$\psi=Ae^{\frac{2\pi i}{h}\varphi}.$$

Пусть A и φ будут *вещественны*. Скорость электронов и соответствующая ей сила тока имеют тогда следующие компоненты по оси x:

$$v_x=\frac{1}{m}\frac{\partial\varphi}{\partial x}, \qquad j_x=eA^2v_x=\frac{e}{m}A^2\frac{\partial\varphi}{\partial x}. \qquad \text{[VIII, 69]}$$

Этот результат соответствует формуле Гордона:

$$j_x=\frac{eh}{4\pi mi}\left[\psi\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial x}-\bar{\psi}\frac{\partial\psi}{\partial x}\right], \qquad \text{[VIII, 70]}$$

где $\bar{\psi}$ обозначает комплексную величину, сопряженную с ψ[1].

[1] Здесь вычислены лишь диагональные члены матрицы тока s. Остальные члены в общем малы; ими не следует однако пренебрегать в случае брегговских аномальных волн. Значение их заслуживало бы специального исследования.

Применим формулу [70] к волне

$$\psi=(A+iA')\,e^{\frac{2\pi i}{h}\varphi},$$

амплитуда которой представляет собой комплексную величину. Таковы волны, с которыми мы только что имели дело. Пусть функции A, A' и φ вещественны. Получаем:

$$j_x=\frac{e}{m}(A^2+A'^2)\frac{\partial\varphi}{\partial x}+\frac{eh}{2\pi m}\left(A\frac{\partial A'}{\partial x}-A'\frac{\partial A}{\partial x}\right). \qquad [VIII, 71]$$

Первый член может быть получен без особых вычислений. Он соответствует формуле де-Бройля [69]. Однако формула [71] содержит также и второй член, который полностью меняет положение вещей. Средняя скорость электронов имеет теперь вид:

$$v_x=\frac{1}{m}\frac{\partial\varphi}{\partial x}+\frac{h}{2\pi m}\frac{\left(A\frac{\partial A'}{\partial x}-A'\frac{\partial A}{\partial x}\right)}{A^2+A'^2}. \qquad [VIII,72]$$

В случае волн, поведение которых мы рассматривали вначале, как „нормальное", волновая функция содержала амплитуду $A(x, y, z)$, представленную формулой [67] с очень малыми мнимыми частями, которые появляются лишь во втором приближении. Таким образом в первом приближении мы получаем для плотности тока простую формулу [69]. В применении к волне ψ_{obc} из [67] с помощью [43] получаем:

$$v_x=\frac{h}{m}a, \quad j_x=\frac{eh}{m}A^2a=\frac{eh}{mV}a. \qquad [VIII, 73]$$

В случае „аномальных" волн, распространение которых нарушается селективными отражениями, мы получаем согласно [68] уже в первом приближении значительный мнимый член в выражении амплитуды. Беря выражение ψ из [68], мы получим для A и A' следующее выражение:

$$A=K\left[\pm\sqrt{P^2_{\alpha\beta\gamma}+\frac{h^4\varepsilon^2}{16m^2}}+\frac{h^2\varepsilon}{4m}-P_{\alpha\beta\gamma}\cos\frac{2\pi}{d}(\alpha x+\beta y+\gamma z)\right],$$

$$A'=KP_{\alpha\beta\gamma}\sin\frac{2\pi}{d}(\alpha x+\beta y+\gamma z).$$

Корни всегда получаются с двойными знаками. Ниже мы объясним значение этих знаков. K представляет собой постоянную, определяемую условием нормализации:

$$\int_v(A^2+A'^2)\,dx\,dy\,dz=$$

$$=2K^2V\left[P^2+\frac{h^4\varepsilon^2}{16m^2}\pm\frac{h^2\varepsilon}{4m}\sqrt{P^2+\frac{h^4\varepsilon^2}{16m^2}}\right]=1. \qquad [VIII, 74]$$

В этом случае выражение для скорости v_x имеет довольно сложный вид. Формула для плотности электрического тока дает:

$$j_x = \frac{eh}{m}\left\{(A^2+A'^2)a - \right.$$

$$\left. - K^2\frac{\alpha}{d}\left[P^2+\left(\pm\sqrt{P^2+\frac{h^4\varepsilon^2}{16m^2}}+\frac{h^2\varepsilon}{4m}\right)P\cos\frac{2\pi}{d}(\alpha x+\beta y+\gamma z)\right]\right\}$$

Нас интересует среднее значение плотности тока:

$$\bar{j}_x = \frac{eh}{m\bar{V}}\left[a - \frac{\alpha}{2d}\frac{P^2}{\left(P^2+\frac{h^4\varepsilon^2}{16m^2}\pm\frac{h^2\varepsilon}{4m}\sqrt{P^2+\frac{h^4\varepsilon^2}{16m^2}}\right)}\right]. \qquad \text{[VIII, 75]}$$

Вспомним, что, когда брегговское условие выполнено, ε равняется нулю. При малых значениях ε выражение [75] заметно отличается от нормального значения [73]. Обсудим несколько подробнее эти результаты.

В *случае большого и положительного* ε, мы имеем:

1) взяв положительный знак перед корнем:

$$\bar{j}_x = \frac{eh}{m\bar{V}}a \qquad \text{(волна } abc\text{)},$$

2) взяв отрицательный знак:

$$\bar{j}_x = \frac{eh}{m\bar{V}}\left(a-\frac{\alpha}{d}\right) \qquad \text{(волна } a'\,b'\,c'\text{)}.$$

С *уменьшением* ε электрические токи, соответствующие обоим знакам корня, изменяются согласно уравнению [75], причем в случае $\varepsilon = 0$:

$$\bar{j}_x = \frac{eh}{m\bar{V}}\left(a-\frac{\alpha}{2d}\right) = \frac{eh}{m\bar{V}}\frac{a+a'}{2} \qquad \text{[VIII, 76]}$$

(для обоих знаков корня).

В случае если ε *отрицательно* и его абсолютное *значение велико*, мы получаем снова обе первоначальные волны, которые поменялись местами:

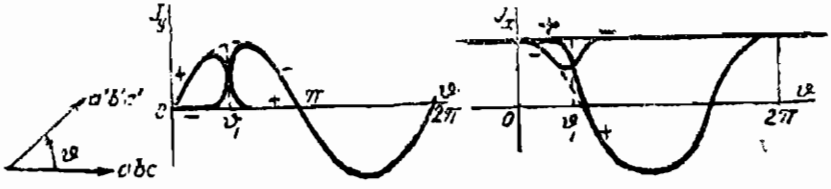
1) волну $a'b'c'$ для положительного знака перед корнем;

2) волну abc для отрицательного знака.

Эти результаты могут быть изображены графически. Представим себе определенную волну abc, распространяющуюся в направлении Ox ($b=c=0$). Вторая волна с такой же частотой должна распространяться под углом ϑ к Ox.

$$a' = a\cos\vartheta, \qquad b' = a\sin\vartheta, \qquad c' = 0.$$

Для каждого значения ϑ мы можем вычислить соответственные плотности тока j_x (и j_y) и изобразить графически их зависимость от ϑ. Если селективное отражение не наступает ни при каком значении ϑ, то мы получим для j_x и для j_y по паре кривых: одна из них представит собой прямую линию, другая синусоидальную кривую. Представим себе теперь, что при $\vartheta=\vartheta_1$ в какой-либо системе плоскостей решетки имеет место брегговское отражение, обусловливающее взаимодействие обоих пучков. Тогда кривые принимают вид, показанный на фиг. 35. Ветви, соответствующие различным знакам корня, пересекаются между собой.



Фиг. 35.

Интересно отметить, что только что упомянутое взаимодействие оставляет неизменным *общую силу тока обеих волн*. Действительно из [75] мы можем легко вывести следующее соотношение. Взаимодействие не меняет также общей энергии, так как уравнения [55] и [59[дают:

$$\bar{j}_{x+}+\bar{j}_{x-}=\frac{eh}{mV}\left(2a-\frac{a}{d}\right)=\frac{eh}{mV}(a+a'). \qquad [\text{VIII}, 77]$$

$$E_+ + E_- = E^0_{abc} + E^0_{a'b'c'}. \qquad [\text{VIII}, 77']$$

Таким образом, если бы обе волны (соответствующие знакам + и — перед корнем) одинаково сильно возбуждались в каком-либо металле, то их взаимодействие не оказывало бы влияния ни на силу тока, ни на общую энергию.

Однако условиям пыта соответствует другое положение вещей. При данной температуре T (и при наличии электрического и магнитного поля) каждый род колебаний (abc) возбуждается с некоторой интенсивностью, определяемой средним числом электронов, которое может быть приписано этому колебанию. Таким образом, интенсивность зависит от энергии E и значений $j_x j_y j_z$ слагающих тока. Возбуждение „положительной" и „отрицательной" волны, вообще говоря, бывает различной силы, так как этим волнам соответствуют различные энергии и плотности тока. Поэтому a priori мы не можем предсказать, какой внешний эффект могут дать выведенные выше взаимные возмущения обеих волн.

99. Строгая трактовка волн в пространственной решетке

Во всех предыдущих выводах применялся метод последовательных приближений, и функция ψ определялась путем разложения в ряд [44]. Согласно обобщению теоремы Флоке, по Блоху, волна ψ должна иметь вид [18]

$$\psi = A(xyz)\, e^{+2\pi i(ax+by+cz)},$$

где A представляет собой функцию от x, y, z с периодом d Разлагаем A в тройной ряд Фурье:

$$A(xyz) = \sum_{\alpha_1\beta_1\gamma_1} A_{\alpha_1\beta_1\gamma_1}\, e^{-\frac{2\pi i}{d}(\alpha_1 x+\beta_1 y+\gamma_1 z)} \qquad \text{[VIII, 78]}$$

где α_1 β_1 γ_1 могут быть положительными или отрицательными целыми числами. После того как таким же образом разложим потенциал P (см. [22] и [42]), волновое уравнение [47] расщепляется на трижды бесконечную систему уравнений. Так, например, приравнивая нулю коэфициенты при выражении $e^{+2\pi i(ax+\ldots-\frac{\alpha_1}{d}x+\ldots)}$, получаем условие:

$$\left[\left(a-\frac{\alpha_1}{d}\right)^2+\left(b-\frac{\beta_1}{d}\right)^2+\left(c-\frac{\gamma_1}{d}\right)^2-\frac{2m}{\hbar^2}E\right]A_{\alpha_1\beta_1\gamma_1}+ \qquad \text{[VIII, 79]}$$

$$+\frac{2m}{\hbar^2}\sum_{\alpha\beta\gamma}{}' A_{(\alpha_1-\alpha),\,(\beta_1-\beta)\,(\gamma_1-\gamma)}\, P_{\alpha\beta\gamma}=0.$$

Среди этих уравнений при $\alpha_1=\beta_1=\gamma_1=0$ мы находим уже выведенное нами раньше уравнение [26].

Рассмотрим сначала невозмущенный случай, в котором исчезают все $P_{\alpha\beta\gamma}$, кроме P_{000}. Пусть все значения A также равны нулю, за исключением $A_{\alpha_1\beta_1\gamma_1}$. Этим определяется энергия E, так как для удовлетворения уравнения с α_1 β_1 γ_1 должно быть выполнено условие:

$$\left(a-\frac{\alpha_1}{d}\right)^2+\left(b-\frac{\beta_1}{d}\right)^2+\left(c-\frac{\gamma_1}{d}\right)^2-\frac{2m}{\hbar^2}(E-P_0)=0. \qquad \text{[VIII, 80]}$$

Этому условию соответствует плоская волна с коэфициентами:

$$a'=a-\frac{\alpha_1}{d},\quad b'=b-\frac{\beta_1}{d},\quad c'=c-\frac{\gamma_1}{d}.$$

Нас особенно интересует случай, где волна $a'b'c'$ тождественна с волной abc; другими словами, когда энергия E имеет значение [43'].

$$E_0=P_0+\frac{\hbar^2}{2m}(a^2+b^2+c^2).$$

В случае, когда E_0 удовлетворяет уравнению [80], при других неисчезающих волнах $\alpha_1\ \beta_1\ \gamma_1$ имеет место аномалия. Таким образом, получается брегговское условие [46] или [52] для аномального отражения.

Положим сначала, что эти аномалии отсутствуют и посмотрим, что случится, когда $P_{\alpha\beta\gamma}$ перестанут быть равными нулю. Ищем решение, которое соответствует значению E_0+E', близкому к значению E_0. При этих обстоятельствах все $A_{\alpha_1\beta_1\gamma_1}$, кроме A_{000} должны быть малы. Таким образом мы получаем первое приближение, благодаря тому, что в уравнении [79] в выражении $\sum_{\alpha\beta\gamma}$ пренебрегаем всеми членами, кроме A_{000}. Таким образом получаем снова [47] и [67]. В самом деле, уравнение [79], соответствующее случаю $\alpha_1=\beta_1=\gamma_1=0$, показывает, что в рассматриваемом втором приближении энергия остается постоянной. Остальные соотношения [79] сводятся при этом к [64] и [67]. Легко найти путь, следуя которому могут быть получены следующие приближения.

Однако возможны исключения, которые характеризуются тем, что E_0 делает весьма малым еще одно выражение [80], другими словами, тем, что выполняются условия [46] и [52] для селективных отражений. В этом случае первое приближение содержит (при возмущении P, стремящемся к нулю) два коэфициента: A_{000} и $A_{\alpha_1\beta_1\gamma_1}$ — величины одинакового порядка. Система уравнений [79] сводится при этом к двум одновременно выполняемым уравнениям, которые являются ни чем иным, как уже выведенными нами уравнениями [26], [57] и [58]. Дальнейшее приближение проводится так же, как и в предыдущем случае.

Мы видим, следовательно, что система точных уравнений [79] приводит к точно такой же постановке вопроса, как и изложенный выше приближенный метод. Для того чтобы дать общее решение вопроса, нужно было бы поставить требование, чтобы трехкратный бесконечный определитель системы уравнений [79] стремился к нулю и исследовать корни E полученного таким образом уравнения. Такие корни сводятся к E_0, когда все P равны нулю. Эта задача оказывается очень сложной. Она однако может, быть, повидимому, разрешена путем обобщения методов Хилла [1]. На самом деле Хиллу удалось полностью провести решение и дать точное значение определителя только для случая одномерной решетки (см. уравнение Хилла в § 96).

100. Связанные электроны и связь их волн

В предыдущих параграфах мы рассматривали поведение почти свободных электронов, которые движутся в пространстве со слабо волнообразным потенциалом. В одномерном случае

[1] Ср., напр., *Whittaker* u. *Watson* — Modern Analysis, 2 Aufl., S. 408.

(§ 967 уравнение Матье) мы осуществили эти условия, предполагая кинетическую энергию электронов достаточно большой. Но в том же самом уравнении Матье заключается также и второй простой предельный случай, а именно случай очень медленных электронов (уравнение [33]). Рассмотрим теперь этот предельный случай для трехмерной проблемы.

Будем пользоваться методом Ф. Блоха[1] и построим решетку (ради простоты возьмем решетку кубической симметрии) из ряда *положительных ионов*, расположенных относительно далеко друг от друга. В непосредственном соседстве какого-либо иона потенциал будет в первом приближении происходить только от этого иона. Координаты этого иона обозначим через $g_1 d$, $g_2 d$, $g_3 d$ (g_1, g_2, g_3 — целые числа). Пусть $U(xyz)$ будет потенциал отдельного иона, помещенного в начале координат. Функция U в центре иона равняется минус бесконечности, в бесконечности она равна нулю. Предполагаем, что на расстоянии d от иона U уже очень мало. Потенциал другого иона $(g_1 g_2 g_3)$ в точке (xyz) равен:

$$U_{g_1 g_2 g_3}(xyz) = U(x - g_1 d,\ y - g_2 d,\ z - g_3 d), \qquad \text{[VIII, 81]}$$

а общий потенциал всех ионов

$$P(xyz) = \sum_{g_1 g_2 g_3} U_{g_1 g_2 g_3}(xyz). \qquad \text{[VIII, 82]}$$

Будем исходить в качестве первого приближения из волнового уравнения, отнесенного к одному лишь иону:

$$\Delta\varphi_{g_1 g_2 g_3} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_0 - U_{g_1 g_2 g_3})\varphi_{g_1 g_2 g_3} = 0. \qquad \text{[VIII, 83]}$$

Выбираем некоторую характеристическую функцию, стремящуюся в бесконечности к нулю:

$$\varphi_{g_1 g_2 g_3}(xyz) = \varphi(x - g_1 d,\ y - g_2 d,\ z - g_3 d),$$

соответствующую, скажем, низшему значению энергии E_0. Относительно функции φ предположим, что на расстоянии d от рассматриваемого иона она уже очень мала.

Рассмотрим теперь куб нашей решетки с ребром Gd, содержащий G^3 ионов рассматриваемого типа. Степень вырождения системы равна G^3. Потому в первом приближении мы должны пользоваться не волновыми функциями $\varphi_{g_1 g_2 g_3}$, но их линейными комбинациями[2]. Полагаем:

$$E = E_0 + \varepsilon, \quad \psi = \sum_{g_1 g_2 g_3} a_{g_1 g_2 g_3}\varphi_{g_1 g_2 g_3} + v(xyz) \qquad \text{[VIII, 84]}$$

---

[1] *Bloch, F.*, Z. Physik, **52**, 555 (1929).

[2] Метод *Schrödinger*'а, Ann. Physik **80**, 437 (1926), примененный уже нами в § 97 (уравнение [55] — [60].

где ε и v бесконечно малые первого порядка. Введем эти выражения в полное волновое уравнение [41] и пренебрежем бесконечно малыми величинами высших порядков. Получаем тогда:

$$\left.\begin{aligned} &\Delta v + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_0 - P)\, v = \\ &= -\frac{8\pi^2 m}{h^2} \sum_{g_1 g_2 g_3} a_{g_1 g_2 g_3} \varphi_{g_1 g_2 g_3} (\varepsilon - P + U_{g_1 g_2 g_3}). \end{aligned}\right\} \quad \text{[VIII,85]}$$

Это неоднородное уравнение для v имеет конечное решение, лишь в том случае, если правая сторона ортогональна ко всем решениям соответственного однородного уравнения. Согласно гипотезам [81] и [82] эти решения мало отличаются от функций $\varphi_{g_1 g_2 g_3}$.

Так как нам неизвестны точные решения однородного уравнения, мы относим условия ортогональности к функциям $\bar{\varphi}$:

$$\sum_{g_1 g_2 g_3} a_{g_1 g_2 g_3} \int_{h_1 h_2 h_3} (\varepsilon - U'_{g_1 g_2 g_3})\, \bar{\varphi}_{h_1 h_2 h_3}\, \mathrm{d}x\, \mathrm{d}y\, \mathrm{d}z = 0 \qquad \text{[VIII, 86]}$$

причем

$$U'_{g_1 g_2 g_3} = P - U_{g_1 g_2 g_3}$$

где U' представляет собой (весьма малый) потенциал соседних с ионам $(g_1\, g_2\, g_3)$ ионов. Вводя предположение о быстром падении функций U и φ, мы получаем возможность сильно упростить уравнение [86]. Условие нормальности таково:

$$\int \varphi_{g_1 g_2 g_3} \bar{\varphi}_{h_1 h_2 h_3}\, dx\, dy\, dz = 1,$$

причем

$$g_1 = h_1, \quad g_2 = h_2, \quad g_3 = h_3,$$

Предполагаем, что во всех остальных случаях $(g_i \neq h_i)$ этим интегралом можно пренебречь. Теперь мы еще должны вычислить выражение:

$$\int U'_{g_1 g_2 g_3}\, \varphi_{g_1 g_2 g_3}\, \varphi_{h_1 h_2 h_3}\, \mathrm{d}x\, dy\, dz.$$

При образовании U' нам нужно принять во внимание лишь соседние ионы, так как потенциалом более удаленных ионов можно вполне пренебречь. Вводим следующие обозначения для этого интеграла.

$$\left.\begin{array}{lll} \alpha \text{ при } & g_1 = h_1 & g_2 = h_2 \quad g_3 = h_3 \\ \beta \text{ при } \left\{\begin{array}{l} g_1 = h_1 \pm 1 \\ g_1 = h_1 \\ g_1 = h_1 \end{array}\right. & \begin{array}{l} g_2 = h_2 \\ g_2 = h_2 \pm 1 \\ g_2 = h_2 \end{array} & \left.\begin{array}{l} g_3 = h_3 \\ g_3 = h_3 \\ g_3 = h_3 \pm 1 \end{array}\right\} 6 \text{ ионов} \end{array}\right\} \text{[VIII, 87]}$$

$$\gamma \text{ при } \begin{cases} g_1 = h_1 \pm 1 & g_2 = h_2 \pm 1 & g_3 = h_3 \\ g_1 = h_1 \pm 1 & g_2 = h_2 & g_3 = h_3 \pm 1 \\ g_1 = h_1 & g_2 = h_2 \pm 1 & g_3 = h_3 \pm 1 \end{cases} \text{12 ионов [VIII, 87]}$$

$$\delta \text{ при } g_1 = h_1 \pm 1 \quad g_2 = h_2 \pm 1 \quad g_3 + h_3 \pm 1 \quad \text{8 ионов.}$$

Это приближение можно было бы провести и дальше без принципиального изменения результатов. Уравнение [86] принимает при этом вид:

$$\left.\begin{aligned} &(\varepsilon - \alpha) a_{g_1 g_2 g_3} - \beta \left(a_{g_1+1,\ g_2 g_3} + a_{g_1-1, g_2 g_3} + a_{g_1,\ g_2+1,\ g_3} + \ldots\right) \\ &- \gamma \left(a_{g_1+1, g_2+1,\ g_3} + a_{g_1+1,\ g_2-1,\ g_3} + a_{g_1-1,\ g_2+1,\ g_3} + \ldots\right) \\ &- \delta \left(a_{g_1+1,\ g_2+1\ g_3+1,} + a_{g_1-1\ g_2+1,\ g_3+1,} + \ldots\right) = 0. \end{aligned}\right\} \text{VIII [88]}$$

Таким образом для решения нашей задачи мы имеем G^3 уравнений. Для того чтобы не вводить предельных условий, мы применяем, как и в § 4, гипотезу бесконечно протяженной циклической решетки.

Теперь необходимо определить значения ε и коэффициентов $a_{g_1 g_2 g_3}$. Из § 94 (уравнения [18] и [19]) мы знаем, однако, что эти коэфициенты должны иметь вид:

$$a_{g_1 g_2 g_3} = e^{\frac{2\pi i (f_1 g_1 + f_2 g_2 + f_3 g_3)}{G}} \qquad \text{[VIII, 89]}$$

причем для f_1, f_2, f_3 возможны G^3 различных комбинаций целочисленных значений; например, возможно, что:

$$-\frac{G}{2} \leqslant f_1,\ f_2,\ f_3 \leqslant \frac{G}{2};$$

допустима и другая система значений, содержащая G^3 возможных случаев (ср. стр. 249). Далее мы займемся выбором соответственной системы значений f. Можно легко показать, что выражения [89] на самом деле удовлетворяют уравнению [88]. С их помощью мы получаем

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon(f_1 f_2 f_3) = \alpha &+ 2\beta \left(\cos\frac{2\pi f_1}{G} + \cos\frac{2\pi f_2}{G} + \cos\frac{2\pi f_3}{G}\right) + \\ &+ 4\gamma \left(\cos\frac{2\pi f_1}{G}\cos\frac{2\pi f_2}{G} + \cos\frac{2\pi f_2}{G}\cos\frac{2\pi f_3}{G} + \right. \\ &\left. + \cos\frac{2\pi f_1}{G}\cos\frac{2\pi f_3}{G}\right) + \\ &+ 8\delta \cos\frac{2\pi f_1}{G}\cos\frac{2\pi f_2}{G}\cos\frac{2\pi f_3}{G} + \ldots \end{aligned}\right\} \text{[VIII, 90]}$$

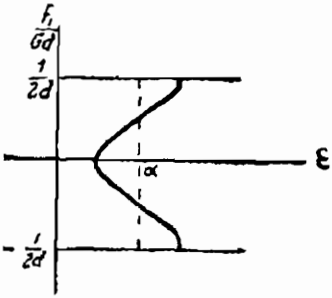
Ход функции ε представлен на фиг. 36 в предположении, что f колеблется между $-q$ и $+q$ и что β отрицательно.

Таким образом мы нашли первое приближение подходящих нам волновых функций, для которых согласно [90] отсутствует вырождение:

$$\psi = \sum_{g_1 g_2 g_3} \varphi_{g_1 g_2 g_3} e^{\frac{2\pi i (f_1 g_1 + f_2 g_2 + f_3 g_3)}{G}}. \qquad \text{[VIII, 91]}$$

Эти решения действительно имеют типичный вид [6], который мы уже предусмотрели.

Какой же электрический ток переносят эти волны?



Фиг. 36.

Применяя формулу [70] и принимая, что функции φ (волны Шредингера для случая изолированного иона) вещественны, мы получаем ответ на этот вопрос. Плотность тока равна:

$$j_x = \frac{eh}{4\pi m i}\left(\bar{\psi}\frac{\partial\psi}{\partial x} - \psi\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial x}\right) =$$

$$= -\frac{eh}{2\pi m}\sum_{g_1 g_2 g_3}\sum_{h_1 h_2 h_3}\varphi_{g_1 g_2 g_3}\frac{\partial\varphi_{h_1 h_2 h_3}}{\partial x}\times$$

$$\times \sin\left\{\frac{2\pi}{G}f_1(g_1-h_1)+f_2(g_2-h_2)+f_3(g_3-h_3)]\right\}$$

Нас интересует среднее значение плотности тока. Мы получаем для него:

$$\bar{j}_x = \frac{1}{V}\int j_x \mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z =$$

$$= -\frac{eh}{2\pi m V}\sum_{g_1 g_2 g_3}\sum_{h_1 h_2 h_3}\sin\left\{\frac{2\pi}{G}[f_1(g_1-h_1)+f_2(g_2-h_2)+f_3(g_3-h_3)]\right\}\times$$

$$\times\int_V \varphi_{g_1 g_2 g_3}\frac{\partial\varphi_{h_1 h_2 h_3}}{\partial x}\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z. \qquad \text{[VIII, 92]}$$

Функции φ имеют сферическую симметрию по отношению к иону. Кроме того, мы приняли, что с удалением от иона они быстро уменьшаются, приближаясь к нулю. Из интегралов, содержащихся в выражении $\bar{j}_x$, лишь немногие имеют сколько-нибудь значительную величину, а именно те, которые относятся к парам ионов, расположенным на оси Ox.

$$h_1 = g_1 \pm 1, \quad h_2 = g_2, \quad h_3 = g_3.$$

Полагая, следовательно,

$$\left.\begin{aligned} K_x &= \frac{1}{V}\int_V \varphi_{g_1 g_2 g_3}\,\frac{\partial}{\partial x}\,\varphi_{g+1, g_2 g_3}\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z \\ &= -\frac{1}{V}\int_V \varphi_{g_1 g_2 g_3}\,\frac{\partial}{\partial x}\,\varphi_{g_1-1, g_2 g_3}\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z, \end{aligned}\right\} \quad [\text{VIII, 93}]$$

мы получим:

$$\overline{j_x} = -\frac{eh}{\pi m}\,G^3 K_x \sin\frac{2\pi f_1}{G}. \quad [\text{VIII, 94}]$$

Коэфициент G^3 происходит от суммы $\sum_{g_1 g_2 g_3}$, при чем суммирование производится по всем ионам в объеме V.

Вследствие малости $\varphi_{g_1 g_2 g_3}$ на расстояниях порядка постоянной решетки d, интеграл, а следовательно, и плотность тока $\overline{j_x}$ оказываются очень малыми.

Перенос электричества осуществляется при этом лишь путем обмена электронов между соседними ионами. Несмотря на малую кинетическую энергию, электроны в волновой механике обладают способностью проникать через потенциальные барьеры, отделяющие ионы друг от друга.

101. Нумерация электронных волн

В § 94 мы придали волновой функции вид [6],

$$\psi = A(xyz)\,\mathrm{e}^{2\pi i\,(ax+by+cz)},$$

причем амплитуда A должна была быть функцией с периодом d по отношению к x, y и z. Это предположение соответствует кубической решетке. В дальнейшем для простоты мы ограничимся рассмотрением только этого простейшего случая симметрии.

Каким же образом следует выбирать коэфициенты a, b и c? Здесь появляется некоторая неопределенность, на которую нужно обратить внимание. Фактически волна ψ может с таким же успехом быть представлена в виде:

$$\psi = A'(xyz)\,\mathrm{e}^{2\pi i\,(a'x+b'y+c'z)} \quad [\text{VIII, 95}]$$

где:

$$a' = a + \frac{l}{d};\quad b' = b + \frac{m}{d};\quad c' = c + \frac{n}{d}$$

(l, m, n — любые целые числа) и

$$A'(xyz) = A(xyz)\,\mathrm{e}^{-\frac{2\pi i}{d}\,(lx+my\ nz)}.$$

Амплитуда A' является периодической функцией xyz, так же, как и A. Таким образом, у нас бесконечно много возможностей определить одну и ту же волну ψ, из которых мы должны выбрать одну.

Для того чтобы получить более отчетливое представление о смысле нижеследующих соображений, мы вернемся к одномерной проблеме, т. е. к уравнению Матье (§ 95). Для этого случая мы получили однозначное определение, которое вытекает из фиг. 27 и 29. Там волновое уравнение согласно [32] имело вид:

$$u = e^{\mu\xi}\Phi(\xi) = e^{ik\xi}\Phi(\xi) = \Phi\left(\frac{\pi x}{d}\right) e^{ik\frac{\pi x}{d}},$$

где Φ есть периодическая функция от ξ с периодом π, т. е. периодическая функция от x с периодом d, а $\frac{k}{2d}$ соответствует коэфициенту a в формуле [6].

На фиг. 29 мы приписали различным типам волн значение коэфициента от $k=-1$ до $k=+1$, или от $k=1$ до $k=2$ и от $k=-1$ до $k=-2$. Эта нумерация, как можно убедиться при более детальном рассмотрении, непроизвольна, но она определяется требованием, чтобы волна при постепенном исчезновении всех колебаний потенциала сводилась к нормальному типу.

$$A_0 e^{+2\pi i a x} \quad (A_0 = \text{const}).$$

Соображения, приведенные в § 95, мы применяем к бесконечной решетке; поэтому k могло пробегать непрерывный ряд значений. Если мы рассмотрим вместо этого ограниченную решетку, содержащую G потенциальных впадин, или циклическую решетку с основной ячейкой, то для k возможен лишь прерывный ряд значений, как мы уже установили в § 94.

$$k = \frac{2f}{G},\ a = \frac{f}{Gd} \qquad (f\text{—целое число}). \qquad \text{[VIII, 96]}$$

Наиболее глубокие уровни энергии мы получаем (по приведенному в предыдущем параграфе методу), связывая друг с другом одноквантовые состояния изолированных осцилляторов. Этим G-волнам связи мы сопоставляем G различных значений a, удовлетворяющих неравенствам

$$-1 < k < +1, \quad -\frac{1}{2d} < a < +\frac{1}{2d}.$$

Связь двухквантового состояния осциллятора дает также G новых волн:

$$\left.\begin{array}{c} -2<k<-1 \quad \text{и} \quad 1<k<2 \\ -\frac{1}{d}<a<-\frac{1}{2d} \quad \text{и} \quad \frac{1}{2d}<a<\frac{1}{d}. \end{array}\right\} \qquad [\text{VIII}, 96']$$

Таким образом можно постепенно продолжить нумерацию. Вспомним, что каждой стоячей волне с определенным коэфициентом [96] соответствует, выражаясь языком корпускулярной теории, собственная фазовая пространственная решетка.

То, чем мы здесь занимаемся, есть по существу группировка фазовых пространственных ячеек в зоны с G ячейками в каждой зоне. Вследствие прерывностей кривой энергии (фиг. 29) энергии отдельных зон отделены друг от друга.

Эти замечания дают нам возможность правильно понять и гораздо более сложные случаи двух- и трехмерной решетки. И там, точно так же, как и в одномерной проблеме, правильная нумерация вытекает из требования, чтобы при постепенном исчезновении неровностей потенциала решетки, в конце концов получилась простая плоская волна:

$$A_0 e^{+2\pi i(ax+by+cz)} \quad (A_0 = \text{const}).$$

Роль решетки состоит в том, что как только появляются характерные для нее потенциальные углубления, образуется ряд зон. Эти зоны отделены друг от друга плоскостями, которые удовлетворяют брегговским условиям (§ 97—99).

Фиг. 33 мы иллюстрировали двухмерный случай. Линии соответствуют областям, в которых происходят скачки энергии, следовательно, выполняются условия Брегга. Эти прямые ограничивают ряд концентрических зон с поверхностью $\frac{1}{d^2}$, из которых каждая содержит G^2 ячеек в фазовом пространстве, или G^2 волн в циклической решетке:

$$a=\frac{f_1}{Gd}, \quad b=\frac{f_2}{Gd} \quad (f_1 f_2 — \text{целые числа}).$$

Форма зон в этом случае довольно сложная (фиг. 33). Для трехмерной решетки также получается ряд концентрических зон, плоскости раздела которых соответствуют областям брегговского отражения.

Объем каждой зоны есть $\frac{1}{d^3}$, она содержит G^3 ячеек в фазовом пространстве или такое же число волн в циклической решетке:

$$a=\frac{f_1}{Gd^3}, \quad b=\frac{f_2}{Gd}, \quad c=\frac{f_3}{Gd} \quad (f_1 f_2 f_3\text{—целые числа}).$$

Поверхности, ограничивающие эти зоны, суть многогранники, которые образуются от пересечения плоскостей брегговского отражения.

На фиг. 87 представлены первые многогранники этого рода. Первый есть куб с ребром $\frac{1}{d}$, второй—правильный додекаэдр и т. д. Пространство, которое заключается между двумя последующими поверхностями многогранников, образует зону.

Форма отдельных зон таким образом довольно сложна. Но, так как последующая всегда целиком содержит в себе предыдущую, то весь объем, охваченный внешней поверхностью p-той зоны, просто равен $p\cdot\frac{1}{d^3}$. Это соотношение позволяет нам оценить приблизительно длины волн в p-той зоне. Заменим в первом грубом приближении p-тую зону сферическим слоем радиуса ρ и достаточно малой толщины $\delta\rho$:

$$\rho^2=a^2+b^2+c^2=\frac{1}{\lambda^2};$$

ρ пропорционально обратной величине длины волны $\frac{1}{\lambda}$. Объем шара:

$$\frac{4}{3}\pi\rho^3=\frac{p}{d^3}, \text{ откуда } \rho=\frac{1}{\lambda}=\frac{1}{d}\left(\frac{3p}{4\pi}\right)^{1/3};$$

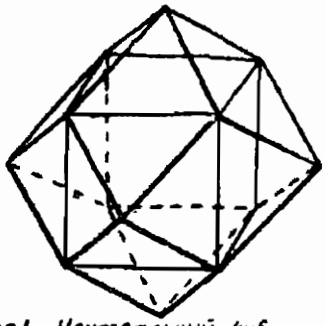
p-тая зона содержит, следовательно, длины волн приблизительной величины:

$$\bar{\lambda}_p=d\left(\frac{4\pi}{3p}\right)^{1/3} \qquad \text{(VIII, 97]}$$

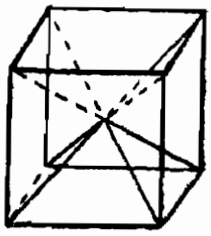
В одномерной решетке, на основании [96] p-тая зона содержала волну с длиной $\lambda_p\left(=\frac{1}{a}\right)$ между $\frac{2d}{p-1}$ и $\frac{2d}{p}$.

Рассмотрим теперь решетку из одновалентных ионов с зарядом ядра Z. Мы принимаем для Z нечетное значение:

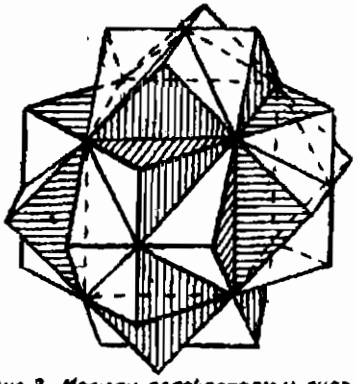
$$Z=2k+1.$$



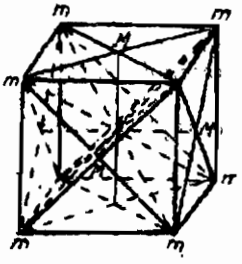
Зона 1. Центральный куб
Зона 2. Между центральным кубом и правильным додекаэдром.



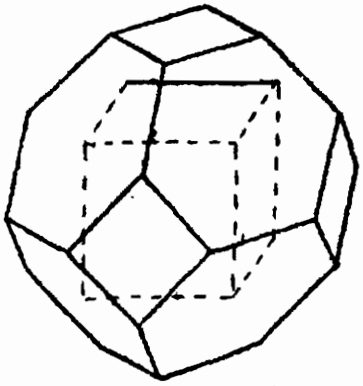
Приведение зоны 2



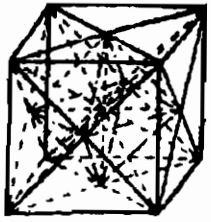
Зона 3. Между додекаэдром и очерченной поверхностью (двойная крыша над каждой гранью куба)



Приведение зоны 3.



Зона 4. Между внешней поверхностью зоны 3 и очерченной поверхностью



Приведение зоны 4

Фиг 37.

Эта решетка должна содержать $2k$ связанных и 1 свободный электрон на каждое ядро. Примем, что один „валентный электрон“ находится в изолированном атоме до образования решетки на n_l траектории. В решетке движение валентных электронов также должно определяться волнами, которые соответствуют квантовым числам n_l. Теперь нужно исследовать, какие из вышеописанных зон содержат волны, которые появляются вследствие связи n_l траекторий (уровней энергии (En_l)).

Ряд уровней энергии с квантовыми числами меньшими n дает ряд шредингеровских волн, который состоит из

$$1+4+\ldots(n-1)^2=\frac{(n-1)n(2n-1)}{6}$$

отдельных волн. Ряд уровней $n_{l'}(l'<l)$ дает еще:

$$1+3+5+\ldots+(2l-1)=l^2$$

отдельных волн. Мы принимаем (это, повидимому, допустимо)[1], что каждой отдельной волне из приведенных рядов соответствует собственная зона, возникшая из соединения G^3 атомов элементарной ячейки, и что все эти волны находятся внутри зоны n_l.

Номер зоны n_l будет тогда:

$$p=\frac{(n-1)n(n-2)}{6}+l^2+1; \qquad \text{[VIII, 98]}$$

p-тая зона содержит, как выведено выше, волны порядка величины:

$$\bar{\lambda}_p=d\left(\frac{4\pi}{3p}\right)^{1/3}=d\left(\frac{8\pi}{(n-1)n(2n-1)+6l^2+6}\right)^{1/3}\simeq\frac{2d}{n}\left(\frac{\pi}{2}\right)^{1/3}. \qquad \text{[VIII, 99]}$$

Мы приходим, таким образом, к заключению, что при образовании решетки из атомов с валентными электронами на n траектории истинные длины шредингеровских волн, которые соответствуют „освободившимся“ валентным электронам в решетке, равны приблизительно $\frac{2d}{n}$ (где d означает расстояние положительных ионов друг от друга).

Зона, которую заполняют освободившиеся электроны, содержит G^3 ячеек и могла бы, следовательно, по принципу Паули вместить $2\,G^3$ электронов; между тем как мы располагаем только

[1] Не все внутренние уровни следует всегда предполагать занятыми. Мы знаем из распределения электронов в свободных атомах, что некоторые уровни перескакиваются, следовательно, не все зоны ниже p-той $(k<p-1)$ будут заполнены волнами. Те, которые дают слишком высокие значения энергии, остаются пустыми.

G^3 электронами по крайней мере, когда мы предполагаем ионы решетки одновалентными.

Легко понять, почему длины волны $\overline{\lambda_p}$ по [99] так малы. Вблизи и внутри ионов φ-волна должна обладать рядом тесно расположенных узловых поверхностей. В более далеком расстоянии от ионов эти узловые поверхности реже. Если интересует только форма волны между ионами, то находят кажущуюся длину волны, которая гораздо больше чем $\overline{\lambda_p}$. Это та бо́льшая длина, которую нужно бы было найти для всей электронной волны, если бы ионы не занимали объема, а были бы однозначными точечными зарядами.

Эта проблема совершенно аналогична той, с которой мы встречаемся при приписывании квантовых чисел траекториям внешних электронов в сложных атомах. Если смотреть на все тело, как на точечный однозначный заряд, то траектория оптического электрона будет эллипс, как у водорода, и его „эффективное" квантовое число n^* будет почти равно единице. Если же принять во внимание размеры и структуру тела, то мы найдем „истинные" квантовые числа, которые, смотря по тому, к какому периоду принадлежит элемент в менделеевской системе, будут равны 2, 3, 4... Но по уравнению Ридберга:

$$E = -\frac{Rh}{n^{*2}};$$

меньшее эффектное квантовое число n^* продолжает определять среднюю энергию электрона на n-ной траектории.

102. Гипотеза свободных электронов

Способом, аналогичным примененному выше, мы можем перейти к гипотезе совершенно свободных электронов. При помощи преобразований типа [95] все волны могут быть переведены из выше рассмотренной p-той зоны (уравнения [97]—[99]) внутрь первой кубической зоны:

$$-\frac{1}{2d} < a' < \frac{1}{2d}, \quad -\frac{1}{2d} < b' < \frac{1}{2d}, \quad -\frac{1}{2d} < c' < \frac{1}{2d}. \quad \text{[VIII, 100]}$$

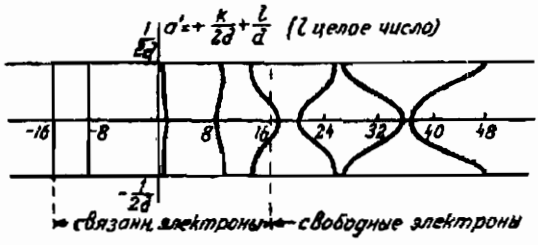
Чтобы достигнуть этого перевода, нужно будет произвести столько различных преобразований, сколько подотделений содержит зона p. Вспомним фиг. 33, которая относится к двухмерной решетке. Мы видим на нем, что отдельные зоны состоят из следующего числа отделений:

Таблица 4

Зона	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Число отделений	1	4	8	12	20	20	12	12	20	28

Таблица 4 определяет также число разнородных преобразований, требующихся для достижения нашей цели в случае двухмерной решетки.

В более простом случае одномерной решетки (уравнение Матье) это преобразование состоит в прибавлении к коэффициенту a (или вычитании из него) целого кратного $\frac{1}{d}$. Но прибавление $\frac{l}{d}$ к a означает увеличение k на $2l$. Тогда фиг. 29 получает вид, представленный на фиг. 38. Непрерывность отдельных ветвей кривых обеспечена тем, что касательная во всех свободных конечных точках кривой на фиг. 29 перпендикулярна к оси x (это следует из более подробных рассуждений в § 97 и 100, фиг. 32 и 36). Кривые, представленные на фиг. 38, имеют для $a'=0$ попеременно минимум или максимум.



Фиг. 38.

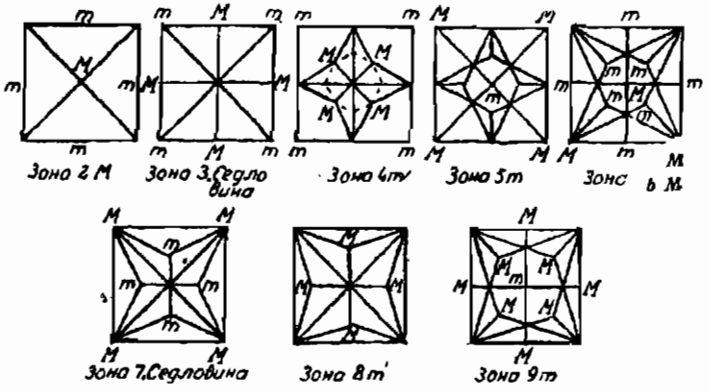
Если попытаться распространить эти результаты на многомерные решетки, то легко убедиться, что функция E (энергия) всегда остается непрерывной относительно приведенных коэфициентов a' b' c' (уравнение [100]). Однако она обладает довольно сложной формой с максимумом, минимумом или седловой точкой при $a'=b'=c'=0$. Этот результат ясно виден на формулах [90], которые относятся к связанным электронам.

Преобразования [95], которые позволяют перенести все части внешней зоны во внутреннюю кубическую зону, носят характер перемещений на целое кратное $\frac{1}{d}$ (d=длина ребра центрального куба), которые происходят вдоль осей.

На фиг. 39 показано, как в двухмерной решетке приведение [95] переводит зоны $p=2, 3, 4\ldots$ внутрь зоны 1. После этого преобразования отдельные зоны смыкаются между собою, образуя заполненный квадрат, как в детской игре. Приблизительной оценкой энергии (из расстояния от центра на фиг. 39) были определены отмеченные на фиг. 39 вероятные положения максимумов (M) и минимумов (m) энергии.

Указано также значение начальной точки (максимум, минимум или седловина). Важно, что в приведенной зоне (a' b' c') не может, повидимому, появиться никакого нарушения непрерывности энергии.

Для трехмерной решетки получаются подобные же результаты. На фиг. 37 представлено, как смыкаются при приведении отдельные зоны. Это первое рассмотрение показывает возможность установить однозначную связь типа [100] между каждой из внешних и внутренней зоной ($a'\ b'\ c'$). До сих пор мы предполагали, что потенциал в кристаллической решетке заранее задан и не изменяется, тогда как электрон может быть отнесен к любой возможной волне. В действительности положение вещей другое. Если ввести электроны в ионную решетку, то они заполняют прежде всего все волны с наименьшими энергиями,



Фиг. 39.

причем по правилу Паули на каждую отдельную волну приходятся два электрона. Таким образом, следовательно, полностью занимается прежде всего первая зона. Когда она заполнена, то вокруг каждого ядра имеется два связанных электрона. От этого электрическое поле значительно изменяется. Следующие электроны найдут в решетке совсем другой потенциал, чем введенные до сих пор. Гипотеза свободных электронов утверждает, что при распределении последних электронов (валентных) поле не очень сильно отличается от поля системы однозначных точечных положительных зарядов. Если при этом предположении произвести (по [95] и [100]) преобразование p-той зоны в центральную $a'\ b'\ c'$, то получается энергия, которая приблизительно может быть представлена выражением:

$$E = E_0 + \frac{\hbar^2}{2m^*}(a'^2 + b'^2 + c'^2), \qquad \text{[VIII, 101]}$$

как если бы мы имели дело с электронами, которые движутся со скоростью $\left(\frac{\hbar a'}{m^*}, \frac{\hbar b'}{m^*}, \frac{\hbar c'}{m^*}\right)$ в пространстве постоянного сред-

него потенциала E_0. Это приближение может найти применение внутри зоны $a'\ b'\ c'$, но вблизи ограничивающей поверхности (куба) могут появиться отклонения, которые связаны с бреггов-скими селективными отражениями.

Хотя в формуле [101] E_0 играет роль среднего потенциала, однако нет никакого доказательства того, что и в действительности оно имеет это простое значение. Коэфициент m^* в [101] играет роль массы. Но ни в коем случае нельзя утверждать, что m^* совпадает с истинной массой m_0 электронов. В случае связанных электронов, который мы рассмотрели в § 100 (следуя Ф. Блоху), ясно, что исходя из [90], точно так же можно получить формулу типа [101] разложением косинусов в ряды Тейлора. Сохраняя в этом разложении в ряд только члены с β, мы получаем:

$$\varepsilon = \alpha + 2\beta(\cos 2\pi ad + \cos 2\pi bd + \cos 2\pi cd) + \ldots$$

$$= \alpha + 6\beta - 4\pi^2 \beta d^2 (a^2 + b^2 + c^2) + \ldots,$$

так как $a = \frac{f_1}{Gd}$. Коэфициент $-4\pi^2\beta d^2$ соответствует коэфициенту $\frac{h^2}{2m^*}$ в [101] и показывает, что нет простого соотношения между m^* и m_0. Коэфициент m^* может при известных условиях сделаться даже отрицательным, так как функция энергии, как было установлено выше, может иметь максимум в центре приведенной зоны $a'b'c'$.

Таким образом важно не смешивать в каждом случае формулу [101] с аналогичной формулой [43]. Формула [43] представляет изменение энергии электронов, которые движутся в решетке со слабыми неровностями потенциала. Она находит применение прежде всего к большим истинным, не приведенным значениям (abc), и притом по всем зонам (пока оказывается допустимым пренебрежение нарушениями непрерывности, которые вызываются на границах зон селективными отражениями).

Во всем изложении мы пользовались геометрическим языком и многочисленными фигурами, чтобы иллюстрировать смысл формул. Возможность разложить *пространство импульсов* abc $\left(\frac{p_x}{h}, \frac{p_y}{h}, \frac{p_z}{h}\right)$ на *зоны* объема $\frac{1}{d^3}$, из которых каждая содержит G^3 ячеек (или осцилляторов ψ), получается вообще из соображений § 94 (ср. замечания, сопровождающие уравнение [17].) Возможность изобразить каждую из этих зон в центральной при помощи преобразований [95] есть следствие требования, что показательные функции [16] и [17] должны быть корнями порядка G^3 из единицы.

Соображения § 94 показывают нам также, что каждой зоне соответствует определенный уровень энергии изолированного атома. Соединение G^3 ионов решетки дает G^3 отдельных ψ-волн и столько же ячеек в фазовом пространстве.

103. О роли нарушений непрерывности (брегговских отражений) в действительных металлах

Рассмотрим свободные электроны в металле. По вышеизложенной гипотезе мы должны распределить эти электроны по ψ-осцилляторам, которые соответствуют приведенной зоне ($a'b'c'$) около начала координат. Если этой первой зоны недостаточно (что может быть обусловлено большим числом свободных электронов, приходящихся на атом металла), то должны быть привлечены на помощь соседние зоны.

Прежние выводы относятся к кубической симметрии решетки. Но их можно легко *обобщить*. Так как металлы никогда не образуют простой кубической решетки, мы должны здесь вникнуть несколько глубже в действительные металлические решетки. Предположим, что каждый ион занимает в решетке объем v и что имеется γ свободных электронов на атом. Ионы решетки должны, следовательно, иметь γ-кратный заряд.

Если свободные электроны совершенно вырождены, то все они должны обладать скоростями, заключающимися между нулем и некоторой предельной величиной v' (см. [VII, 23']).

Длины соответствующих волн де-Бройля лежат между ∞ и *минимальной* величиной λ_{min}

$$\lambda_{min}=\frac{h}{mv'}=\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{-1/3}=\left(\frac{3\gamma}{8\pi v}\right)^{-1/3}. \qquad \text{[VIII, 102]}$$

Обозначим через b *максимальное расстояние между плоскостями* сеток в кристаллической решетке. Брегговские отражения (а также соответствующие им аномалии в распространении волн) могут появиться только пока

$$\lambda_{min}<2b.$$

Произведем оценку выражения:

$$\left(\frac{\lambda_{min}}{2b}\right)^3=\frac{\pi v}{3\gamma b^3}. \qquad \text{[VIII, 103]}$$

Если оно больше единицы, то нет никаких аномалий. Если оно меньше единицы, то надо считаться с такими аномалиями.

Рассмотрим теперь в отдельности условия при различных экспериментально установленных типах металлических решеток.

1. Куб с центрированными гранями. Пусть a будет ребро куба. Элементарная ячейка содержит 4 иона; следовательно:

$$v=\frac{1}{4}a^3.$$

Наибольшее расстояние между плоскостями есть расстояние между плоскостями [111], оно равняется:

$$b=\frac{1}{\sqrt{3}}a.$$

Выражение [103] получает, таким образом, значение:

$$\left(\frac{\lambda_{min}}{2b}\right)^2=\frac{3^{1/2}\pi}{12\gamma}=\frac{1{,}36}{\gamma}. \qquad \text{[VIII, 104]}$$

Поэтому одновалентные металлы не должны обнаруживать никаких селективных отражений, но зато таких аномалий надо ожидать у многовалентных металлов ($\gamma=2{,}3\ldots$). В таблице 6 представлены экспериментальные результаты для металлов с рассматриваемым типом кристалла.

Таблица 6

Металл	Cu	Ag	Au	Ca	Ba	Al	Ce_β	Th	Pb
Валентность . .	2	1	3	2	2	3	3	4	2
	1	—	1	—	—	1 ?	—	—	—
Проводимость при 0° ($\varkappa_0 \cdot 10^{-4}$ CGS)	64	68	45	10	?	38	?	?	5

Металл	Fe_γ	Co_β	Ni_α	Rh	Pd	Ir	Pt	In
Валентность . . .	3	3	2	3	4	4	4	3
	2	2	—	—	2	3	2	1
	—	—	—	—	—	2	—	—
Проводимость при 0° ($\varkappa_0 \cdot 10^{-4}$ CGS) . . .	11,3	10	14,4	21	9,5	16	9	12

Кроме металлов, которые кристаллизуются кубически с центрированными гранями, таблица 6 содержит еще индий, решетка которого лишь немного отклоняется от этой симметрии.

* Ср. *Mauguin*, La structure des cristaux, Paris, Presses Universitaires.

По таблице 6 совершенно ясно можно видеть исключительно высокую проводимость одновалентных металлов. Пытались причислить к одновалентным металлам также и алюминий, предполагая, что из трех его валентных электронов только один 3 p-электрон делается свободным в решетке, тогда как оба 3 s-электрона остаются связанными.

2. Объемно-центрированный куб. Ребро куба обозначим опять через a. Элементарная ячейка содержит два атома, следовательно,

$$v=\frac{1}{2}a^3.$$

Наиболее удаленные плоскости суть [110]; их расстояние равняется:

$$b=\frac{\sqrt{2}}{2}a.$$

Выражение (103) получает вид:

$$\left(\frac{\lambda_{min}}{2b}\right)^3=\frac{2^{3/2}\pi}{6\gamma}=\frac{1{,}48}{\gamma}. \qquad \text{[VIII, 105]}$$

И в этом случае возмущения возможны только для многовалентных металлов. Одновалентные металлы такого кристаллического типа являются хорошими проводниками, однако и многовалентные не на много им уступают.

Таблица 7

Металл	Li	Na	K	V	Ta	Cr	Mo	W	Fe (α, β)
Валентность . .	1	1	1	4	5	3	4	6	3
	—	—	—	3	—	2	2	4	2
	—	—	—	2	—	—	—	—	—
Проводимость: $\varkappa_0 \cdot 10^{-4}$ CGS.	11,7	23	14	?	6,85	38	?	?	11,3

3. Наиболее плотная гексагональная упаковка. Если a обозначает ребро шестиугольника основания и c высоту призмы, то объем, который приходится на один атом, равняется.

$$v=a^2c\frac{\sqrt{3}}{4}.$$

Как известно, при наиболее плотной упаковке:

$$\frac{c}{a}=2\sqrt{\frac{2}{3}}=1{,}633.$$

Плоскости с наибольшими расстояниями суть плоскости параллельные основанию. Для них:

$$b=\frac{1}{2}\ c.$$

Отсюда получается:

$$\left(\frac{\lambda_{\min}}{2b}\right)^2=\frac{2\pi}{\gamma\sqrt{3}}\ \frac{a^2}{c^2}. \qquad \text{[VIII, 106]}$$

Отношение [106] может быть только тогда больше единицы, когда $\gamma=1$ и $\frac{c}{a}<1{,}9$.

Таблица 8 содержит опытные данные.

Таблица 8

Металл	Be	Mg	Zn	Cd	Tl	Ti
Валентность γ	2	2	4	2	3	4
	—	—	2	—	1	3
	—	—	—	—	—	2
Отношение $\frac{c}{a}$	1,58	1,624	1,86	1,89	1,62	1,59
Проводимость $\varkappa_0 \cdot 10^{-4}$ CGS	?	23	18	14	5,6	31

Металл	Zr	Hf	Ce_α	Co_α	Ru	Os
Валентность γ	4	4	3	3	3	4
	3	—	—	2	—	2
Отношение $\frac{c}{a}$	1,59	1,64	1,63	1,633	1,59	1,59
Проводимость $\varkappa_0 \cdot 10^{-4}$ CGS	?	?	?	10(?)	?	10(?)

Кроме перечисленных до сих пор решеток, существуют еще решетки типа алмаза (C, Si, Ge, серое Sn). Принадлежащие им металлы четырехвалентны, так что для них заранее можно считаться с возможностью возмущений.

Белое олово, сурьма и селен, которые имеют собственные типы решеток, точно так же, вследствие своей многовалентности, могут быть причислены к веществам, у которых возможны селективные отражения. Остаются еще только ртуть (неизвестная решетка[1], валентность 1), а также графит.

[1] Ртуть кристаллизуется в гексагональной решетке $\frac{c}{a}=1{,}88$. (Прим.ред.)

В итоге можно сказать, что одновалентные металлы ни при какой (или почти ни при какой) кристаллической форме не могут давать аномальных отражений свободных электронов. В самом деле, к одновалентным металлам относятся лучшие из известных проводников. Таким образом, обусловленные селективными отражениями возмущения в распространении волн де-Бройля действительно играют значительную роль в возникновении металлического сопротивления.

В заключение заметим, что все приведенное в этом параграфе рассуждение основывается на применении *кажущейся*, а не истинной длины волны ф-волн.

104. Взаимодействие между ф-волнами и тепловыми колебаниями; общие рассуждения; случай непрерывной среды

Мы подходим теперь к существенному пункту в объяснении электрической проводимости — к определению „длины свободного пути" электронов. В невозмущенной, совершенно правильной решетке ф-волны распространяются без потери энергии. Иначе будет, если решетка возмущена механическими волнами теплового движения. Займемся сначала упрощенной моделью, на которой мы можем представить себе взаимодействие электронных волн с упругими. Этой модели достаточно, чтобы получить существенные результаты теории Ф. Блоха. Исходя из этого, мы изложим позднее более подробно частности этой теории.

Рассмотрим кристаллическую решетку, в которой потенциал $P(xyz)$ лишь немного колеблется около средней величины P_0. Тогда электроны могут рассматриваться в первом приближении как свободные. Пусть эта решетка возмущается продольными и поперечными упругими волнами. Последние деформируют решетку, не влияя на ее среднюю плотность. Поэтому они не будут изменять и среднего значения P в определенном месте решетки. Напротив того, продольные волны вызывают расширения и сжатия, которые должны обусловливать колебания местных значений P, так как расстояния между ионами при этом увеличиваются или уменьшаются. Следовательно, продольные упругие волны должны вызывать возмущения в распространении ф-волн.

Мы принимаем пока, что P зависит только от плотности. Тогда мы можем положить:

$$P = P_0 + B\delta, \qquad \text{[VIII, 110]}$$

где δ обозначает отклонение плотности от средней величины δ_0. Продольная упругая волна с длиной волны Λ, частотой ν и скоростью распространения W вызывает колебания плотности, которые определяются следующей формулой:

$$\delta = D \cos 2\pi [\nu t - (ax + by + cz)], \qquad \text{[VIII, 111]}$$

где $$a=\frac{\alpha}{\Lambda}=\frac{\alpha\nu}{W},\qquad b=\frac{\beta\nu}{W},\qquad c=\frac{\gamma\nu}{W}$$

и $$a^2+b^2+c^2=\frac{\nu^2}{W^2}=\frac{1}{\Lambda^2};$$

α, β, γ суть косинусы направления нормалей волн. Запас энергии рассматриваемой упругой волны равняется:

$$\varepsilon=\frac{\varkappa D^2}{2\delta^2_0}$$

на кубический сантиметр, если $\varkappa$ есть коэфициент сжатия рассматриваемого тела.

Представим себе, что упругая волна встречается в объеме V с электронной волной ψ. Согласно *простой гипотезе* [110], по которой потенциал недеформированной решетки должен быть постоянным ($P=P_0$), мы полагаем:

$$\left.\begin{aligned}\psi_1&=A_1\,e^{-2\pi i(\nu_1 t-a_1x-b_1y-c_1z)}\\ h\nu_1&=m_0c^2+P_0+\frac{h^2}{2m}(a_1^2+b_1^2+c_1^2)\end{aligned}\right\}\quad\text{[VIII, 112]}$$

с постоянной амплитудой A_1.

Мы должны теперь определить возмущение, вызванное волной [111].

Во всем объеме V, через который проникает упругая волна, для ψ-волн имеет место уравнение типа [4]:

$$\Delta\psi-\frac{4\pi m}{hi}\frac{\partial\psi}{\partial t}-\frac{8\pi^2m}{h^2}(P_0+mc^2)\psi=\frac{8\pi^2m}{h^2}B\delta\psi. \quad\text{[VIII, 113]}$$

Если предположить B малым, то мы можем попытаться найти решение последовательным приближением. Первое приближение образует волна ψ_1, которая удовлетворяет соответствующему однородному уравнению. Второе приближение ψ_2 будет удовлетворять уравнению, которое получается из [113], если ввести ψ_2 в левую и ψ_1 в правую часть. Можно продолжить этот прием и получить ряд функций ψ_1, ψ_2, ψ_3 ..., сумма которых представляет решение уравнения [113]:

$$\psi=\psi_1+\psi_2+\psi_3+\dots$$

Если B мало, то это ряд сходящийся. Определим точнее правую часть уравнения, которое должно послужить нам для вычисления ψ_2:

$$\left.\begin{aligned}\frac{8\pi^2m}{h^2}B\delta\psi_1&=\frac{8\pi^2m}{h^2}BA_1D\cos 2\pi(\nu t-\vec{a}\cdot\vec{r})\,e^{-2\pi i(\nu t-a\cdot r)}=\\ &=\frac{4\pi^2m}{h^2}BA_1D\left\{e^{-2\pi i[(\nu_1+\nu)t-(\vec{a_1}+\vec{a})\vec{r}]}+e^{-2\pi i[(\nu_1-\nu)t-(\vec{a_1}-\vec{a})\vec{r}]}\right\}\end{aligned}\right\}\quad\text{[VIII, 114]}$$

Через $\vec{a}\cdot\vec{r}$ и т. д. в [114] обозначено скалярное произведение векторов $\vec{a}(a,b,c)$ и $\vec{r}(x,y,z)$. Каждый член в [114] есть синусоидальная функция в пространстве V. Первый имеет частоту $\nu+\nu_1$, второй $\nu-\nu_1$.

Это изменение частоты есть характерный результат взаимодействия обеих волн. Нам следует несколько остановиться на этом важном результате [1].

Составим решение ψ_2 в предположении, что упругая волна возникает в объеме V внезапно в момент $t=0$.

Следовательно, для $t\leqslant 0$ должно быть $\psi_2=0$.

Решение ψ_2 будет представлять сумму из волновой функции, которая удовлетворяет однородному уравнению, и вынужденной волны, которая удовлетворяет неоднородному уравнению (с ψ_1 в правой части). Оба эти слагаемых должны при $t=0$ совершенно компенсироваться во всем объеме V. Их зависимость от x, y, z должна быть поэтому одинакова; амплитуды A_2 также должны совпадать. Мы ищем решения со следующей зависимостью от x, y, z.

$$A_2\,e^{2\pi i\,(a_2x+b_2y+c_2z)}.$$

Мы образуем сначала решение для члена с $\nu_1+\nu$, a_1+a и т. д. Отсюда легко получить решение для члена с $\nu_1-\nu$, a_1-a, ...

Первый член ϕ_2, который удовлетворяет однородному уравнению, будет иметь частоту ν_2, которая определяется условием, аналогичным [112]:

$$\frac{h^2}{2m}(a_2^2+b_2^2+c_2^2)=h\nu_2-m_0c^2-P_0. \qquad \text{[VIII, 115]}$$

Частота второй составной части ψ_2, вынужденного колебания, будет равняться частоте $\nu_1+\nu$ правой части волнового уравнения.

Функция ψ_2 будет, следовательно, иметь вид:

$$\psi_2=A_2\left[-e^{-2\pi i\,\nu_1 t}+e^{-2\pi i\,(\nu_1+\nu)\,t}\right]e^{2\pi i\,(\vec{a}_2\cdot\vec{r})}, \qquad \text{[VIII, 116]}$$

где $\vec{a}_2\cdot\vec{r}$ обозначает скалярное произведение векторов $\vec{a}_2(a_2b_2c_2)$ и $\vec{r}(x,y,z)$. Эта функция удовлетворяет поставленному выше требованию, обращаясь в нуль во всем объеме при $t=0$.

---

[1] Это соображение я приводил уже в моей старой работе о рассеянии световых волн. Но в данном случае значением изменения частоты практически можно было пренебречь. Френкель и Миролюбов применили указанный мною метод к рассеянию ψ-волн, причем они и здесь оставили без внимания изменения частоты. Это пренебрежение, а также использование слишком грубыми приближениями, практически лишают значения их вычисления. Ф. Блох указывал очень упорно на значение изменения частоты. *Хаустон*, Physic. Rev., 34, 279 (1929), точно также признал это значение. Но его применение этого принципа неправильно, так как он совершенно оставляет без внимания те особенности, с которыми мы познакомимся в § 105.

Внесем это выражение в уравнение [113], [114]; мы получим тогда:

$$\frac{8\pi^3 m}{h}(-\nu_2+\nu_1+\nu)A_2 e^{2\pi i(\vec{a}_1\cdot\vec{r})}=\frac{4\pi^2 m}{h^2}BA_1 D e^{2\pi i(\vec{a}_1+\vec{a})\cdot\vec{r}}.$$

Это условие может быть выполнено во всем объеме V, если только:

$$\left.\begin{aligned} a_2&=a_1+a,\\ b_2&=b_1+b,\\ c_2&=c_1+c,\end{aligned}\right\} \qquad [VIII, 117]$$

так что обе показательные функции как раз выпадают.

Коэфициент A_2 получает тогда значение:

$$A_2=\frac{1}{2}\frac{BA_1D}{h(\nu_1+\nu-\nu_2)}, \qquad [VIII, 118]$$

откуда следует:

$$\psi_2=\frac{BA_1D}{2}\left(\frac{1-e^{2\pi i(\nu_1+\nu-\nu_2)t}}{h(\nu_1+\nu-\nu_2)}\right)e^{-2\pi i\left[(\nu_1+\nu)t-(\vec{a}_1+\vec{a})\cdot\vec{r}\right]}.$$

Нас интересует прежде всего интенсивность этой волны:

$$|\psi_2|^2=\psi_2\bar{\psi}_2=\frac{1}{2}B^2A_1^2D^2\frac{1-\cos 2\pi(\nu_1+\nu-\nu_2)t}{h^2(\nu_1+\nu-\nu_2)^2}. \qquad [VIII, 119]$$

Мы замечаем в этой формуле появление биений: интенсивность вторичной волны ψ_2 колеблется периодически между нулем и

$$\frac{B^2A_1^2D^2}{h^2(\nu_1+\nu-\nu_2)^2}.$$

Из выражения, стоящего в знаменателе, видно, что вторичная волна только тогда имеет заметную интенсивность, когда $\nu_1+\nu-\nu_2$ достаточно мало.

Основываясь на формулах [112], [115] и [117], мы получаем:

$$\left.\begin{aligned} h(\nu_1+\nu-\nu_2)&=\frac{h^2}{2m}(a_1^2+b_1^2+c_1^2-a_2^2-b_2^2-c_2^2)+h\nu=\\ &=-\frac{h^2}{2m}(a^2+b^2+c^2+2aa_1+2bb_1+2cc_1)+h\nu.\end{aligned}\right\} \qquad [VIII, 120]$$

К этому решению ψ_2 мы должны прибавить второе, аналогичное ему, в котором — соответственно формуле [114] — перед ν, a, b и c стоят знаки минус.

105. Геометрическое изображение результатов

Волна ψ_2 имеет только тогда заметную интенсивность, когда выражение [120] очень мало. Рассмотрим оптимальный случай, т. е. $\nu_1 + \nu - \nu_2 = 0$. Каким практическим условиям соответствует этот случай? Правая часть [120] должна обратиться в нуль. Упругая волна (ν, a, b, c) должна для этого удовлетворять специальному соотношению. Обозначим через α, β, γ направляющие косинусы нормалей упругой волны и через $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$ направляющие косинусы нормалей падающей электронной волны ψ_1. Последние связаны уравнениями:

$$a_1 = \frac{mv_1}{h}\alpha_1, \qquad b_1 = \frac{mv_1}{h}\beta_1, \qquad c_1 = \frac{mv_1}{h}\gamma_1$$

с волновыми постоянными a_1 b_1 c_1 и v_1 (скоростью несомых волной ψ_1 электронов). Условие [120] в связи с [111] принимает вид:

$$-\frac{h^2\nu^2}{2mW^2} - \frac{h\nu}{W}v_1(\alpha\alpha_1 + \beta\beta_1 + \gamma\gamma_1) + h\nu = 0$$

или

$$2mv_1\cos i_1 + \frac{h\nu}{W} = 2mW,$$

если обозначать через i_1 угол между обоими нормалями волн:

$$h\nu = 2mW(W - v_1\cos i_1). \qquad \text{[VIII, 121]}$$

Этот результат относится к случаю [120] и предполагает ν положительным; другими словами: $W - v_1\cos i_1$ положительно. Применение такого же вычисления ко второму решению [114] — т. е. к решению с отрицательным знаком перед ν, a, b и c — дало бы соотношение:

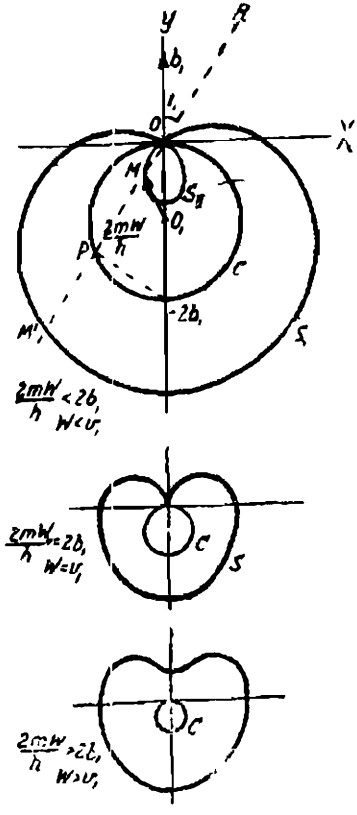
$$h\nu = -2mW(W - v_1\cos i_1),$$

которое справедливо только для случая $W - v_1\cos i_1 < 0$. Мы видим, следовательно, что оба решения дополняют друг друга и что формула [121] содержит в себе все возможные случаи, если допустить в ней для ν не только положительные, но и отрицательные значения. Предположим, что дана первоначальная волна ψ_1. Пусть она распространяется в направлении Oy ($a_1 = 0$, $c_1 = 0$).

Постараемся определить поверхность S так, чтобы лежащие на ней точки abc соответствовали тем упругим волнам, которые могут иметь наиболее сильное влияние на волну ψ_1. Из [121] мы видим, что эта поверхность обладает симметрией вращения около направления распространения Oy волны ψ_1. На фиг. 40 представлен разрез через S.

Рассмотрим направление OR, которое образует с Oy угол i_1, и попытаемся определить соответствующий вектор (a, b, c). Длина его по [111] равняется $\frac{\nu}{W}$ и уравнение [121] дает:

$$\frac{\nu}{W} = -2b_1 \cos i_1 + \frac{2mW}{h}, \quad b_1 = \frac{mv_1}{h}.$$



Фиг. 40.

Мы откладываем, следовательно, из точки пересечения P с окружностью C (диаметра $2b_1$) длину $\frac{2mW}{h}$. Полученную точку обозначим через M. В представленном на фиг. 40 случае OM отрицательно, следовательно ν точно также отрицательно, что соответствует второй из двух описанных выше возможностей. Этот случай наступает только тогда, когда $\frac{2mW}{h}$ меньше, чем $2b_1$, т. е. когда

$$W < v_1.$$

Для $W \geqslant v_1$ вся кривая S лежит вне круга C. Вообще внешняя ветвь S_I соответствует образованию волны с более высокой частотой $\nu_1 + \nu$, тогда как внутренняя ветвь S_{II} — рассеянной волне с уменьшенной частотой. Вектор (a_2, b_2, c_2), который представляет вторичную волну ϕ_2, составляет сумму векторов $(0, b_1, 0)$ и OM (a, b, c). Он определяется, следовательно, отрезком O_1M. Длина его должна быть равна $\frac{mv_2}{h}$, где v_2 означает скорость электронов в волне ϕ_2.

Вспомним, что радиус круга C равняется $\frac{mv_1}{h}$. Мы видим тогда, что ветвь S_{II} соответствует условию:

$$|v_2| < |v_1|,$$

тогда как ветвь S_I отвечает условию:

$$|v_2| > |v_1|,$$

чем подтверждается высказанное нами о значении обеих этих ветвей, точнее говоря обеих поверхностей, кривые пересечения которых с плоскостью чертежа эти ветви представляют.

106. Гипотеза о природе взаимодействия между упругими и электронными волнами в кристаллической решетке

В § 104 мы исследовали взаимодействие ф-волн и упругих волн при помощи модели, которая может показаться слишком простой. Но Ф. Блох и Пейерльс получили совершенно подобные же результаты и при более точной разработке теории. Мы хотим теперь кратко резюмировать результаты этих авторов.

Пусть $U(r)$ есть потенциальная энергия электрона в расстоянии r от иона решетки. Представим себе — опять только для упрощения формул — что решетка обладает простой кубической симметрией. Полная потенциальная энергия электрона, как функция xyz, определяется в недеформированной решетке суммой значений U для всех отдельных ионов:

$$P(xyz) = \sum_{n_1 n_2 n_3} U(x - dn_1,\ y - dn_2,\ z - dn_3) \quad \text{[VIII, 122]}$$

(n_1, n_2, n_3 — целые числа между $-\infty$ и $+\infty$); d означает постоянную решетки; dn_1, dn_2, dn_3 суть координаты иона с индексами $n_1 n_2 n_3$.

Если рассматриваемая решетка деформируется упругой волной, то ионы испытывают смещение из своего положения равновесия. Мы предполагаем, что ионы способны деформироваться и что каждый участок силового поля в точке xyz смещается [1]. Если обозначить через u_x, u_y, u_z слагающие этого смещения, то потенциальная энергия определится выражением:

$$P^*(xyz) = \sum_{n_1 n_2 n_3} U(x - dn_1 - u_x,\quad y - dn_2 - u_y,\quad z - dn_3 - u_z).$$

В волновом уравнении появляется одновременно возмущающий член:

$$W(x, y, z) = P^* - P = \sum_{n_1 n_2 n_3} \left[U\left(\vec{r} - \vec{dn} - \vec{u}\right) - U\left(\vec{r} - \vec{dn}\right) \right] \quad \text{[VIII, 123]}$$

(причем разности в скобках должны образоваться векторно).

Упругая волна должна принадлежать к типу [8], § 93:

$$\vec{u}_{abc,\,j} = \vec{l}_{abc,\,j}\, e^{-2\pi i (\nu t - ax - by - cz)}.$$

[1] См. приложение III и обсуждение работы Нордгейма, который пользуется гипотезой недеформируемых ионов.

Невозмущенное волновое уравнение, в котором появляется потенциал $F(xyz)$, дает в виде решения волну ψ_1 типа [6], § 92:

$$\psi_1 = A_1(xyz)\, e^{-2\pi i(\nu_1 t - a_1 x - b_1 y - c_1 z)},$$

где $$a_1 = \frac{f_1}{Gd}, \quad b_1 = \frac{g_1}{Gd}, \quad c_1 = \frac{h_1}{Gd}.$$

Мы имеем дело собственно с ограниченной решеткой объема $V = G^3 d^3$. Но мы воспользуемся тем же приемом, что в § 93 и 94, и заменим ее циклической решеткой, распространяющейся в бесконечность. ψ_1 есть собственная функция, если f_1, g_1, h_1 целые числа. Когда начинается возмущение, наряду с ψ_1 появляются рассеянные волны ψ_2.

Мы постараемся представить решение возмущенной проблемы как сумму:

$$\psi = \psi_1 + \psi_2 + \dots,$$

в которой мы рассматриваем ψ_2 (и соответствующую энергию возмущения W) как небольшой поправочный член. Получаем тогда как уравнение для второго приближения:

$$\Delta\psi_2 = -\frac{4\pi m}{hi}\frac{\partial\psi_2}{\partial t} - \frac{8\pi^2 m}{h^2}(P + mc^2)\psi_2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} W\psi_1. \quad \text{[VIII, 124]}$$

Мы замечаем тотчас, что по [8] и [6] член в правой части [124] содержит зависящий от времени множитель формы $e^{-2\pi i(\nu_1+\nu)t}$. В этом случае мы получаем только частоту $\nu_1+\nu$, (не получая однако, $\nu_1-\nu$, как в [114]). Это обусловливается тем, что мы представили упругую волну [14] мнимым показательным выражением вместо действительного, как в § 104. Попытаемся получить решения по методу Дирака вариации постоянных, т. е. разложением ψ_2 относительно собственных функций однородного уравнения с зависящими от времени коэфициентами перед отдельными членами.

Предполагаем, что собственные функции циклической решетки могут быть представлены в форме аналогичной [6], при чем, однако, все индексы будут 2 вместо 1. Ищем решения в виде разложения в ряд относительно таких функций:

$$\psi_2 = \sum_{a_2 b_2 c_2} C_2 f(t) A_2(xyz) e^{2\pi i(a_2 x + b_2 y + c_2 z)}. \quad \text{[VIII, 125]}$$

Чтобы уточнить проблему, предположим, как и в § 104, что упругая волна возникла в момент $t=0$, так что при $t=0$ волна ψ_2 во всех точках равна нулю и образовывается постепенно позднее. Мы получим для ψ_2 выражение, которое соответствует этим требованиям, если наложим на собственную функцию вынужденное колебание, как в § 104, уравнение [116]:

$$\psi_2 = \sum_{a\,b\,c_2} C_2 \left[e^{-2\pi i (\nu_1+\nu) t} - e^{-2\pi i \nu_1 t} \right] A_2 (xyz)\, e^{2\pi i (a_2 x + b_2 y + c_2 z)}. \quad \text{[VIII, 126]}$$

Внесем это выражение в уравнение [124] и вспомним, что выражение

$$A_2\, e^{-2\pi i (\nu_2 t - a_2 x - b_2 y - c_2 z)}$$

представляет решение однородного уравнения. Мы получим тогда:

$$\sum_{a_1 b_2 c_2} h(\nu_1 + \nu - \nu_2)\, C_2 A_2\, e^{-2\pi i \left[(\nu_1+\nu) t - (\vec{a_2} \cdot \vec{r})\right]} = -W\psi_1, \quad \text{[VIII, 127]}$$

где $\vec{a} \cdot \vec{r}$ означает скалярное произведение векторов, т. е. представляет сокращение для $a_2 x + b_2 y + c_2 z$.

Оба члена в [127] одинаково зависят от времени, так что мы можем отбросить показательную функцию $e^{-2\pi i (\nu_1+\nu) t}$. Чтобы определить коэфициент C_2, умножим обе части на

$$\overline{A_2}(xyz)\, e^{-2\pi i (\vec{a_2} \cdot \vec{r})}$$

и проинтегрируем по всему объему V. Вследствие условий ортогональности и нормализации, которым удовлетворяют собственные функции $A_2 e^{2\pi i (\vec{a_2} \cdot \vec{r})}$, мы получим:

$$h(\nu_1 + \nu - \nu_2)\, C_2 = -W(a_1, a_2, a), \quad \text{[VIII, 128]}$$

где в правой части стоит один из элементов матрицы W, а именно:

$$W(a_1, a_2, a) = \int_V W_{(t=0)} A_1 (xyz)\, \vec{A}_2 (xyz)\, e^{-2\pi i \left[(\vec{a_1} - \vec{a_2}) \cdot \vec{r}\right]} \, dx\, dy\, dz. \quad \text{VIII, 129]}$$

В выражении для W мы оставили без внимания зависимость от времени. Соответственно гипотезе циклической решетки мы должны встречать во всех элементах объема, которые возникают от смещения рассматриваемого первоначально объема $V = C^3 d^3$ на $m_1 Gd$, $m_2 Gd$, $m_3 Gd$ ($m_1 m_2 m_3$ — целые числа), всегда те же самые условия, как и в самом объеме V. Этому требованию соответствует тип волны:

$$a_1 = \frac{f_1}{Gd}, \quad a_2 = \frac{f_2}{Gd}, \quad a = \frac{f}{Gd}$$

(f_1 f_2 и f — целые числа).

Поэтому мы в праве положить[1]:

$$W(a_1 a_2 a_3') = \lim_{M=\infty} \frac{1}{M^3} \int_{M^3 G^3 d^3} W_{(t=0)} A_1 \overline{A}_2 \, e^{-2\pi i (\overrightarrow{a_2 - a_1}) \cdot \vec{r}} \, dx\, dy\, dz. \quad [VIII, 130]$$

Возьмем W из формулы [123]:

$$\int_\infty \sum_n [U(r - dn - u) - U(r - dn)] A_1(r) \overline{A}_2(r) \, e^{-2\pi i (\overrightarrow{a_2 - a_1}) \cdot \vec{r}} \, dx\, dy\, dz' =$$

$$= \int_\infty \sum_n U(r - dn) [A_1(r+u) \overline{A}_2(r+u) \, e^{-2\pi i (\overrightarrow{a_2 - a_1}) (\vec{r} + \vec{u})} -$$

$$- A_1(r) \overline{A}_2(r) \, e^{-2\pi i (\overrightarrow{a_2 - a_1}) \cdot \vec{r}}] dx\, dy\, dz.$$

Волновые функции везде непрерывны и их можно дифференцировать. Таким образом предыдущее выражение принимает вид:

$$\int_\infty \sum_n U(r - dn) [u \cdot \operatorname{grad}(A_1 \overline{A}_2) \, e^{-2\pi i (\overrightarrow{a_2 - a_1}) \cdot \vec{r}}] \, dx\, dy\, dz =$$

$$= \int_\infty \sum_n U(r - dn) \{u [-2\pi i (a_2 - a_1) A_1 \overline{A}_2 +$$

$$+ \operatorname{grad}(A_1 \overline{A}_2)]\} \, e^{-2\pi i (\overrightarrow{a_2 - a_1}) \cdot \vec{r}} \, dx\, dy\, dz =$$

$$= \int_\infty \sum_n U(r - dn) [-2\pi i A_1 \overline{A}_2 \, l \cdot (a_2 - a_1) +$$

$$+ l \operatorname{grad}(A_1 \overline{A}_2)] \, e^{-2\pi i (\overrightarrow{a_2 - a_1 - a}) \cdot \vec{r}} \, dx\, dy\, dz,$$

так как u дано уравнением [8]. Величины A_1 и $\overline{A}_2$ периодичны относительно xyz (с периодом d). При помощи перемещения nd мы приводим этот интеграл к виду:

$$\sum_n e^{-2\pi i (\overrightarrow{a_2 - a_1 - a}) \cdot \overrightarrow{nd}} \int_\infty U(r) [-2\pi i A_1 \overline{A}_2 \, l (a_2 - a_1) +$$

$$+ l \operatorname{grad}(A_1 \overline{A}_2)] \, e^{-2\pi i (\overrightarrow{a_2 - a_1 - a}) \cdot \vec{r}} \, dx\, dy\, dz.$$

До сих пор предполагалось, что три индекса n могут измениться между $-\infty$ и $+\infty$.

---

[1] Необходимость этого перехода к пределу для последующих преобразований и трудности, которые им могут быть вызваны, повидимому ускользнули от Пейерльса, Ann. Physik., 4, 127 (1930).

Мы получаем элемент матрицы W [129], принимая во внимание, что в объеме V содержится всего G^3 ионов $(n_1 n_2 n_3)$.

$$W(a_1 a_2 a) = \sum_{n_1 n_2 n_3 = 0 \dots G} e^{-2\pi i (\overrightarrow{a_2 - a_1 - a}) \cdot \overrightarrow{nd}} \int U(r) [-2\pi i A_1 \overline{A}_2 \times \quad \text{[VIII, 131]}$$

$$\times l(a_2 - a_1) + l \cdot \operatorname{grad}(A_1 A_2)] e^{-2\pi i (\overrightarrow{a_2 - a_1 - a}) \cdot \vec{r}} \, dx \, dy \, dz.$$

Как уже однажды замечено, коэфициенты при целых числах n:

$$(a_2 - a_1 - a) d = \frac{f_2 - f_1 - f}{G}$$

суть рациональные функции. Поэтому суммирование по $n_1 n_2 n_3$ будет давать нуль, кроме того случая, когда:

$$\left.\begin{aligned} (a_2 - a_1 - a) d &= 0, \pm 1, \pm 2 \dots = m_1 \\ (b_2 - b_1 - b) d &= m_2 \\ (c_2 - c_1 - c) d &= m_3. \end{aligned}\right\} \quad \text{[VIII, 132]}$$

Условия [132], повидимому, отличаются от условий [117], которые мы вывели в § 104 и 105. Там из всех целых значений допускался только нуль.

Но, если мы вспомним рассуждения в § 101 и 102, то найдем, что a_2 и a_1 мы определяли там с точностью до модуля $\frac{1}{d}$. То же относится и к a. Поэтому условия [132] являются только общей формулировкой [117].

Вслед за уравнением [124] мы отметили, что имеет значение также и второй случай, с $\nu_1 - \nu$ в показателе степени. В этом случае получаются условия [132] со знаком плюс вместо минуса при a, b, c. В остальном этот случай целиком подобен рассмотренному здесь.

Мы должны теперь постараться определить $W(a_1, a_2, a)$. Заметим прежде всего, что $U(r)$, потенциал изолированного иона, становится при $r \simeq d$ уже очень малым. Амплитуды A_1 и $\overline{A}_2$ удовлетворяют, как мы видим, следующим соотношениям вида, который мы установили, например, в уравнении [25], § 94[1]:

$$\left.\begin{aligned} \Delta A_1 + 4\pi i \sum_\beta a_{1\beta} \frac{\partial A_1}{\partial \beta} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_1' - P') A_1 &= 0 \\ \Delta \overline{A}_2 - 4\pi i \sum_\beta a_{2\beta} \frac{\partial \overline{A}_2}{\partial \beta} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_2' - P') \overline{A}_2 &= 0 \end{aligned}\right\} \quad \text{[VIII, 133]}$$

[1] Блох пишет эти уравнения по ошибке с $2\pi i$ вместо $4\pi i$ в коэфициентах.

β означает в [133] один из индексов xyz. Далее $a_{1x}=a_1$, $a_{1y}=b_1$, $a_{1z}=c_1$. Умножим первое уравнение [133] на $\sum_\alpha l_\alpha \frac{\partial \bar{A}_2}{\partial x}$, а второе на $\sum_\alpha l_\alpha \frac{\partial A_1}{\partial \alpha}$, сложим их и проинтегрируем. Мы получим тогда:

$$\frac{8\pi^2 m}{h^2}\sum_\alpha l_\alpha \int_V P' \frac{\partial}{\partial \alpha}(A_1 \bar{A}_2)\,dx\,dy\,dz =$$

$$= \sum_\alpha l_\alpha \int_V \left[\Delta A_1 \frac{\partial \bar{A}_2}{\partial \alpha} + \Delta \bar{A}_2 \frac{\partial A_1}{\partial \alpha} + \right.$$

$$\left. + 4\pi i \sum_\beta \left(a_{1\beta}\frac{\partial A_1}{\partial \beta}\cdot\frac{\partial \bar{A}_2}{\partial \alpha} - a_{2\beta}\frac{\partial \bar{A}_2}{\partial \beta}\cdot\frac{\partial A_1}{\partial \alpha}\right)\right] dx\,dy\,dz +$$

$$+ \sum_\alpha l_\alpha \frac{8\pi^2 m}{h^2}\int \left(E_1' A_1 \frac{\partial \bar{A}_2}{\partial x} + E_2' \bar{A}_2 \frac{\partial A_1}{\partial \alpha}\right) dx\,dy\,dz.$$

Это соотношение можно также формулировать следующим образом:

$$\left.\begin{aligned} &\int P' l \cdot \operatorname{grad}(A_1 \bar{A}_2)\,dx\,dy\,dz = \\ &= \frac{h^2 i}{2\pi m}\sum_{\alpha\beta} l_\alpha (a_{1\beta} - a_{2\beta}) \int \frac{\partial A_1}{\partial \beta}\cdot\frac{\partial \bar{A}_2}{\partial \alpha}\,dx\,dy\,dz + \\ &+ (E_1' - E_2') \sum_\alpha l_\alpha \int A_1 \frac{\partial \bar{A}_2}{\partial \alpha}\,dx\,dy\,dz. \end{aligned}\right\} \text{[VIII, 134]}$$

При этом произведены следующие преобразования. Три интегрирования по частям приводят $\Delta \bar{A}_2 \frac{\partial A_1}{\partial \alpha}$ к $-\frac{\partial \bar{A}_2}{\partial \alpha}\Delta A_1$. Это выражение уничтожает первый член. Проинтегрированные члены уничтожают друг друга на границах интегрирования вследствие периодичности A_1 и $\bar{A}_2$. Оба последние интеграла точно также упрощаются, если проинтегрировать их один или два раза по частям.

Интеграл первого члена имеет большое сходство с интегралом в [131]. Мы уточним эту аналогию, принимая, что P_0 в формулах [133] обозначает средний (происходящий от соседних

ионов) потенциал в центре иона. Тогда потенциал $P'(xyz)$ лишь немного отличается от $U(r)$, т. е. от потенциала, который вызвал бы соответственный ион в отсутствии всех остальных [1]. При этих условиях формулы [131] и [134] дают:

$$\left.\begin{aligned} W(a_1, a_2, a) = &-2\pi i \sum_\alpha l_\alpha (a_2 - a_1)_\alpha \int U(r) A_1 \bar{A}_2 \, dx dy dz \\ &+ (E_1' - E_2') \sum_\alpha l_\alpha \int A_1 \frac{\partial \bar{A}_2}{\partial \alpha} \, dx \, dy \, dz \\ &- \frac{h^2 i}{2\pi m} \sum_{\alpha\beta} C_{\alpha\beta} l_\alpha (a_2 - a_1)_\beta, \end{aligned}\right\} \text{[VIII, 135]}$$

$$C_{\alpha\beta} = \int \frac{\partial A_1}{\partial \beta} \frac{\partial \bar{A}_2}{\partial \alpha} \, dx \, dy \, dz.$$

Второй член будет, в общем, очень мал, так как разность энергий между обеими электронными волнами равна кванту энергии $h\nu$ упругой волны и потому очень мала. Если мы, далее, можем принять, что амплитуды A_1 и $\bar{A}_2$ обладают сферической симметрией около иона, то тензор $C_{\alpha\beta}$ приводится к диагональным членам $C_{\alpha\alpha}$, которые все равны между собою.

Положим:

$$C = C_{\alpha\alpha} + \frac{4\pi^2 m}{h^2} \int U(r) A_1 \bar{A}_2 \, dx \, dy \, dz.$$

Мы получим тогда:

$$\left.\begin{aligned} W(a_1 a_2 a) &= -\frac{h^2 i}{2\pi m} C \sum_\alpha l_\alpha (a_2 - a_1)_\alpha = \\ &= -\frac{h^2 i}{2\pi m} C \sum_\alpha l_\alpha \left(a_\alpha + \frac{m_\alpha}{d}\right) \end{aligned}\right\} \text{[VIII, 136]}$$

(пользуясь соотношениями [132]).

---

[1] В [131] остается еще показательная функция:

$$e^{-2\pi i (a_2 - a_1 - a) \cdot r} = e^{-\frac{2\pi i}{a}(m_1 x + m_2 y + m_3 z)}$$

на основании [132]. В следующем параграфе мы увидим, что $m_1 m_2 m_3$ могут принимать только значения 0, ± 1. Но потенциал $U(r)$ очень быстро обращается в нуль, когда x, y, z возрастают от 0 до d; таким образом, показательную функцию в [131] мы можем практически просто считать равной единице.

Если мы в правой части [132] считаем допустимым только целое число нуль, как это делалось в [117], то находим:

$$W(a_1, a_2, a) = \left\{ \begin{array}{ll} 0 & \text{для поперечных упругих волн,} \\ \dfrac{h_2 i}{2\pi m} C |l| \cdot |a| & \text{для продольных волн,} \end{array} \right\} \text{[VIII, 137]}$$

так как вектор смещения $\vec{l}$ в случае поперечной волны перпендикулярен к вектору $\vec{a}$ (нормали к волне), тогда как в случае продольных волн оба вектора направлены одинаково.

Когда Ф. Блох, выводы которого были построены только что описанным образом, пришел к уравнению [137], он подтвердил соотношение, которое мы выбрали за отправной пункт доказательства в нашей упрощенной гипотезе (§ 104): продольные волны играют действительно гораздо более важную роль, чем поперечные.

Общие результаты теории Блоха, как видно из формулы [136], несколько сложнее. Они могут быть представлены на основании [128] следующим образом:

$$C_2 = C \frac{hi}{2\pi m (\nu_1 + \nu - \nu_2)} \left\{ \begin{array}{ll} \dfrac{1}{d} \sum_\alpha l_\alpha m_\alpha & \text{для поперечных упругих волн.} \\ \left[|l| \cdot |a| + \dfrac{1}{d} \sum_\alpha l_\alpha m_\alpha \right] & \text{для продольных упругих волн.} \end{array} \right\} \text{[VIII, 138]}$$

Если положить все три числа m_α равными нулю, то продольные волны будут единственно действующими, и [138] делается эквивалентным нашему прежнему уравнению [118].

Пейерльс[1] произвел в вышеприведенных формулах преобразование. Он пишет $|a| \cdot |l|$ для того случая, когда индексы m отличны от нуля. Поэтому и все его дальнейшие выводы отличаются от наших. Эта особая гипотеза будет ближе рассмотрена в приложении III.

Мы должны теперь подумать о том, что существует еще второй род взаимодействия с отрицательными знаками перед ν, a, b и c:

$$\nu_2 = \nu_1 - \nu, \qquad a_2 = a_1 - a + \frac{m_1}{d}, \qquad b_2 = b_1 - b + \frac{m_2}{d},$$

$$c_2 = c_1 - c + \frac{m_3}{d}.$$

[1] *Peierls, R.*, Ann. d. Phys. 4, 121 (1930), уравнение [11].

В этом случае соотношение [136] изменяется соответственно обратному знаку a и вместо [138] получается:

$$C_2 = C\,\frac{hi}{2\pi m\,(\nu_1 - \nu - \nu_2)}\cdot\begin{cases}\frac{1}{d}\sum l_\alpha\, m_\alpha & \text{для поперечных волн}\\ \left[-|a|\cdot|l| + \frac{1}{d}\sum l_\alpha\, m_\alpha\right] & \text{для продольных волн}\end{cases} \qquad \text{[VIII, 139]}$$

107. Взаимодействие между упругими и электронными волнами в кристаллической решетке

Когда мы переходили от непрерывной среды (§ 104) к кристаллической решетке (§ 106), мы должны были внести существенное нововведение, подставив вместо соотношений [132] соотношения [117].

Этот переход заслуживает подробного рассмотрения. Прежде всего заметим, что рассуждение § 105 вполне сохраняет свое значение и при новых условиях, так как дело идет о взаимодействии между волнами при сохранении полного импульса a, b, c. В виду того, что в этом случае правая часть уравнения [132] равна нулю, [132] делается равнозначущим с [117].

Но что происходит, если правая часть [132] не везде равна нулю? Мы должны тогда искать волны, которые удовлетворяют уравнению [132] и одновременно принципу сохранения энергии:

$$h(\nu_1 + \nu - \nu_2) = 0.$$

Только в этом случае коэфициент рассеяния C_2 (уравнение [138]) получает значение, заметно отличающееся от нуля.

Как мы уже делали в [120], выпишем выражение энергии:

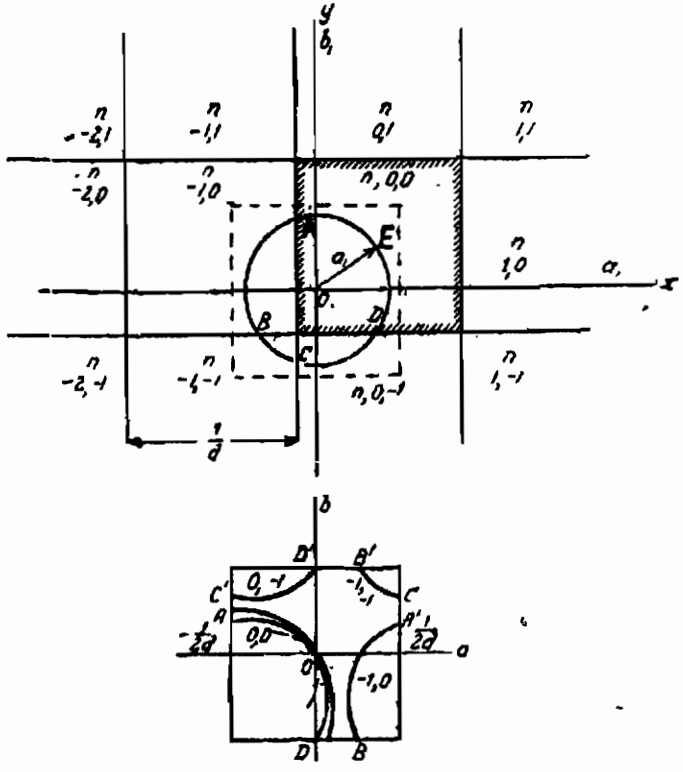
$$h(\nu_1 + \nu - \nu_2) = \frac{h^2}{2m}\,(a_1^2 + b_1^2 + c_1^2 - a_2^2 - b_2^2 - c_2^2) + h\nu = 0. \qquad \text{[VIII, 140]}$$

Так как здесь дело идет об электронных волнах в кристаллической решетке, то мы должны понимать под m в [140] истинную массу m_0 электрона, если индексы $a_1\ b_1\ c_1$, $a_2\ b_2\ c_2$ соответствуют „истинной" нумерации ψ-волн. Если мы вместо этого применим „приведенную" нумерацию по § 102, то для m нужно вставить в [140] вместо m_0 кажущуюся массу m^*.

Вспомним прежде всего о том, что энергия $h\nu$ упругих волн всегда мала в сравнении с энергией электронов. Квант $h\nu$ имеет максимальную величину $k\theta$, где θ обозначает дебаевскую характеристическую температуру. θ величина порядка 100°абс., тогда как электроны обладают скоростями, которые соответствуют тем-

пературам приблизительно до 40 000°. Мы видим, следовательно, из [140], что $|a_2|^2$ не может особенно отличаться от $|a_1|^2$. С другой стороны, вектор $\vec{a}$ ограничен в своем изменении условиями [114] § 93:

$$-\frac{1}{2d} \leqslant a \leqslant \frac{1}{2d}, \quad -\frac{1}{2d} \leqslant b \leqslant \frac{1}{2d}, \quad -\frac{1}{2d} \leqslant c \leqslant \frac{1}{2d}. \qquad \text{[VIII, 141]}$$



Фиг. 41.

Векторы $\vec{a_1}$ и $\vec{a}$ точно так же должны быть одинакового порядка величины, так как предельная скорость v' соответствует в статистике Ферми следующему значению a':

$$|a'| = \frac{mv'}{h} = \left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{1/3} = \frac{1}{2d}\left(\frac{3\gamma}{\pi}\right)^{1/3}, \qquad \text{[VIII, 142]}$$

если обозначить через γ, как раньше (ср. [102]), число свободных электронов на атом.

Рассмотрим теперь вектор $\vec{a}_1$ (фиг. 41). Конец вектора $\vec{a}_2$ должен находиться где-нибудь вблизи сферы, описанной из O радиусом a_1. С другой стороны, имеет место [132] [1]:

$$\vec{a}_2 = \vec{a}_1 + \vec{a} + \frac{\vec{n}}{d}.$$

Прибавляя к $\vec{a}_1$ векторно $\vec{a}$, мы можем получить все точки которые содержатся в кубе с ребром $\frac{1}{d}$ и центром в конечной точке E вектора $|\vec{a}_1|$. Этому кубу соответствует случай $n_1 = n_2 = n_3 = 0$. Векторным сложением двух векторов $\vec{a}$ и $\frac{\vec{n}}{d}$ с вектором $\vec{a}_1$ можно достигнуть всех точек соседнего куба. Центры всех таких кубов отмечены векторами, соответствующими целым числам, как (0,0,1), (1,0,1). Сфера, на которой находится конец $\vec{a}_2$, будет везде оставаться внутри кубов:

$$n_1 = 0, \pm 1 \qquad n_2 = 0, \pm 1 \qquad n_3 = 0, \pm 1. \qquad \text{[VIII, 143]}$$

Фиг. 41 иллюстрирует случай двух измерений. Окружность $EABCD$ с центром O и радиусом $|a_1|$ проходит через квадраты $-1,0$ (ветвь AB), $-1,-1$ (BC) и $0,-1$ (CD). На нижней фигуре начерчены сегменты окружности, вблизи которых должен находиться конец вектора $\vec{a}$, если a есть упругая волна, которая может взаимодействовать с электронами волны $\vec{a}_1$. На каждой ветви кривой отмечены оба целых числа, которые должны входить в соответствующем случае в уравнение [132].

В действительности вектор $\vec{a}_2$ всегда несколько больше, чем $\vec{a}_1$ по [138], и его конец находится вне круга. Конец вектора $\vec{a}$ также находится не точно на окружности, а рядом с ней. Мы рассматривали уже однажды этот вопрос, именно для случая нормальной ветви ($n_1 = 0$, $n_2 = 0$). Мы нанесли рядом с дугой окружности (0, 0) действительную, довольно тесно к ней прилегающую кривую, как она получается из соображений § 105.

Кроме этой проблемы, в которой упругий квант $h\nu$ поглощается ψ-волной и тепловая энергия переходит к электронам, мы должны рассмотреть еще обратную проблему:

$$\vec{a}_2 = \vec{a}_1 - \vec{a} + \frac{\vec{n}}{d}; \qquad \nu_2 \simeq \nu_1 - \nu, \qquad \text{[VIII, 144]}$$

[1] Начиная отсюда входящие в [132] целые числа будут обозначаться через $n_1\ n_2\ n_3$ вместо $m_1\ m_2\ m_3$, как это делалось до сих пор. Это изменение необходимо, чтобы избежать смешения с массой m (тогда как раньше надо было избегать смешения с координатами n ионов в решетке).

т. е. возникновение упругого кванта $h\nu$ за счет энергии электронов. Рассмотрение этого случая протекает совершенно таким же образом. Целые числа n принимают значения 0 или ± 1, но никогда не больше $+1$, или меньше -1.

Медленные электроны, для которых $|a_1|$ не достигает величины $\frac{1}{4d}$, не могут давать никаких аномальных отражений; только быстрые способны к этому.

При аномальных столкновениях векторы $\vec{a}$ и $\frac{\vec{n}}{d}$, как мы видим, обнаруживают склонность принимать противоположные направления, так что $\vec{a_2}$ получает направление, очень отличающееся от $\vec{a_1}$; оно может быть даже противоположно направлению $\vec{a_1}$. При этом происходит большое изменение количества движения электронов, а часто полное обращение направления движения. Пейерльс называет такие процессы „процессами переброса" („Umklapprozesse").

Процессы переброса бывают, впрочем, гораздо реже, чем нормальные столкновения. Их вероятность определяется квадратом коэфициента C_2 в [138] или [139]. Но, так как векторы $\vec{a}$ и $\frac{\vec{n}}{d}$ имеют склонность к противоположности, то коэфициент C_2 для процессов переброса будет гораздо меньше, чем для нормальных столкновений.

Наше рассуждение носит только довольно грубый характер, так как мы исходили из обыкновенной формулы [140] для энергии электрона, тогда как в действительности эта энергия в решетке носит более сложный, прерывный характер, как это было подробно изложено в § 95—102. Точнее проследить интересующую нас проблему было бы, однако довольно трудно. Мы принуждены довольствоваться в последующем достигнутым приближением, другими словами, ограничить наши выводы случаем практически свободных электронов (§ 102).

Весьма важно замечание Пейерльса по поводу уравнений [132] и [117]. Если допускать для целых чисел n только значение нуль (как в [117]), то взаимодействия упругих волн с ψ-волнами должны подчиняться, кроме принципа сохранения энергии, еще *закону сохранения* (xyz)*-слагающих волновых чисел.* Слагающие волновых чисел $\frac{1}{\lambda}$ по трем координатам идентичны с коэфициентами a, b, c; a_1, b_1, c_1 и т. д. На основании [117] каждая из этих слагающих для ψ-волны и упругой волны как одного целого остается неизменной и после рассеяния. В самом деле, мы имеем для обоих рассматриваемых случаев:

$\nu_2 = \nu_1 + \nu$ (поглощение упругого кванта): $a_2 = a_1 + a$,
$\nu_3 = \nu_1 - \nu$ (испускания упругого кванта): $a_2 + a = a_1$,
и сумма слагающих a остается при столкновении постоянной.

Этот закон сохранения, очевидно, аналогичен законам сохранения импульсов, так как ha_1, ha_2, ... суть количества движения электронов до и после столкновения (ср. [139]), в то время как для a имеет место уравнение:

$$ha = \frac{h\nu}{W} \cos(\angle ax). \qquad \text{[VIII, 145]}$$

Следовательно, a находится в тесной связи с количеством движения, которое переносится квантом упругой волны (и проявляется в давлении излучения этой волны).

Закон сохранения слагающих волновых чисел должен бы был автоматически привести к бесконечной электрической проводимости, так как электрическое поле ускоряет электроны, и столкновения по [117] не в состоянии рассеять приобретенное электронами количество движения; они могут только перенести часть его на упругие волны. Но прибавляются два процесса, которые препятствуют тому, чтобы проводимость стала бесконечной:

1) взаимодействие между упругими волнами, которое должно иметь решающее значение, например, в теплопроводности непроводящих кристаллов;

2) неконсервативные столкновения, которые мы исследовали в начале этого параграфа и для которых целые числа n_1 n_2 n_3 не равны нулю.

О порядке величины обоих только что названных эффектов трудно что-либо сказать. Ф. Блох в своей первоначальной теории вообще пренебрегал вторым эффектом и считал взаимодействие упругих волн настолько интенсивным, что распределение энергии в этих волнах всегда соответствует тепловому равновесию, даже если электроны получают ускорение от внешнего поля, так что столкновения [117] ведут к переносу импульсов на упругие волны. Это заставляет предполагать, что тепловое равновесие упругих волн устанавливается очень быстро, так что результирующее количество движения длительно остается равным нулю.

Эта гипотеза безусловно приемлема для высоких температур, но для низких по меньшей мере подлежит обсуждению.

Пейерльс, напротив, держится того мнения, что второй эффект более важен. Его предположение состоит, следовательно, в том, что упругие волны обмениваются своими количествами движения очень медленно, обладают так сказать большими „длинами свободного пути". Этому соответствовала бы высокая теплопроводность. Решающую роль в электрической проводимости играют, по Пейерльсу, столкновения „волна — электрон" аномального типа [132] с $n \neq 0$.

Рассмотрев эти две точки зрения, мы найдем некоторые возражения против процессов переброса Пейерльса. Заметим сначала, что по фиг. 48 (нижней) процессы переброса могут происходить тогда, когда векторы (a, b, c) относительно длинны и попадают в соседство с поверхностью куба. Отрезки окружности (отрезки шара в трехмерном случае), вблизи которых должны находиться векторы (a, b, c), лежат совсем близко к ограничивающей куб поверхности и соответствуют поэтому высоким частотам $\left(\text{длина } |a| \text{ равна } \frac{\nu}{W}\right)$. При низких температурах $(T \ll \Theta)$ ν едва ли достигает больших значений, поэтому аномальные столкновения очень редки.

Только та часть окружности, которая соответствует нормальным столкновениям, проходит через центр O и содержит в себе малые величины ν, которые остаются достаточно сильно возбужденными и при низких температурах.

108. Значение нормальных столкновений в квантовой механике

Мы уже подчеркивали, что аномальные столкновения бывают относительно редко; хотя они и должны играть роль в происходящем в конце концов рассеянии количества движения, однако обмен энергиями и импульсами между упругими волнами и ψ-волнами происходит, вероятно, посредством нормальных столкновений, которые удовлетворяют соотношению [117]. Следовательно, в качестве закона рассеяния электронных волн в решетке мы должны принимать формулу [138'], по которой только продольные волны играют важную роль в этом процессе. Мы опять приходим, таким образом, к результатам упрощенной теории, изложенной в § 104. На основании [125], [138'] и [134]:

$$\left.\begin{aligned} \psi_2 \overline{\psi_2} = |\psi_2|^2 = 2\,|C_2|^2 |A_2|^2 \left[1 - \cos 2\pi\,(\nu_1 + \nu - \nu_2)\,t\right] = \\ = \frac{C^2 h^2\,|l^2|\,|a^2|\,|A_2|^2 \left[1 - \cos 2\pi\,(\nu + \nu - \nu_2)\,t\right]}{2\pi^2 m^2\,(\nu_1 + \nu - \nu_2)^2}\,. \end{aligned}\right\} \quad \text{[VIII, 146]}$$

Эта формула совершенно аналогична формуле [113] § 104. Мы выпустим суммирование, которое входило в [126], так как числа $a_2\ b_2\ c_2$ могут принимать только единственное значение, а именно $a_1+a,\ b_1+b,\ c_1+c$, по [117]. С целью определения полной величины [146] для всего объема $V = G^3 d^3$ достаточно заменить $|\overline{A_2}|^2$ единицей, так как это дает правильную нормализацию ψ-волн:

$$\int_V \psi \overline{\psi}\, dx\, dy\, dz = \int_V A_2 \overline{A_2}\, dx\, dy\, dz = 1.$$

В формуле [146] появляется, как мы видим, квадрат амплитуды упругих колебаний $|l|^2$. Мы должны теперь выразить эту величину по теории квант.

Перед нами точно такая же задача, как в § 39. Там мы исследовали взаимодействие упругого резонатора и ϕ-резонатора. До сих пор вычисление велось так, как будто l был простой переменный параметр волнового уравнения, (этому представлению соответствуют формулы от [III, 79] до [III, 84], § 39). Но в действительности l квантуется, точно так же как амплитуда A, которую мы ввели в третьей главе, в уравнениях от [III, 85] до [III, 90]. Поэтому мы должны, точно так же, как в [III, 90], заменить $|l|^2$ квантовой величиной:

$$|l|^2 = \frac{h\nu}{2k} \cdot \begin{cases} (N+1) & \text{— для перехода } N \to N+1 \\ N & \text{— для перехода } N \to N-1 \end{cases} \qquad \text{[VIII, 147]}$$

N есть квантовое число упругого колебания.

Уровни энергии колебания будут

$$E = \left(N + \frac{1}{2}\right) h\nu, \qquad \nu^2 = W^2 (a^2 + b^2 + c^2). \qquad \text{[VIII, 148]}$$

Коэфициент k, который встретился в формулах § 39 и вновь появился в [147], означает постоянную упругой силы, которая вызывает колебание. Мы предполагаем, следовательно, что потенциальная энергия имеет вид $\frac{1}{2} k l^2$. Но кинетическая энергия атомов, содержащихся в объеме V металла (с полной массой M), равняется:

$$\frac{1}{2} M |\dot{\vec{u}}|^2 = 2\pi^2 \nu^2 M l^2,$$

так как относительно перемещения $\vec{u}$ мы предполагаем, что оно может быть представлено показательным выражением (10). Мы получим k, положив частоту равной ν. Это значит, что для колебания ν кинетическая энергия в среднем равняется потенциальной:

$$k = 4\pi^2 \nu^2 M \qquad \text{[VIII, 149]}$$

(Блох употребляет здесь по ошибке двойную величину, принимая два колебания вместо одного).

Сравним наши формулы [146] и [147]. Выражение [146] показывает нам, что рассеянная волна ϕ_2 имеет максимум, если:

$$\nu_1 + \nu - \nu_2 = 0, \text{ следовательно: } \nu_2 = \nu + \nu_1.$$

Он соответствует, стало быть, рассеянию с увеличением частоты, или потере одного кванта упругим колебанием. В случае:

$$a_2 = a_1 + a; \quad b_2 = b_1 + b;$$
$$c_2 = c_1 + c; \quad \nu_2 \simeq \nu_1 + \nu.$$

в упругом осцилляторе происходит квантовый переход $N \to N-1$. Из § 104 мы узнали, что бывает также и второй случай:

$$a_2 = a_1 - a; \quad b_2 = b_1 - b;$$
$$c_2 = c_1 - c; \quad \nu_2 \simeq \nu_1 - \nu.$$

Он соответствует переходу $N \to N+1$, при котором упругий осциллятор приобретает один квант $h\nu$, а рассеянная ф-волна теряет соответствующее количество энергии.

При применении формул [146] и [147] мы должны, следовательно, различать следующие два случая:

$$\int_V |\psi_2|^2 \, d\tau = \frac{C^2 h^3 |a|^2}{16\pi^4 \nu M m^2} \times \frac{[1 - \cos 2\pi (\nu_1 \mp \nu - \nu_2) t]}{(\nu_1 \mp \nu - \nu_2)^2} \times$$
$$\times \begin{cases} N+1 & \text{для } -\nu, \text{ переход } N \to N+1 \\ N & \text{для } +\nu, \text{ переход } N \to N-1 \end{cases} \qquad \text{[VIII, 150)}$$

Выражение [150] представляет среднее число электронов, которые принадлежат в момент t волне ψ_2, с постоянными $a_2 = a_1 \pm a \ldots$ Дифференцирование этого выражения по t дает нам вероятность того, что во время dt один электрон перескочит с волны ψ_1 на волну ψ_2, и таким образом увеличит число ψ_2-электронов:

$$B(a_1, a_2, N) = \frac{\partial}{\partial t} \int_V |\psi_2|^2 \, d\tau =$$
$$= \frac{C^2 h^2 |a|^2}{8\pi^2 \nu M m^2} \cdot \frac{\sin 2\pi (\nu_1 \mp \nu - \nu_2) t}{\nu_1 \mp \nu - \nu_2} \times \begin{cases} N+1 \\ N \end{cases} \qquad \text{[VIII, 151]}$$

Двойные знаки соответствуют следующим двум случаям:

$$\vec{a}_2 = \vec{a}_1 - \vec{a} \quad \nu_1 - \nu = \nu_2 \quad N+1 \text{ — переход } N \to N+1$$
$$\vec{a}_2 = \vec{a}_1 + \vec{a} \quad \nu_1 + \nu = \nu_2 \quad N \text{ — переход } N \to N-1$$

В первом случае упругий осциллятор приобретает один квант $h\nu$, во втором—теряет его.

При этих условиях, как мы видим, в качестве множителя пропорциональности появляется квантовое число или в *конечном* состоянии $(N+1)$ или в *исходном* состоянии (N). Это правило находится в соответствии с применимостью Бозе-Эйнштейновской статистики к квантам $h\nu$ (§ 68 и след.). Вероятность того, что в фазовую пространственную ячейку, которая содержит уже N квантов, войдет еще один квант, пропорциональна $(1 - bN)$,

при $b=-1$. Напротив, вероятность потери одного кванта фазовой ячейкой, содержащей N квантов, пропорциональна N.

Все эти результаты согласуются с тем положением, по которому устойчивое распределение энергии между упругими осцилляторами, находящимися в тепловом равновесии, определяется планковской формулой:

$$\overline{N}=\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}. \qquad \text{[VIII, 152]}$$

109. Распределение электронов по различным ψ-осцилляторам или ячейкам фазового пространства

До сих пор все рассуждения относились только к случаю, рассмотренному в § 104 и 106, т. е. мы принимали, что электроны принадлежали первоначально все одной и той же ψ-волне (одной и той же ячейке $a_1\ b_1\ c_1\ \nu_1$). Теперь пора отбросить это ограничение и исследовать, как изменяются формулы, если начальные условия будут сложнее и электроны с самого начала распределяются по различным волнам, например, по закону:

$$F\ (a_i, b_i, c_i).$$

В случае теплового равновесия F должно означать функцию распределения Ферми:

$$F_0\ (a_i, b_i, c_i)=\frac{1}{e^{\alpha+\frac{E_i}{kT}}+1} \qquad \text{[VIII, 153]}$$

при

$$E_i=\frac{p_i^2}{2m}=\frac{h^2}{2m}\ (a_i^2+b_i^2+c_i^2).$$

Чтобы упростить эти формулы, предположим теперь, что энергия электрона представляется с достаточной точностью классическим выражением [101]. Рассуждение § 102 дает право на такое предположение. Под m мы должны понимать кажущуюся массу m^*, определенную в § 102.

В этом случае вероятность перескока электрона из ячейки $(a_1\ b_1\ c_1)$ в ячейку $(a_2\ b_2\ c_2)$ содержит множитель пропорциональности:

$$F\ (a_1\ b_1\ c_1)\ [1-F\ (a_2\ b_2\ c_2)], \qquad \text{[VIII, 154]}$$

как этого требует статистика Ферми (ср. шестую главу). Если вторая ячейка все время занята одним электроном $[F(a_2\ b_2\ c_2)=1]$,

то на основании [154] перескок в эту ячейку на самом деле вообще невозможен. Мы приходим, таким образом, к следующему результату: вероятность $P(a_1\ b_1\ c_1,\ a_2\ b_2\ c_2,\ N)\,dt$ того, что один электрон перескочит за время dt из ячейки $a_1\ b_1\ c_1$ в ячейку $a_2\ b_2\ c_2$, определяется следующим выражением:

$$\left.\begin{aligned} P(a_1 b_1 c_1,\ a_2 b_2 c_2,\ N) &= BF(a_1 b_1 c_1)\,[1-F(a_2 b_2 c_2)] = \\ &= \frac{C^2 h^3 \nu}{4\pi^2 M m^2 W^2} \cdot F(a_1 b_1 c_1)\,[1-F(a_2 b_2 c_2)] \times \\ &\times \begin{cases} \dfrac{\sin 2\pi(\nu_1+\nu-\nu_2)\,t}{2\pi(\nu_1+\nu-\nu_2)}\,N_{abc} \\ \dfrac{\sin 2\pi(\nu_1-\nu-\nu_2)\,t}{2\pi(\nu_1-\nu-\nu_2)}\,(N_{abc}+1). \end{cases} \end{aligned}\right\} \quad [\text{VIII, 155}]$$

Мы преобразовали в [155] соотношение [11] из § 3:

$$|a|^2 = a^2+b^2+c^2 = \frac{\nu^2}{W^2}. \qquad [\text{VIII, 156}]$$

В этих формулах ν находится в прямой связи с числами $a_1 b_1 c_1$ и $a_2 b_2 c_2$, так как в обоих случаях [151] мы имеем следующие соотношения:

$$\left.\begin{aligned} a = |a_1 - a_2|, \quad b = |b_1 - b_2|, \quad c = |c_1 - c_2|, \\ \frac{\nu^2}{W^2} = a^2+b^2+c^2 = (a_2-a_1)^2+(b_2-b_1)^2+(c_2-c_1)^2 \end{aligned}\right\} \quad [\text{VIII, 157}]$$

Выражение [155] очень мало, вследствие того, что в знаменатель входит разность $\nu_1 \mp \nu - \nu_2$. Условия изменяются только в том случае, если величины $a_1 b_1 c_1$, $a_2 b_2 c_2$ таковы, что знаменатель почти равен нулю. В § 105 мы познакомились с геометрическим смыслом этих оптимальных условий. Там было также указано на непрерывность перехода обоих случаев ($\pm \nu$) одного в другой.

110. Постепенное изменение распределения электронов по ячейкам фазового пространства

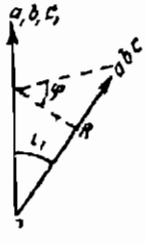
Если мы обратимся к рассуждениям § 80, то мы можем утверждать, что величина, которая нас теперь больше всего интересует, есть разность между числом электронов, которые переходят из ячейки $a_1 b_1 c_1$ в ячейку $a_2 b_2 c_2$, и числом электронов, которые за то же время совершают обратный переход. Сумма таких процессов, взятая по всем ячейкам $a_2 b_2 c_2$, дала для ячейки $a_1 b_1 c_1$ выражение $b-a$, которое вошло в формулы [VII, 25] и [VII, 27].

Мы должны, таким образом, определить разность обеих вероятностей [155] для обратных процессов:

$$P(\vec{a}_1, \vec{a}_2, N) - P(\vec{a}_2, \vec{a}_1, N) = \frac{C^2 h^4 \nu}{4\pi^2 M m^2 W^2} \cdot \frac{\sin 2\pi(\nu_1+\nu-\nu_2)t}{2\pi(\nu_1+\nu-\nu_2)} \times \left.\right] \times [F_1(1-F_2)N - F_2(1-F_1)(N+1)]. \left.\right] \quad \text{[VIII, 158]}$$

При обратной реакции выражение частоты будет $\nu_2-\nu-\nu_1$. Но от этого дробь не изменяется; ν_i и ν_1 меняются местами, и происходит поглощение кванта $h\nu$ вместо испускания.

Мы предполагаем, что число квантов, которые принадлежат резонатору a, b, c, ν, есть медленно изменяющаяся функция. При изотермическом распределении N определяется формулой [152].



Фиг. 42.

Выражение [158] должно быть теперь проинтегрировано по всем значениям $a_2 b_2 c_2$. На основании соотношений [19] § 94, в интервале Δa_2, находится всего $Gd\Delta a_2$ различных возможных значений параметра a_2. Если мы хотим заменить суммирование интегрированием, то в качестве элемента дифференцирования мы должны взять выражение $2\,G^3 d^3 \mathrm{d}a_2 \mathrm{d}b_2 \mathrm{d}c_2$ (фактор 2 обусловливается спином электронов, которое удваивает число резонаторов).

От параметров $(a_2 b_2 c_2)$ мы можем перейти к (abc). Но мы должны различать два случая, которые соответствуют знакам плюс и минус.

1. Сначала рассмотрим член, который соответствует знаку плюс. Мы имеем тогда [151, 2]:

$$a_2 = a_1 + a; \quad b_2 = b_1 + b; \quad c_2 = c_1 + c.$$

Так как $a_1 b_1 c_1$ постоянны, то мы можем произвести интегрирование по abc вместо $a_2 b_2 c_2$. С другой стороны, возможно воспользоваться вместо прямоугольных координат abc полярными координатами R, i_1, φ, где i_1 означает угол между векторами $(a_1 b_1 c_1)$ и (abc). Угол φ вращается около $(a_1 b_1 c_1)$ как около оси (ср. фиг. 42).

Для R:

$$R^2 = a^2 + b^2 + c^2 = \frac{\nu^2}{W^2}. \qquad \text{(VIII, 159)}$$

Элемент дифференцирования в новых координатах будет:

$$2\,G^3 d^3 \mathrm{d}a_2\, \mathrm{d}b_2 \mathrm{d}c_2 = 2\,G^3 d^3 \mathrm{d}a\, \mathrm{d}b\, \mathrm{d}c = 2\,G^3 d^3 R^2 \mathrm{d}R \sin i_1 \mathrm{d}i_1 \mathrm{d}\varphi. \quad \text{[VIII, 160].}$$

Выражение $\nu_1+\nu-\nu_2$ принимает следующий вид [120], § 104:

$$\nu_1+\nu-\nu_2 = -\frac{h}{2m}(a^2+b^2+c^2+2aa_1+2bb_1+2cc_1)+\nu =$$
$$= -\frac{h}{2m}(R^2+2|a_1|R\cos i_1)+\nu,$$

где $|a_1|$ означает абсолютную величину вектора $(a_1 b_1 c_1)$.

Мы должны, следовательно, вычислить следующее выражение:

$$\left.\begin{aligned}&\sum_{a'}[P(\vec{a}_1,\vec{a}_2,N)-P(\vec{a}_2,\vec{a}_1,N)]=\\&=\frac{C^2h^2G^2d^8}{2\pi^2m^2MW^2}\int h\nu\,[F_1(1-F_2)N-\\&-F_2(1-F_1)(N+1)]\,t\,\frac{\sin y}{y}\,R^2\,\mathrm{d}R\sin i_1\,\mathrm{d}i_1\,\mathrm{d}\varphi\end{aligned}\right\}\quad[\text{VIII, 161}]$$

где

$$y=2\pi(\nu_1+\nu-\nu_2)\,t=-\frac{\pi h}{m}\,t\,(R^2+2\,|a_1|\,R\cos i_1-\frac{2m}{h}RW),\quad[\text{VIII,162}]$$

так как ν имеет значение RW. Заметную часть интеграла [161] дает только область около $y=0$. Мы интегрируем сначала по i_1, оставляя R (и ν) постоянным. При этих условиях ν_2 есть медленно изменяющаяся функция i_1. Мы можем вынести за знак суммы члены с F_2, введя в F_2 то значение ν_2, которое соответствует важнейшей точке ($y=0$, $\nu_2=\nu_1-\nu$). Если i_1 изменяется, то мы получаем для y в высшей степени быстрое изменение, так как $\cos i_1$ нужно помножить на $2\,\frac{\pi h}{m}\,|a_1|\,Rt$. Этот множитель имеет порядок величины $2\pi\,\frac{|v_1|}{W}\,\nu t$, так как $a_1=\frac{mv_1}{h}$ и $R=\frac{\nu}{W}$. Отношение скорости v_1 свободных электронов к скорости W упругих волн равняется уже само по себе около 10^3, а кроме того время наблюдения t велико в сравнении со временем колебания, которое соответствует частоте ν.

Если i_1 изменяется от 0 до π, то y проходит в [162] через ряд значений, которые лежат между очень большим отрицательным и очень большим положительным числами. Практически мы можем положить пределы равными $-\infty$ и $+\infty$. С другой стороны:

$$tR\sin i_1\,\mathrm{d}i_1=\frac{m}{2\pi h\,|a_1|}\,\mathrm{d}y=\frac{1}{2\pi\,|v_1|}\,\mathrm{d}y\qquad[\text{VIII, 163}]$$

и

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\sin y}{y}\,\mathrm{d}y=\pi.$$

Для „плюс-случая" мы имеем таким образом выражение:

$$\left.\begin{aligned}&\frac{C^2h^2\,V}{2\pi^2m^2MW^2}\;\frac{1}{2\,|v_1|}\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int h\nu\,[F_1(1-F_2)N_\nu-\\&-F_2(1-F_1)(N_\nu+1)]\,R\,\mathrm{d}R.\end{aligned}\right\}\quad[\text{VIII, 164}]$$

2. Теперь перейдем к „минус-случаю“. Соотношения [151,2] должны быть заменены соотношениями [151,1]:

$$a_2 = a_1 - a; \quad b_2 = b_1 - b; \quad c_2 = c_1 - c;$$

вследствие этого меняется знак при члене с $|a_1|\, R \cos i_1$ в [162]. Одновременно меняем знак при ν. Из [162] получается тогда:

$$y' = 2\pi\,(\nu_1 - \nu - \nu_2)\, t = -\frac{\pi h}{m}\left(R^2 - 2\,|a_1|\, R\cos i_1 + \frac{2m}{h}\, RW\right) t.$$

Вследствие изменения знака, нужно переменить местами пределы $-\infty$ и $+\infty$ интеграла по y'. Но знак [163] также меняется, так что, в конце концов, мы получаем тот же результат, что и для „плюс-случая“, с той лишь разницей, что вместо N в формулы входит выражение $N+1$.

Каковы же пределы интегрирования по R (или по ν)?

Ответ можно легко получить из геометрических соображений § 105. Положение точки $y=0$ видно из фиг. 40. Такие точки получаются только при выполнении следующих неравенств:

$$\left.\begin{aligned} 0 \leqq h\nu \leqq h\nu_M = 2\,mW\,(W + |v_1|) \quad &\text{— для „плюс-случая“} \\ 0 \leqq h\nu \leqq h\nu_m = 2\,mW(-W + |v_1|) \quad &\text{— для „минус-случая“} \end{aligned}\right\} \text{[VIII, 165]}$$

Справедливость этих соотношений видна сейчас же на основании [121], § 105, или [162]; в самом деле, предельные значения $\cos i_1$ суть ± 1.

При помощи преобразования мы получаем следующее общее соотношение, которое охватывает оба случая: плюс и минус.

$$\left.\begin{aligned} &\sum_{a_2} [P(a_1, a_2; N) - P(a_2, a_1; N)] = \frac{C^2 h^2 V}{2\pi m^2 M\, W^4 |v_1|} \times \\ &\times \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{2\pi} \cdot \left[\begin{aligned} &\int_0^{\nu_M} [F_1\,(1 - F_2)\, N - F_2\,(1 - F_1)\,(N+1)]\, h\nu^2 d\nu \\ &+ \int_0^{\nu_m} [F_1\,(1 - F_2')\,(N+1) - F_2'\,(1 - F_1)\, N]\, h\nu^2 d\nu \end{aligned}\right] \end{aligned}\right\} \text{[VIII, 166]}$$

F_2 и F_2' суть значения функции распределения для тех комбинаций $a_2 b_2 c_2$, которые соответствуют значениям $y=0$ и $y'=0$, т. е.

$$\cos i_1 = \frac{W}{2\,|a_1|}\left(\frac{2m}{h} \mp \frac{\nu}{W^2}\right) = \frac{W}{|v_1|} \mp \frac{h\nu}{2m\,W\,|v_1|}. \quad \text{[VIII, 167]}$$

Функции F и N могут в общем случае зависеть от угла φ.

При анализе выражения [166] можно видеть, что оба интеграла при тепловом равновесии обращаются в нуль, если F означает функцию Ферми [153], а N—функцию [152] Планка. Чтобы убедиться в этом, достаточно вспомнить, что $h\nu$ в первом

интеграле равняется $E_2 - E_1$, а во втором $E_1 - E_2'$, если E_1 означает энергию первичной, а E_2—энергию рассеянной электронной волны. Утверждать, что [166] обращается в нуль, значит сказать, что распределение стационарно. В самом деле, правая часть [166] представляет собою разность между числом электронов (типа E_1), которые „возникают" при столкновениях, и числом одновременно „уничтоженных" электронов.

111. Применение к проблеме электропроводности

Вернемся вновь к проблеме металлической электропроводности. Она ставится снова точно также, как в § 80. Вообразим, что в металле вдоль оси Ox существует поле. Одновременно пусть имеется градиент температуры $\frac{\partial T}{\partial x}$. При этих условиях изменится распределение электронов по отдельным ячейкам фазового пространства. Число электронов зависит не только от $a_1 b_1 c_1$, но также и от x. Средняя скорость электронов определяется через $a_1 b_1 c_1$:

$$v_{1x} = \frac{h}{m} a_1.$$

Мы принимаем, что при не очень сильном поле E и умеренном градиенте $\frac{\partial T}{\partial x}$ закон распределения может быть представлен в виде суммы:

$$F(x, a_1 b_1 c_1) = F_0(x, a_1 b_1 c_1) + a_1 X(x, a_1 b_1 c_1), \qquad [\text{VIII}, 168],$$

т. е. формулой, совершенно аналогичной уравнению [VIII, 25]. Как в седьмой главе, так и теперь предположим, что F_0 и X зависят только от средней кинетической энергии, т. е. от выражения $a_1^2 + b_1^2 + c_1^2$. F_0 есть нормальное распределение в отсутствии возмущения [153].

Распределение [168] будет устойчивым, если выполнено условие:

$$-\frac{\partial F}{\partial t} = \frac{\partial F}{\partial v_{1x}} \cdot \frac{eE}{m} + v_{1x} \frac{\partial F}{\partial x} =$$

$$= -\sum_{a_2} [P(a_1, a_2; N) - P(a_2, a_1; N)]. \qquad [\text{VIII}, 169]$$

В правой части стоит выражение [166], которое представляет величину, обозначенную раньше (в седьмой главе) через $(b-a)$. Наша формула [169] представляет точное повторение соответствующих формул [VII, 25] и [VII, 27].

Чтобы получить соотношения [169], мы должны принять во внимание следующие обстоятельства:

1. Если представить себе электрон как „пакет волн", то волновая механика дает точно такие же уравнения движения, как и классическая корпускулярная теория. Ускорение в поле E остается и в волновой механике равным $\frac{eE}{m}$.

2. Можно задаться вопросом, не должны ли наши новые статистические законы видоизменить этот последний результат. Сообщить электрону ускорение это значит перевести его из одной ячейки фазового пространства в другую. Верно ли, что мы не рискуем такими переходами нарушить принцип Паули? На этот вопрос можно ответить определенно: если во время $t=0$ в каждой ячейке находилось не более одного электрона, то и позднее в каждой ячейке никогда не будет более одного электрона, пока движение повинуется классическим законам.

В самом деле, в классической механике имеет место, по теореме Лиувилля, принцип сохранения фазовых пространственных элементов, т. е. числа h^3-ячеек, „занятых" системой. Так как „пакеты волн" следуют классическим законам движения, то нет никакой опасности войти в противоречие с принципом Паули.

Введем в формулу [166] наше выражение [168] для функции F. Мы предполагаем, что и функция распределения для квантов колебания N дает отклонение от планковской функции [152]:

$$N=\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}+a\psi(\nu_1,T). \qquad \text{[VIII, 170]}$$

Здесь ψ должно означать функцию, которая зависит только от частоты ν, но не от направления распространения. Мы должны теперь определить выражение, стоящее в скобках в [166]. При этом предположим, что ψ и X малы, так что их двойными произведениями можно пренебречь. Для $N+1$ мы должны вставить выражение:

$$N+1=\frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}+a\psi.$$

Введем сокращения:

$$\xi=\frac{h\nu}{kT}, \quad \varepsilon=\alpha+\frac{E_1}{kT}=\frac{E_1-E'}{kT}, \quad \left(E'=\frac{1}{2}mv'^2\right). \qquad \text{[VIII, 171]}$$

E' означает максимальную кинетическую энергию электронов при абсолютном нуле (уравнение [VII, 23]. Тогда:

$$F_{01}=\frac{1}{e^{\varepsilon}-1}, \quad F_{02}=\frac{1}{e^{\varepsilon+\xi}+1}, \quad F_{02}'=\frac{1}{e^{\varepsilon-\xi}+1}.$$

Мы находим таким образом:

$$\left.\begin{aligned} & F_1(1-F_2)\,N-F_2\,(1-F_1)\,(N+1)= \\ & =F_1N-F_2N-F_2+F_1F_2= \\ =&\frac{1}{e^{\xi}-1}\left(a_1X_1e^{\xi}\frac{F_{02}}{F_{01}}-a_2X_2\frac{F_{01}}{F_{02}}\right)+a\psi\,(F_{10}-F_{20})= \\ =&\frac{a_1X_1e^{-\varepsilon}(e^{\varepsilon}+1)^2-a_2X_2e^{-\varepsilon-\xi}(e^{\varepsilon-\xi}+1)^2+a\psi e^{-\xi}(e^{\xi}-1)^2}{(e^{\xi}-1)\,(e^{\varepsilon}+1)\,(e^{-\varepsilon-\xi}+1)}. \end{aligned}\right\}\ [\text{VIII, 172}]$$

Аналогичным образом получается:

$$\left.\begin{aligned} & F_1(1-F_2')\,(N+1)-F_2'\,(1-F_1)\,N= \\ =&\frac{1}{e^{\xi}-1}\left(a_1X_1\frac{F_{01}'}{F_{01}}-e^{\xi}\,a_2'X_2'\frac{F_{01}}{F_{02}'}\right)+a\psi\,(F_{10}-F_{20}')= \\ =&\frac{a_1X_1e^{-\varepsilon}(e^{\varepsilon}+1)^2-a_2'X_2'e^{-\varepsilon-\xi}(e^{\varepsilon-\xi}+1)^2-a\psi e^{-\xi}(e^{\xi}-1^2)}{(e^{\xi}-1)\,(e^{-\varepsilon}+1)\,(e^{\varepsilon-\xi}+1)} \end{aligned}\right\}\cdot \qquad (\text{VIII, 172}')$$

В первом члене выражения [169] мы можем заменить F через F_0 и пренебречь небольшой поправкой $a_1\,X$. Но $F_0\,(a_1\,b_1\,c_1)$ зависит только от абсолютной величины скорости электронов в первичной волне, т. е. от

$$v_1=\frac{h}{m}\,|a_1|.$$

Следовательно:

$$\frac{\partial F_0}{\partial v_{1x}}=\frac{\partial F_0}{\partial|v_1|}\cdot\frac{v_{1x}}{|v_1|}.$$

У нас:

$$\left.\begin{aligned} F_0&=\frac{1}{e^{\varepsilon}+1}, \\ -\frac{\partial F_0}{\partial|v_1|}&=\frac{m|v_1|}{kT}\cdot\frac{e^{\varepsilon}}{(e^{\varepsilon}+1)^2}, \\ -\frac{\partial F_0}{\partial x}&=\frac{\partial\varepsilon}{\partial x}\cdot\frac{e^{\varepsilon}}{(e^{\varepsilon}+1)^2}. \end{aligned}\right\} \qquad [\text{VIII, 173}]$$

Уравнение [169] получает следующую окончательную форму:

$$v_{1x}\left(\frac{eE}{kT}+\frac{\partial\varepsilon}{\partial x}\right)\frac{e^{\xi}}{(e^{\xi}+1)^2}=$$

$$=\frac{C^2h^2V}{2\pi m^2MW^4|v_1|}\int_0^{2\pi}\frac{d\varphi}{2\pi}\times\left\{\begin{array}{l}\left[\int_0^{\nu_M}\left(a_1X_1\frac{F_{02}}{F_{01}}e^{\xi}-a_2X_2\frac{F_{01}}{F_{02}}\right)\frac{h\nu^2d\nu}{e^{\xi}-1}+\right.\\ \left.+\int_0^{\nu_M}a\psi(F_{11}-F_{01})\,h\nu^2d\nu\right]+\\ \left[\int_0^{\nu_m}\left(a_1X_1\frac{F_{02}'}{F_{01}}-a'_2X'_2\frac{F_{01}}{F'_{02}}e^{\xi}\right)\frac{h\nu\,d\nu}{e^{\xi}-1}\right.\\ \left.+\int_0^{\nu_m}a\psi(F_{10}-F'_{02})\,h\nu^2d\nu\right].\end{array}\right\}\quad\text{[VIII, 174]}$$

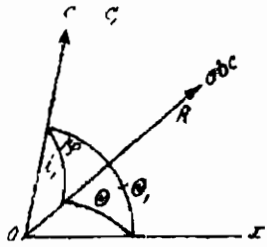
В этой формуле мы можем еще проинтегрировать по φ. Предположим, что функции F_0, ψ и X обладают сферической симметрией. От угла φ зависят, следовательно, только величины a_2, a_2' и a. Приводимая фиг. 43 уясняет значение углов i_1 и φ. Возьмем оба первые интеграла. В этом случае:

$$a_2=a_1+a.$$

Нам остается, наконец, вычислить только следующее выражение:

$$\frac{1}{2\pi}\int a\,d\varphi=R\cos i_1\cos\vartheta_1=$$

$$=\frac{a_1}{|a_1|}R\cos i_1=a_1\frac{\nu}{2|a_1|^2}\left(\frac{2m}{h}-\frac{\nu}{W^2}\right),$$



Фиг. 43

потому что

$$a=R\cos\vartheta=R(\cos i_1\cos\vartheta_1+\cos\varphi\sin i_1\sin\vartheta_1)$$

и $\cos i_1$ дается выражением [167].

Мы должны в оба первые интеграла, которые нужно взять в пределах от нуля до ν_1, ввести следующие выражения:

$$\left.\begin{array}{l}\int\frac{a_2d\varphi}{2\pi}=a_1\left(1+\frac{h\nu}{mv_1^2}-\frac{h^2\nu^2}{2m^2v_1^2W^2}\right)\\ \int\frac{a\,d\varphi}{2\pi}=a_1\left(\frac{h\nu}{mv_1^2}-\frac{h^2\nu^2}{2m^2v_1^2W^2}\right),\end{array}\right\}\quad\text{[VIII, 175]}$$

так как $|a_1|$ есть то же, что и $\frac{m|v_1|}{h}$.

Для обоих интегралов второй строки, которые нужно взять в пределах от нуля до ν_m, вычисление производится точно таким же образом; только теперь $a_2' = a_1 - a$ и в формуле для $\cos i_1$ [167] нужно взять знак плюс. Получается:

$$\left.\begin{aligned}\int \frac{a_2' d\varphi}{2\pi} &= a_1\left(1 - \frac{h\nu}{mv_1^2} - \frac{h^2\nu^2}{2m^2v_1^2W^2}\right),\\ \int \frac{a\,d\varphi}{2\pi} &= a_1\left(\frac{h\nu}{mv_1^2} + \frac{h^2\nu^2}{2m^2v_1^2W^2}\right).\end{aligned}\right\} \quad [\text{VIII, } 175']$$

Везде стоит множителем $a_1 = \frac{mv_{1x}}{h}$. Этим компенсируется множитель v_{1x} в левой части [174]. Мы приходим к следующему окончательному уравнению:

$$-\frac{|v_1|}{kT}\left(eE + kT\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right)\frac{e^\varepsilon}{(e^\varepsilon+1)^2} =$$

$$= \frac{C^2h^2V}{2\pi\, m\, M\, W^4}\left\{\begin{aligned}&\int_0^{\nu_M}\frac{\nu^2 d\nu}{e^\xi - 1}\left[X_1\frac{F_{02}}{F_{01}}e^\xi - \left(1 + \frac{h\nu}{2E_1} - \right.\right.\\ &\left.\left. - \frac{h^2\nu^2}{4E_1 m W^2}\right)X_2\frac{F_{01}}{F_{02}}\right] +\\ &+\int_0^{\nu_M}\left(\frac{h\nu}{2E_1} - \frac{h^2\nu^2}{4E_1 m W^2}\right)(F_{01} - F_{02})\,\varphi\nu^2 d\nu +\\ &\int_0^{\nu_m}\frac{\nu^2 d\nu}{e^\xi - 1}\left[X_1\frac{F_{02}'}{F_{01}} - \left(1 - \frac{h\nu}{2E_1} - \right.\right.\\ &\left.\left. - \frac{h^2\nu^2}{4E_1 m W^2}\right)e^\xi X_2\frac{F_{01}}{F_{02}'}\right] +\\ &+\int_0^{\nu_m}\left(\frac{h\nu}{2E_1} + \frac{h^2\nu^2}{4E_1 m W^2}\right)(F_{01} - F_{02}')\,\varphi\nu^2 d\nu.\end{aligned}\right\} \quad [\text{VIII, } 176]$$

Здесь

$$X_1 = X(E_1); \qquad F_{01} = F_0(E_1); \qquad X_2 = X(E_1 + h\nu);$$

$$X_2' = X(E_1 - h\nu); \quad F_{02} = F_0(E_1 + h\nu); \quad F_{02}' = F_0(E_1 - h\nu).$$

Довольно сложная формула [176] заменяет гораздо более простое соотношение [VIII, 32], которое давала старая теория Лорентца.

112. Интегральное уравнение Блоха и его обсуждение

Ф. Блох предполагает, что упругие волны практически не изменяются от взаимодействия с электронными волнами. Функция ψ должна, следовательно, обратиться в нуль; при этом два интеграла в [176] также обращаются в нуль. Блох ограничивался при своих выводах проблемой электрической проводимости и не вводил поэтому никакого температурного градиента. Поэтому член с $\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}$ в левой части [176] не входил в формулы Блоха. Впрочем, он получил несколько неточный коэфициент с числовым фактором 32 вместо 2 в знаменателе вследствие уже упомянутой небольшой ошибки в вычислении (§ 105, уравнение [133] и § 107, уравнение (149] и [150]). Наконец, он не принял во внимание ограничения [165] для частот ν и интегрировал поэтому по ν от нуля до дебаевской предельной частоты ν_D, которая по [12] равняется:

$$\nu_D = \frac{W}{\Lambda_{\min}} = W\left(\frac{3N}{4\pi V}\right)^{1/3}.$$

В действительности же нужно интегрировать до меньшего из обоих пределов ν_M (соотв. ν_m) или ν_D. Ниже мы подробнее рассмотрим этот вопрос.

Введем вспомогательную переменную $\xi = \frac{h\nu}{kT}$. Наше уравнение напишется тогда следующим образом, если предположить условия Блоха, т. е. принять $\psi = 0$:

$$\left.\begin{aligned} &\int_0^{\varepsilon_M} \frac{\xi^2 d\xi}{e^\xi - 1}\left[\chi(\varepsilon)\frac{e^\xi}{e^{\varepsilon-\xi}+1} - (1 + A\xi - B\xi^2)\frac{\chi(\varepsilon-\xi)}{e^\varepsilon - 1}\right] + \\ &+ \int_0^{\varepsilon_m} \frac{\xi^2 d\xi}{e^\xi - 1}\left[\frac{\chi(\varepsilon)}{e^{\varepsilon-\xi}+1} - (1 - A\xi - B\xi^2)e^\xi \frac{\chi(\varepsilon-\xi)}{e^\varepsilon+1}\right] = \\ &= \frac{hMmW^4}{VC^2(kT)^3}\,\frac{e^\varepsilon}{(e^\varepsilon+1)^2}\,v_1\left(eE + kT\frac{\partial\varepsilon}{\partial x}\right). \end{aligned}\right\} \quad [\text{VIII}, 177]$$

где

$$\chi(\varepsilon) = \frac{kT}{2\pi}\,\frac{X(E_1)}{F_0(E_1)},$$

$$A = \frac{kT}{2E_1} = \frac{kT}{2(E' + \varepsilon kT)}, \qquad B = \frac{k^2 l^2}{4mW^2 E_1} = \frac{k^2T^2}{4mW^2(E' + \varepsilon kT)}.$$

Пределы интегрирования будут, по [165];

$$\xi_M = \frac{h\nu_M}{kT} = \frac{2mW}{kT}(v_1 + W);$$

$$\xi_m = \frac{h\nu_m}{kT} = \frac{2mW}{kT}(v_1 - W).$$

Мы можем представить v_1 в правой части [177] как функцию ε (уравнение [177]):

$$\left.\begin{aligned} v_1 &= \sqrt{\frac{2E_1}{m}} = v' \sqrt{1 + \varepsilon \frac{kT}{E_1}} \\ \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} &= \frac{\partial \alpha}{\partial x} - \frac{E_1}{kT^2}\frac{\partial T}{\partial x} = -\frac{\varepsilon}{T}\frac{\partial T}{\partial x} - \frac{1}{kT}\frac{\partial E'}{\partial x} \end{aligned}\right\} \quad \text{[VIII, 178]}$$

Переменная ε может принимать все значения, большие $-\frac{E'}{kT}$. Этот нижний предел по своей абсолютной величине очень велик. Он соответствует электронам *со скоростью равной нулю* ($v_1 = E_1 = 0$). Коэфициенты A и B обращаются в этой точке в бесконечность. Он представляет полюс нашего уравнения. Впрочем, надо заметить, что приближение, сделанное в § 110, в уравнениях от [162] до [164], для электронов с $v_1 = 0$ более недопустимо, так что не приходится удивляться, что наше уравнение при $v_1 = 0$ обнаруживает аномалии.

Блох вводит в [177] новую произвольную функцию:

$$c(\varepsilon) = \frac{kT}{2\pi}(e^{\varepsilon} + 1)(e^{-\varepsilon} + 1) X(\varepsilon) = \chi(\varepsilon)(e^{-\varepsilon} + 1);$$

это дает:

$$\left.\begin{aligned} &\int_0^{\xi_M} \frac{\xi^2 d\xi}{e^{\xi} - 1} \cdot \frac{(e^{\varepsilon} + 1)}{(e^{\varepsilon} + e^{-\xi})} [c(\varepsilon) - (1 + A\xi - B\xi^2) c(\varepsilon + \xi)] + \\ &+ \int_0^{\xi_m} \frac{\xi^2 d\xi}{e^{\xi} - 1} \cdot \frac{(e^{-\varepsilon} + 1)}{e^{-\varepsilon} + e^{-\xi}} [c(\varepsilon) - (1 - A\xi - B\xi^2) c(\varepsilon - \xi)] = \\ &= \frac{hM m W^4}{VC^2 (kT)^3} v_1 \left(eE + kT \frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right). \end{aligned}\right\} \quad \text{[VIII, 179]}$$

В этом уравнении Блох произвел ряд упрощений, которые значительно изменили характер этого выражения. Он предположил, что важную роль играют только наиболее быстрые элек-

троны, скорость которых близка к v'. Поэтому он заменил в правой части v_1 через v'. Далее, сначала Блох пренебрегал также A, но во второй своей работе снова ввел этот коэфициент, хотя членами с ε в знаменателе A и B он все-же пренебрегал. Вследствие этого пропадал отмеченный выше полюс. Наконец, как упомянуто, Блох оставил без внимания существование двух различных пределов ξ_M и ξ_m и заменил оба дебаевским пределом:

$$\frac{h\nu_D}{kT}=\frac{\theta}{T} \qquad \text{[VIII, 180]}$$

(θ — характеристическая температура металла по теории Дебая). Мы должны теперь прежде всего обсудить относительное положение этих пределов.

Вышеприведенные уравнения не принадлежат с внешней стороны ни к одному из обыкновенных типов интегральных уравнений. Как известно, существует три таких типа: тип Фредгольма, с двумя постоянными пределами интегрирования a и b, первый тип Вольтерра, в котором интегрирование производится между одним постоянным и другим переменным пределами, и наконец второй тип Вольтерра, в котором оба предела переменные.

Наше уравнение может быть сведено ко второму типу [1].

Обозначим через $\mathfrak{F}(\varepsilon)$ функцию, которая стоит в правой части [177] и через $\mathfrak{G}(\varepsilon)$ интеграл, который входит в левую сторону коэфициентом при $\chi(\varepsilon)$:

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{G}(\varepsilon)&=\int_0^{\xi_M}\frac{\xi^2\,e^{\xi}}{(e^{\xi}-1)\,(e^{\varepsilon+\xi}+1)}\,d\xi+\int_0^{\xi_m}\frac{\xi^2\,d\xi}{(e^{\xi}-1)\,(e^{\varepsilon-\xi}+1)}=\\&=\int_{-\xi_m}^{+\xi_M}\frac{\xi^2\,d\xi}{|e^{\xi}-1|\,(e^{\varepsilon}+e^{-\xi})}.\end{aligned}\right\}\qquad\text{[VIII, 181]}$$

Подинтегральное выражение непрерывно при $\xi=0$, так как оно обращается здесь в нуль вместе с $|\xi|$. Но производная от него имеет разрыв при $\xi=0$. Поэтому наше интегральное уравнение принимает вид:

$$\frac{1}{e^{\varepsilon}+1}\int_{-\xi_m}^{+\xi_M}\frac{\xi^2(1+A\xi-B\xi^2)}{|e^{\xi}-1|}\,\chi(\varepsilon+\xi)\,d\xi=\mathfrak{G}(\varepsilon)\,\chi(\varepsilon)-\mathfrak{F}(\varepsilon). \qquad \text{[VIII, 182]}$$

[1] Я обязан этим результатом беседам с моим коллегой *Жюлиа* (*Julia*).

Мы преобразовали первый интеграл таким же образом, как и $\mathfrak{G}(\varepsilon)$. При этом получилось ядро (непрерывное в области $\xi=0$, так как оно обращается там в нуль вместе с $|\xi|$). С другой стороны, функция $\mathfrak{G}(\varepsilon)$ всегда положительна и может только тогда обратиться в нуль, когда $-\xi_m=+\xi_M$.

Введем новую неизвестную функцию:

$$\varphi(\varepsilon)=(e^{\varepsilon}+1)\,\mathfrak{G}(\varepsilon)\,\chi(\varepsilon);$$

с ее помощью мы можем привести наше уравнение к виду Вольтерра:

$$\int_{\varepsilon-\xi_m}^{\varepsilon+\xi_M} K(\varepsilon,u)\,\varphi(u)\,\mathrm{d}u-\varphi(\varepsilon)=-(e^{\varepsilon}+1)\,\mathfrak{F}(\varepsilon) \qquad \text{[VIII, 183}$$

с ядром:

$$K(\varepsilon,u)=\frac{(u-\varepsilon)^2\,[1+A\,(u-\varepsilon)-B\,(u-\varepsilon)^2]}{|e^{u-\varepsilon}-1|\;(e^{u}+1)\,\mathfrak{G}(u)}.$$

Исследуем прежде всего пределы интегрирования. Интеграл в [183] распространяется от u_m до u_M:

$$\left.\begin{aligned} u_m&=\varepsilon-\xi_m=\varepsilon-\frac{h\nu_{m'}}{kT}\\ u_M&=\varepsilon-\xi_M=\varepsilon+\frac{h\nu_M}{kT}\end{aligned}\right\}=\varepsilon+\frac{2mW^2}{kT}\pm\frac{2mWv'}{kT}\sqrt{1+\varepsilon\frac{kT}{E}}. \qquad \text{VIII, 184}$$

Это следует из [165], [177], [178] и [183]. Пределы интегрирования образуют представленную нами на фиг. 44 параболу. Ось ее есть диагональ $u=\varepsilon$. Мы получим большее ограничение, если примем во внимание пределы Дебая [180] и [12]:

$$u_D=\varepsilon\pm\frac{\theta}{T}=\varepsilon\pm\frac{h\nu_D}{kT}=\varepsilon\pm\frac{hW}{kT}\left(\frac{3N_i}{4\pi V}\right)^{1/3},$$

где N_i означает полное число ионов в объеме V.

Чтобы сравнить дебаевские пределы с примененными выше и убедиться, что первые на самом деле гораздо уже, мы должны доказать, что для всех быстрых электронов имеют место соотношения:

$$h\nu_m\cong h\nu_M=2mWv_1. \qquad (v_1\gg W)$$

Действительно, скорости v_1 вблизи предельной скорости v' имеют порядок величины от $5\cdot10^7$ до $2\cdot10^8$; между тем скорость упругих волн имеет порядок величины 10^5. С другой стороны, для числа электронов N имеет место соотношение $N=N_i\gamma$ (γ — валентность ионов). Мы получаем поэтому:

$$h\nu_D=hW\left(\frac{3N_i}{4\pi V}\right)^{1/3}=\left(\frac{2}{\gamma}\right)^{1/3}hW\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{1/3}=\left(\frac{2}{\gamma}\right)^{1/3}mWv'. \qquad \text{[VIII, 185]}$$

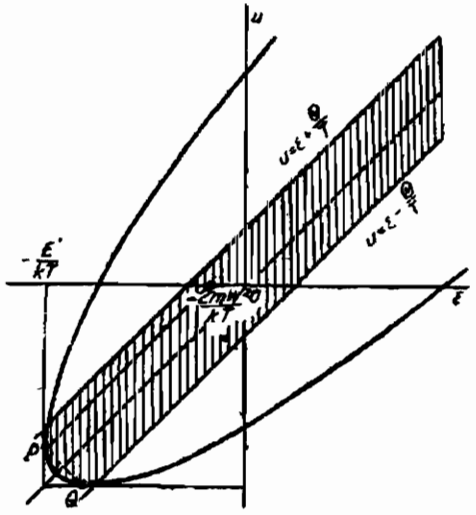
Следовательно:

$$h\nu_D = \left(\frac{2}{\gamma}\right)^{1/3} mWv' < 2mWv',$$

или

$$\nu_D < \nu_m \quad \text{или} \quad \nu_M.$$

Таким образом, для электронов, со скоростями близкими к v' (ε — близко к нулю), дебаевские пределы уже, чем параболические [184]. Следовательно, вся область интегрирования нашего уравнения образует узкую полосу, параллельную оси параболы и замкнутую дугой параболы (фиг. 44).



Фиг. 44.

Какие же особые точки существуют при этих условиях?

1. Уже упомянутый полюс $\left(\varepsilon = -\frac{E'}{kT}\right)$. Он находится в точке P на границе интегрирования. В этой точке коэфициенты A и B бесконечны. Это обращение в бесконечность может быть компенсировано только тем, что пределы интегрирования u_m и u_M становятся равными, так что исчезает вся область интегрирования.

2. Второй полюс появляется, когда функция $\mathfrak{G}(u)$ обращается в нуль. Это может произойти, если пределы интегрирования [181] одинаковы, т. е. при $u = -\frac{\varepsilon}{kT}$. И этот полюс Q находится на границе интегрирования.

Оба полюса P и Q находятся внутри полосы, которая определяется дебаевским условием.

Именно:

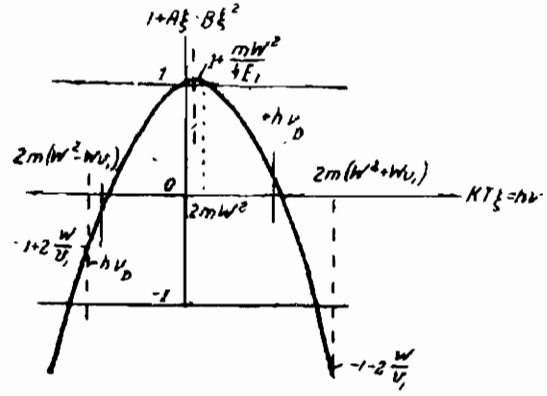
$$\frac{\theta}{T} > \frac{2mW^2}{kT},$$

так как $k\theta$ по [185]—величина порядка mWv', и v' гораздо больше W.

Резюмируя, мы утверждаем: пределами интегрирования для быстрых электронов ($\varepsilon \simeq 0$) должны быть взяты дебаевские пределы, тогда как для медленных $\left(\varepsilon \simeq -\frac{E'}{kT}\right)$—пределы пара-

болические: $u_{\prime\prime}$ и u_M. В этой последней области появляются два полюса P и Q.

В дальнейшем мы будем пренебрегать особенностями, которые возникают при малых скоростях электронов и воспользуемся в [177] и [179] дебаевскими пределами $\frac{\theta}{T}$.



Фиг. 45.

Но для надежности выводов безусловно необходимо провести полный анализ нашего уравнения в форме Вольтерра [183]. Легко установить, что классический метод итерации ядра, который так удобно приводит к цели в случае Фредгольмовского уравнения, для нашего уравнения трудно приложим, так как при каждой итерации область интегрирования расширяется и, наконец, становится бесконечной. Тогда трудно доказать сходимость и установить существование ядра, разрешающего это уравнение.

Чтобы расширить эти общие указания, вычертим кривые, которые представляют изменение выражения $1+A\xi-B\xi^2$, которое входит в [177], [179], а также в [183]. Это выражение получилось из члена с a_2, входящего в [174] при посредстве [175]. Оно отлично от нуля, так как $a_2=\frac{mv_{2x}}{h}$ и отлично от a_1. Скорость электронов после столкновения v_{2x} иная, чем скорость до столкновения v_{1x}. Оба случая $\pm A\xi$ получаются, если изменить ξ от $-\xi_m$ до $+\xi_M$ [184]. Кривые, изображенные на фиг. 45, схематически показывают ход кривых для электронов с не очень малой скоростью v_1 (энергия E_1). Пределы $\pm\frac{\theta}{T}$, которые соответствуют дебаевской частоте $\pm h\nu_D$, (на основании соотношения $kT\xi=h\nu$), уже, чем пределы $-\xi_m$ и $+\xi_M$ (которым соответствуют частоты $2m(W^2\pm Wv_1)$. Если бы v_1 было слишком мало, эти соотношения величин были бы обратные.

Существенно, что наше интегральное уравнение при обращении правой части в нуль (поле $E=0$ и градиент $\frac{\partial T}{\partial x}=0$) не имеет никакого другого решения, кроме нуля, и что при этих условиях распределение F_0 (уравнение [177]) единственно устойчивое. Это утверждение следует как частный случай из общей

теоремы об увеличении энтропии (§ 77). Мы установили в свое время [VI, 64] следующую формулу для изменения энтропии:

$$\frac{1}{k}\frac{\partial S}{\partial t}=\sum \log\frac{g_i-b_i n_i}{n_i}\frac{dn_i}{dt}$$

где n_i—число частиц i-того рода (электронов, фотонов, протонов и т. д.), которые находятся в g_i ячейках, соответствующих определенному количеству движения. Коэфициент b_i равняется:—1 для фотонов и квантов колебания, +1 для электронов.

В рассматриваемом теперь процессе рассеяния электронов в кристаллах принимают участие два рода частиц: электроны и кванты колебания решетки (упругие волны).

Распределение квантов колебаний должно по Блоху все время соответствовать тепловому равновесию,—следовательно, определяется планковской формулой [152]. Поэтому для этих колебаний получаются соотношения:

$$b=-1,\quad \log\frac{g-bn}{n}\,dn=\log\frac{g+n}{n}\,dn=\frac{h\nu}{kT}\,dn=-\frac{\delta Q}{kT},$$

если обозначить через δQ энергию, отдаваемую упругими волнами.

Рассмотрим теперь электроны ($b=+1$) и исследуем значение столкновения, при котором электрон переводится из ячейки $a_1\ b_1\ c_1$ в ячейку $a_2\ b_2\ c_2$ для изменения энтропии. Мы вычислили в [158] величину $-\frac{\partial F_1}{\partial t}=+\frac{\partial F_2}{\partial t}$, где F_1 и F_2 означают число электронов обеих ячеек. Процесс $a_1\to a_2$ сопровождается поглощением упругого кванта $h\nu=h(\nu_2-\nu_1)$, обратный процесс приводит к испусканию такого же кванта. Находим, стало быть:

$$\delta Q_{1\to 2}=h(\nu_2-\nu_1),\qquad \delta Q_{2\to 1}=-h(\nu_2-\nu_1).$$

Внесем эти величины в [VI, 64]. Получим по [158]:

$$\frac{1}{k}\frac{dS}{dt}=-\left(\log\frac{1-F_1}{F_1}-\log\frac{1-F_2}{F_2}-\frac{\delta Q_{2\to 1}}{kT}\right)\frac{dF_1}{dt}=$$

$$=-\log\left[\frac{(1-F_1)F_2}{(1-F_2)F_1}\,e^{\frac{h(\nu-\nu_1)}{kT}}\right]\cdot\frac{C^2h^2}{4\pi^2m^2M\,W^2}\cdot\frac{h\nu}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}}-1\right)}\times$$

$$\times\frac{\sin 2\pi(\nu_1+\nu-\nu_2)t}{2\pi(\nu_1+\nu-\nu_2)}\left[F_1(1-F_2)-F_2(1-F_1)\,e^{\frac{h\nu}{kT}}\right].$$

Это выражение может быть преобразовано по аналогии с [VI, 66]:

$$\left.\begin{aligned}&\frac{1}{k}\frac{dS}{dt}=+K(X_1-X_2)(\log X_1-\log X_2)(1-F_1)(1-F_2)e^{-\frac{h\nu_1}{kT}},\\ &\text{где}\\ &K=\frac{C\,h^2}{4\pi^2m^2M\,W^2}\cdot\frac{h\nu}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}}-1\right)}\cdot\frac{\sin 2\pi(\nu_1+\nu-\nu_2)t}{2\pi\,\nu_1+\nu-\nu_2)};\\ &X_1=\frac{F_1}{1-F_1}\,e^{\frac{h\nu_1}{kT}},\quad X_2=\frac{F_2}{1-F_2}\,e^{\frac{h\nu_1}{kT}}.\end{aligned}\right\}\ \text{[VIII, 186]}$$

Коэфициент K всегда положителен, так как $\frac{\sin 0}{0} = 1$. Поэтому $\frac{dS}{dt}$ всегда отрицательно. Это выражение может в крайнем случае обратиться в нуль, и притом только в том случае, если F совпадает с функцией Ферми F_0 [153], [173]. Интересующее нас интегральное уравнение имеет, следовательно, при исчезновении правой части только одно решение: именно нуль.

113. Случай высоких температур; решение разложением в ряд по степеням ε

Мы не можем, к сожалению, привести более точных указаний относительно решений нашего интегрального уравнения. Вследствие этого мы вынуждены искать решений более эмпирическим путем.

При высоких температурах пределы интегрирования — $\pm\frac{\theta}{T}$ очень узки. Мы можем поэтому попытаться представить решение разложением в ряд.

Пусть, следовательно:

$$k\theta \ll kT \ll E' \qquad \text{[VIII, 187]}$$

т. е. пусть температура будет высокая, но не столь высокая, чтобы сильно уменьшилось вырождение электронного газа. Мы пользуемся уравнением в форме [179] с неизвестной функцией $c(\varepsilon)$ Блоха. Мы предполагаем, что имеют значение только такие скорости электронов v_1, которые лежат уже близко к v'[1]. Разложим все выражения в ряды по степеням ε, которое мы предполагаем малым, и постараемся определить $c(\varepsilon)$ как сумму ряда:

$$c(\varepsilon) = c_0 + c'_0\varepsilon + \frac{1}{2}\, c_0''\varepsilon^2 + \ldots \qquad \text{[VIII, 188]}$$

В самом деле, можно легко убедиться, что для очень больших T первое приближение может быть получено при помощи постоянного значения $c(\varepsilon)$, что было бы невозможно с другими функциями X или χ.

Разложим в ряд правую часть [179]:

$$D(\varepsilon) = D_0 + D_1\varepsilon + \frac{1}{2}\, D_2\varepsilon^2 + \ldots + \frac{1}{n!}\, D_n\varepsilon^n + \ldots \qquad \text{[VIII, 189]}$$

---

[1] Полюс $v_1 = 0$ может обусловливать аномалию для очень медленных электронов. Но таковые, вероятно, не имеют заметного значения для электропроводности.

Пользуясь формулами [178] и разложением квадратного корня, который представляет собою v_1, мы получаем:

$$D_0 = \frac{v'}{(kT)^2}\cdot\frac{hMmW^4}{VC^2}\left(eE-\frac{\partial E'}{\partial x}\right),$$

$$D_1 = \frac{v'}{(kT)^2E'}\cdot\frac{hMmW^4}{VC^2}\left[\frac{1}{2}\left(eE-\frac{\partial E'}{\partial x}\right)-\frac{E'}{T}\frac{\partial T}{\partial x}\right]$$

. . . . . .

$$D_n = \frac{v'}{E'^2}\left(\frac{kT}{E'}\right)^{n-2}\frac{hMmW^4}{VC^2}\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}-1\right)\ldots\left(\frac{1}{2}-n+1\right)\times$$
$$\times\left(eE-\frac{\partial E'}{\partial x}-\frac{n}{\frac{1}{2}-n+1}\frac{E'}{T}\frac{\partial T}{\partial x}\right).$$

Таким же образом разложим и функции A и B.

$$\left.\begin{aligned} A &= \frac{kT}{2E'}\left[1-\frac{\varepsilon kT}{E'}+\left(\frac{\varepsilon kT}{E'}\right)^2\ldots(-1)^n\left(\frac{\varepsilon kT}{E'}\right)^n\ldots\right] \\ B &= 2^{-1/2}\gamma^{-3/2}\left(\frac{T}{\theta}\right)^2\left[1-\frac{\varepsilon kT}{E'}\ldots(-1)^n\left(\frac{\varepsilon kT}{E'}\right)^n\ldots\right] \end{aligned}\right\} \quad [\text{VIII, 190}]$$

Преобразование постоянного коэфициента в B основывается на соотношениях [175] и [185]:

$$E' = \frac{h^2}{2m}\gamma^{2/3}\left(\frac{3N_i}{8\pi V}\right)^{2/3}, \qquad k\theta = 2^{1/3}\,W\hbar\left(\frac{3N_i}{8\pi V}\right)^{1/3},$$

$$\frac{k^2T^2}{4mW^2E'} = 2^{-1/3}\gamma^{-2/3}\left(\frac{T}{\theta}\right)^2.$$

(N_i—число ионов в объеме V; γ—валентность). Неравенства [187] показывают, что A всегда мало сравнительно с B.

Разложим еще следующие выражения по степеням ξ:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{e^x+1}{e^x+e^{-\xi}} = \frac{1}{1+\frac{e^{-\xi}-1}{e^x+1}} = \frac{1}{1-\xi\frac{1-\frac{\xi}{2}+\frac{\xi^2}{6}+\ldots}{e^x+1}} = \\ &= 1+\xi\frac{1-\frac{\xi}{2}+\frac{\xi^2}{6}+\ldots}{e^x+1}+\frac{\xi^2}{(e^x+1)^2}\left(1-\frac{\xi}{2}+\frac{\xi^2}{6}\right)^2+\ldots = \\ &= 1+\frac{\xi}{e^x+1}-\frac{\xi^2}{2!}\frac{e^x-1}{(e^x+1)^2}+\frac{\xi^3}{6}\frac{(e^{2x}-4e^x+1)}{(e^x+1)^3}+\ldots \end{aligned}\right\} \quad [\text{VIII, 191}]$$

аналогично:

$$e^{\xi}\frac{e^{\varepsilon}+1}{e^{\varepsilon}+e^{\xi}}=\frac{e^{-\varepsilon}+1}{e^{-\varepsilon}+e^{-\xi}}=1+\xi\frac{e^{\varepsilon}}{e^{\varepsilon}+1}+\frac{\xi^2}{2}\frac{e^{2\varepsilon}-e^{\varepsilon}}{(e^{\varepsilon}+1)^2}+$$

$$+\frac{\xi^3}{6}\frac{(e^{3\varepsilon}-4e^{2\varepsilon}+e^{\varepsilon})}{(e^{\varepsilon}+1)^3}+\ldots$$

Выражение, стоящее в скобках в [179], которое содержит не известную функцию $c(\varepsilon)$, может быть представлено следующим образом:

$$\left.\begin{aligned}&c(\varepsilon)-(1+A\xi-B\xi^2)\,c(\varepsilon+\xi)=\\&=-\xi\Big\{c'(\varepsilon)+Ac(\varepsilon)+\xi\left[\frac{1}{2}c''(\varepsilon)+Ac'(\varepsilon)-Bc(\varepsilon)\right]\\&+\xi^2\left[\frac{1}{6}c'''(\varepsilon)+\frac{1}{2}Ac''(\varepsilon)-Bc'(\varepsilon)\right]+\ldots\Big\}\end{aligned}\right\}\quad[\text{VIII, 192}]$$

Внесем все эти выражения в интегралы [179], которые оба нужно теперь взять между пределами 0 и $\frac{\theta}{T}$, потому что мы рассматриваем только случай малых значений ε, следовательно больших скоростей.

Вставив и перегруппировав, получаем:

$$\int_0^{\frac{\theta}{T}}\frac{\xi^4 d\xi}{e^{\xi}-1}\left\{\begin{aligned}&-c''-2Ac'+2Bc+(c'+Ac)\frac{e^{\varepsilon}-1}{e^{\varepsilon}+1}+\\&+\frac{\xi}{2}\left[-c''-2Ac'+2Bc+(c'+Ac)\frac{e^{2\varepsilon}-1}{(e^{\varepsilon}+1)^2}\right]+\\&+\xi^2\left[\begin{aligned}&=\frac{c''''}{12}-\frac{Ac'''}{3}+Bc''\\&+\left(\frac{c'''}{6}+\frac{Ac''}{2}-Bc'\right)\frac{e^{\varepsilon}-1}{e^{\varepsilon}+1}\\&+\left(-\frac{c''}{4}-\frac{Ac'}{2}+\frac{Bc}{2}\right)\left(\frac{e^{\varepsilon}-1}{e^{\varepsilon}+1}\right)^2\\&+\frac{c'+Ac}{6}\frac{e^{3\varepsilon}-5e^{2\varepsilon}+5e^{\varepsilon}-1}{(e^{\varepsilon}+1)^3}\end{aligned}\right]+\cdots\end{aligned}\right\}\quad[\text{VIII, 193}]$$

Этот интеграл, в котором A, B, c, c', c''... суть функции ε, должен быть теперь приравнен ряду [189]. В [193] входят интегралы следующего типа:

$$\left.\begin{aligned} F_n\left(\frac{\theta}{T}\right) &= \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{\xi^n d\xi}{e^\xi - 1} = \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{\xi^{n-1} d\xi}{1 + \frac{\xi}{2} + \frac{\xi^2}{6} + \dots} = \\ &= \int_0^{\frac{\theta}{T}} \xi^{n-1}\left(1 - \frac{\xi}{2} + \frac{\xi^2}{12} \dots\right) d\xi = \\ &= \left(\frac{\theta}{T}\right)^n \left[\frac{1}{n} - \frac{1}{(2n+2)T}\frac{\theta}{T} + \frac{1}{(12n+24)}\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 + \dots\right] \end{aligned}\right\} \quad [VIII, 194]$$

Члены с ξ^3 (или с $\frac{\theta^3}{T^3}$) исчезают.

Интегральное уравнение [179] получает таким образом вид:

$$\left.\begin{aligned} &\left(F_4 + \frac{1}{2} F_5\right)\left[-c'' - 2Ac' + 2Bc + (c' + Ac)\frac{e^\varepsilon - 1}{e^\varepsilon + 1}\right] \\ &+ F_6 \left[\begin{aligned} &-\frac{c'''}{12} - \frac{Ac''}{3} + Bc'' + \\ &+ \left(\frac{c''}{6} + \frac{Ac''}{2} - Bc'\right)\frac{e^\varepsilon - 1}{e^\varepsilon + 1} + \\ &+ \left(-\frac{c''}{4} - \frac{Ac'}{2} + \frac{Bc}{2}\right)\left(\frac{e^\varepsilon - 1}{e^\varepsilon + 1}\right)^2 + \\ &+ \frac{c' + Ac}{6}\frac{(e^\varepsilon - 1)}{(e^\varepsilon + 1)}\frac{(e^{2\varepsilon} - 4e^\varepsilon + 1)}{(e^\varepsilon + 1)^2} = \end{aligned}\right] \\ &= D_0 + D_1\varepsilon + \frac{1}{2} D\varepsilon^2 + \dots \end{aligned}\right\} \quad [VIII, 195]$$

A, B, c, c' и c'' в первом члене суть функции ε, которые мы можем разложить по [188] и [190]:

С другой стороны:

$$F_4 + \frac{1}{2} F_5 = \frac{1}{4}\left(\frac{\theta}{T}\right)^4 \left[1 - \frac{1}{9}\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 + \frac{1}{42}\left(\frac{\theta}{T}\right)^3 - \frac{1}{240}\left(\frac{\theta}{T}\right)^4 + \dots\right];$$

$$F_6 = \left(\frac{\theta}{T}\right)^6 \left[\frac{1}{6} - \frac{1}{14}\frac{\theta}{T} + \frac{1}{96}\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 + \dots\right].$$

Члены правой части [195] очень быстро убывают (ср. [189]), так как $\frac{D_n}{D_0}$ — величина порядка $\left(\frac{kT}{E}\right)^n$ и, следовательно, очень мало. Мы предполагаем, что и члены разложения [188] для $c(\varepsilon)$ соответственно быстро убывают, так что можно пренебречь c_0' и c_0'' в сравнении с c_0. Дальше можно будет видеть имеем ли мы право на такое предположение.

Выберем сначала из [195] члены, не зависящие от ε. Мы получаем:

$$\left(F_4+\frac{1}{2}F_5\right)(-c_0''-2A_0c_0'+2B_0c_0)+$$

$$+F_6\left(-\frac{c_0^{IV}}{12}-A_0\frac{c_0'''}{3}+B_0c_0''\right)=D_0. \qquad \text{[VIII, 196]}$$

Здесь по сравнению с $2B_0c_0$ можно пренебречь c_0'', а также (вследствие малости A_0) и $2A_0c_0'$. С помощью [189] и [190] находим:

$$c_0=2^{4/3}\gamma^{5/3}\frac{v'}{(k\theta)^2kT}\times$$

$$\times\frac{MmW^4h}{VC^2}\left(eE-\frac{\partial E'}{\partial x}\right)\times$$

$$\times\frac{1}{1-\frac{1}{9}\left(\frac{\theta}{T}\right)^2+\frac{1}{42}\left(\frac{\theta}{T}\right)^3+\ldots} \qquad \text{[VIII, 197]}$$

Члены с A_0c_0' и c_0'' отброшены. Ниже мы проверим порядок их величины. Пренебрежение членами с c_0^{IV} и c_0''' безусловно обосновано.

Теперь перейдем к членам линейным относительно ε *.

$$\left(F_4+\frac{1}{2}F_5\right)\left[\begin{array}{l}-c_0'''-2A_0'c_0'-2A_0c_0''+2B_0c_0'+\\ +2B_0'c_0+\frac{1}{2}(c_0'+A_0c_0)\end{array}\right]$$

$$+F_6\left(\begin{array}{l}-\frac{c_0^{V}}{12}-\frac{A_0'c_0'''}{3}-\frac{A_0c_0^{IV}}{3}+B_0'c_0''+\\ +B_0c_0'''+\frac{c_0'''}{12}+\frac{A_0c_0''}{4}-\frac{B_0c_0'}{2}-\frac{c_0'+A_0c_0}{24}=D_1\end{array}\right) \qquad \text{[VIII, 198]}$$

* Напишем выражения, в которых принимаются во внимание члены до ε^3:

Сохраним в первом приближении только члены с c_0 и c_0'. Тогда получается:

$$3B_0c_0\left[\left(F_4+\frac{1}{2}F_5\right)\left(1+\frac{1}{4B_0}+\frac{A_0}{B_0}\frac{kT}{E'}\right)-\frac{1}{4}F_6\left(1+\frac{1}{12B_0}\right)\right]=$$

$$=D_1+2B_0c_0\frac{kT}{E'}\left[\left(F_4+\frac{1}{2}F_5\right)\left(1-\frac{A_0}{4B_0}\frac{E'}{kT}\right)+F_6\frac{A_0}{48B_0}\frac{E'}{kT}\right]\simeq$$

$$\simeq D_1+D_0\frac{kT}{E'}\left[1-\frac{A_0E'}{4B_0kT}\left(1-\frac{1}{12}\frac{F_6}{\left(F_4+\frac{1}{2}F_5\right)}\right)\right]$$

$$\left.\begin{aligned}\frac{A_0}{B_0}\frac{kT}{E'}&=\frac{2^{1/3}\gamma^{2/3}}{2}\left(\frac{k\theta}{E'}\right)^2\simeq 0\\ \frac{A_0}{4B_0}\frac{E'}{kT}&=\frac{1}{8B_0}=\frac{2^{1/3}\gamma^{2/3}}{8}\left(\frac{\theta}{T}\right)^2\\ 1-\frac{1}{12}\frac{F_6}{F_4+\frac{1}{2}F_5}&\simeq 1-\frac{1}{18}\left(\frac{\theta}{T}\right)^2\end{aligned}\right\}\quad[\text{VIII, 199}]$$

Несколько элементарных вычислений при сохранении членов только до $\left(\frac{\theta}{T}\right)^3$, приводят к следующему соотношению:

$$\left.\begin{aligned}c_0'&=2^{4/3}\gamma^{2/3}\frac{v'}{(k\theta)^3E'}\cdot\frac{hMmW^4}{VC^2}\times\\ \times&\left\{\frac{\frac{3}{2}\left(eE-\frac{\partial E'}{\partial x}\right)\left[1-\frac{2^{1/3}\gamma^{2/3}}{12}\left(\frac{\theta}{T}\right)^2\right]-\frac{E'}{T}\frac{\partial T}{\partial x}+\dots}{1+\left[\frac{1}{2}\left(\frac{\gamma}{2}\right)^{2/3}-\frac{5}{18}\right]\left(\frac{\theta}{T}\right)^2+\frac{2}{21}\left(\frac{\theta}{T}\right)^3+\dots}\right\}\end{aligned}\right\}\quad[\text{VIII, 200}]$$

$$\frac{e^x-1}{e^x+1}=\frac{x}{2}-\frac{x^3}{12};\qquad \frac{e^x-1}{e^x+1}\cdot\frac{e^{2x}-4e^x+1}{(e^x+1)^3}=-\frac{x}{4}+\frac{5}{24}x^3;$$

$$B_0'=-B_0\frac{kT}{E'};\qquad B_0''=+2B_0\left(\frac{kT}{E'}\right)^2;$$

$$A_0'=-A_0\frac{kT}{E'};\qquad A_0''=+2A_0\left(\frac{kT}{E'}\right)^2.$$

Мы видим, что c_0'—величина порядка $c_0 \frac{kT}{E'}$,— следовательно, гораздо меньше, чем c_0. Вследствие этого оправдываются допущенные выше пренебрежения.

Чтобы определить c_0'', мы должны собрать в [195] члены с ε^2. На основании полученных выше результатов мы будем считаться с самого начала только с выражениями с c_0, c_0' и c_0'' и пренебрежем всеми производными высшего порядка:

$$\left.\begin{aligned}&\left(F_4+\frac{1}{2}F_5\right)\left[\begin{array}{l}-A_0''c_0'-2A_0'c_0''+B_0''c_0+2B_0'c_0'+\\+B_0c_0''+\frac{1}{2}c_0''+\frac{1}{2}A_0'c_0+\frac{1}{2}A_0c_0'\end{array}\right]\\&+F_8\left[\begin{array}{l}\frac{1}{4}A_0'c_0''-\frac{1}{2}B_0'c_0'+B_0''c_0''-\frac{1}{2}B_0c_0''\\-\frac{1}{16}c_0''-\frac{1}{8}A_0c_0'+\frac{1}{8}B_0c_0-\frac{c_0''}{24}-\\-\frac{A_0'c_0}{24}-\frac{A_0c_0'}{24}=\frac{1}{2}D_2.\end{array}\right]\end{aligned}\right\}\quad\text{[VIII, 201]}$$

Дальнейшее вычисление довольно неудобно: придется заменить c_0 и c_0' их величинами [197] и [200] и D_1 через [188]. Следует иметь в виду приближения [199]. Для дальнейших выводов нам нужен только первый член c_0''. Поэтому мы не будем обращать внимания на поправочные члены со степенями высшими, чем $\left(\frac{\theta}{T}\right)^2$. При этих упрощениях результат будет таков:

$$c_0''=2^{4/3}\gamma^{2/3}\frac{v'}{k\theta(E')^2}\frac{T}{\theta}\cdot\frac{hMmW^4}{VC^2}\times$$

$$\times\left\{\begin{array}{l}\dfrac{\left(eE-\dfrac{\partial E'}{\partial x}\right)\left\{\dfrac{3}{4}-\dfrac{9}{4}\left(\dfrac{\gamma}{2}\right)^{4/3}\left(\dfrac{\theta}{T}\right)^2-\dfrac{1}{12}\left(\dfrac{E'\theta}{kT^2}\right)^2\left[1-\dfrac{3}{7}\dfrac{\theta}{T}+\dfrac{25}{144}\left(\dfrac{\theta}{T}\right)^2\right]\right\}}{1-\left(\dfrac{\theta}{T}\right)^2\left[\dfrac{4}{9}-\left(\dfrac{\gamma}{2}\right)^{2/3}\right]}\\-\dfrac{\dfrac{E'}{T}\dfrac{\partial T}{\partial x}\left[3-\dfrac{3}{2}\left(\dfrac{\gamma}{2}\right)^{2/3}\left(\dfrac{\theta}{T}\right)^2\right]}{1-\left(\dfrac{\theta}{T}\right)^2\left[\dfrac{4}{9}-\left(\dfrac{\gamma}{2}\right)^{2/3}\right]}\end{array}\right\}\quad\text{[VIII, 202]}$$

Из этого следует, что c_0'' есть действительно очень малая величина порядка $c_0\left(\frac{kT}{E'}\right)^2$. Но нужно учитывать поправочные члены в $\left(\frac{E'\theta}{kT^2}\right)^2$, которые достигают порядка величины $c_0\left(\frac{\theta}{T}\right)^2$ и происходят из выражения $F_6B_0c_0$ в предыдущем уравнении. При низких температурах они самые важные во всем выражении [202]. Напротив, при высоких температурах ими можно пренебрегать.

Важно составить себе представление о точности выведенных значений величин c_0, c_0', c_0''. Возьмем c_0' и c_0'' из [200] и [202], внесем эти выражения в [196], где мы пренебрегли членами $\left(F_4+\frac{1}{2}F_5\right)\left(-c_0''-2A_0c_0'\right)+F_6B_0c_0''$ и попробуем определить, какие поправки вызываются в выражении [197] для c_0 этими отброшенными членами. Мы увидим сразу, что эти члены имеют порядок величины $c_0\left(\frac{k\theta}{E'}\right)^2$ и $c_0\left(\frac{\theta}{T}\right)^4$. Мы можем, следовательно, принять, что формула [197] верна с точностью до членов такого порядка. Этой точности совершенно достаточно для наших целей.

114. Электропроводность при высокой температуре

После определения функции $c(\varepsilon)$ мы знаем распределение электронов на основании [168] и [179]:

$$F=F_0+a_1X=F_0+\frac{mv_{1x}}{h}\frac{2\pi}{kT}\frac{c(\varepsilon)}{(e^{\varepsilon}+1)(e^{-\varepsilon}+1)}.$$

Наша функция $c(\varepsilon)$ должна быть медленно изменяющейся. Поправка x, которую надо ввести в нормальное распределение, принимает поэтому заметную величину только вблизи $\varepsilon=0$, так как коэфициент

$$\frac{1}{(e^{\varepsilon}+1)(e^{-\varepsilon}+1)}=\frac{1}{4\left(\cosh yp\ \frac{\varepsilon}{2}\right)^2}$$

обращается в нуль по показательному закону, если ε заметно отличается от нуля.

Число электронов со скоростями v_{1x} (до $v_{1x}+\mathrm{d}v_{1x}$), v_{1y}, v_{1z}, которые находятся в объеме $\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$, равняется:

$$2\left(\frac{m}{h}\right)^3 F\,\mathrm{d}v_{1x}\,\mathrm{d}v_{1y}\,\mathrm{d}v_{1z}\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z,$$

так как F—число электронов в одной фазовой пространственной ячейке. Коэфициент 2 обусловливается спином.

Электрическая плотность тока будет поэтому:

$$\left.\begin{aligned} J_x &= 2e\left(\frac{m}{h}\right)^3 \int\int\int v_{1x} F \mathrm{d}v_{1x}\,\mathrm{d}v_{1y}\,\mathrm{d}v_{1z} = \\ &= 2e\left(\frac{m}{h}\right)^3 \frac{4\pi}{kT} \int\int\int \frac{c}{(\mathrm{e}^{\varepsilon}+1)(\mathrm{e}^{-\varepsilon}+1)}\, v_{1x}^2\,\mathrm{d}v_{1x}\,\mathrm{d}v_{1y}\,\mathrm{d}v_{1z} = \\ &= \frac{4\pi e}{3kT}\left(\frac{m}{h}\right)^4 \int_0^{\infty} \frac{cv^2 2\pi v^2 \mathrm{d}v}{(\mathrm{e}^{\varepsilon}+1)(\mathrm{e}^{-\varepsilon}+1)}. \end{aligned}\right\} \quad [\text{VIII, 203}]$$

Так как $\overline{v_{1x}}^2$ равняется $\frac{1}{3}v^2$, то мы можем перейти от тройного к простому интегралу по v.

Возвратимся к переменной ε [175]:

$$v^4\,\mathrm{d}v = \frac{kT}{m}\left[\frac{2}{m}(E'-\varepsilon kT)\right]^{3/2}\mathrm{d}\varepsilon;$$

отсюда:

$$J_x = \frac{8\pi^2 e}{3h^4}(2mE')^{3/2}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{ce\left(1-\varepsilon\frac{kT}{E'}\right)^{3/2}}{(\mathrm{e}^{\varepsilon}+1)(\mathrm{e}^{-\varepsilon}+1)}\,\mathrm{d}\varepsilon. \qquad [\text{VIII, 204}]$$

Этот интеграл можно взять от $-\infty$ до $+\infty$, так как только область, близкая к $\varepsilon=0$, дает заметную величину его значению.

Выражение для плотности теплового потока получается аналогичным образом:

$$\left.\begin{aligned} C_x &= 2\left(\frac{m}{h}\right)^3 \int\int\int \frac{mv^2}{2}\, v_{1x} F\,\mathrm{d}v_{1x}\,\mathrm{d}v_{1y}\,\mathrm{d}v_{1z} \\ &= \frac{2\pi m^5}{3h^4 kT}\int \frac{cv^4 2\pi v^2 \mathrm{d}v}{(\mathrm{e}^{\varepsilon}+1)(\mathrm{e}^{-\varepsilon}+1)}. \end{aligned}\right\} \quad [\text{VIII, 205}]$$

При определении [205] применены точно такие же преобразования, как и при получении [203].

Если мы и здесь возвратимся от переменной v к ε, то получим:

$$C=\frac{4\pi^2}{3mh^4}(2mE')^{5/2}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{c(\varepsilon)\left(1-\varepsilon\frac{kT}{E'}\right)^{5/2}}{(e^{\varepsilon}+1)(e^{-\varepsilon}+1)}\,d\varepsilon. \qquad \text{[VIII, 206]}$$

В обеих формулах, [204] и [206], мы можем заменить $c(\varepsilon)$ выражением [188] и разложить числитель по степеням ε:

$$\left.\begin{aligned} c\left(1-\frac{\varepsilon kT}{E'}\right)^{3/2} &= c_0+\left(c_0'+c_0\frac{3kT}{2E'}\right)\varepsilon+\\ &+\left[\frac{c_0''}{2}+c_0'\frac{3kT}{2E'}+c_0\frac{3}{8}\left(\frac{kT}{E'}\right)^2\right]\varepsilon^2+\ldots\\ c\left(1-\frac{\varepsilon kT}{E'}\right)^{5/2} &= c_0+\left(c_0'+c_0\frac{5kT}{2E'}\right)\varepsilon+\\ &+\left[\frac{c_0''}{2}+c_0'\frac{5kT}{2E'}+c_0\frac{15}{8}\left(\frac{kT}{E'}\right)^2\right]\varepsilon^2+\ldots \end{aligned}\right\} \qquad \text{[VIII, 207]}$$

В интегралах [205] и [206] должны быть теперь вычислены еще следующие выражения:

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{d\varepsilon}{(e^{\varepsilon}+1)(e^{-\varepsilon}+1)}=\left|\frac{-1}{e^{\varepsilon}+1}\right|_{-\infty}^{+\infty}=1;$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\varepsilon\,d\varepsilon}{(e^{\varepsilon}+1)(e^{-\varepsilon}+1)}=0.$$

и

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{(e^{\varepsilon}+1)(e^{-\varepsilon}+1)}=2\int_0^{\infty}\frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{(e^{\varepsilon}+1)(e^{-\varepsilon}+1)}=$$

$$=\left|\frac{-2\varepsilon^2}{e^{\varepsilon}+1}\right|_0^{\infty}+4\int_0^{\infty}\frac{\varepsilon\,d\varepsilon}{e^{\varepsilon}+1}=4\,\frac{\pi^2}{12}=\frac{\pi^2}{3}.$$

Последний из вычисленных интегралов появляется уже в теории Зоммерфельда.

$$J = \frac{8\pi^2 e}{3h^4}(2mE')^{3/2}\left[c_0 + \frac{\pi^2}{6}\left(c_0'' + 3c_0'\frac{kT}{E'} + \right.\right.$$
$$\left.\left. + \frac{3}{4}c_0\frac{k^2T^2}{E'^2}\right) + \dots\right]$$
$$C = \frac{8\pi^2}{3h^4}E'(2mE')^{3/2}\left[c_0 + \frac{\pi^2}{6}(c_0'' + 5c_0'\frac{kT}{E'} + \right.$$
$$\left. + \frac{15}{4}c_0\frac{k^2T^2}{E'^2}\right) + \dots\right] \qquad \text{[VIII, 208]}$$

Чем мы пренебрегли, прервав разложение в ряд на ε^2? Члены с ε^3 дали бы при интеграции нуль; члены с ε^4 вызвали бы поправку порядка $c_0\left(\frac{kT}{E'}\right)^4$. Но наш главный коэфициент c_0 был вычислен только до членов такого порядка. Таким образом, вполне последовательно, что мы ограничились членами с ε^2.

Для коэфициентов c_0, c_0' и c_0'' у нас есть выражения [197], [200] и [202]:

$$c_0 = P\left(eE - \frac{\partial E'}{\partial x}\right)\left[1 - \frac{1}{9}\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 + \frac{1}{42}\left(\frac{\theta}{T}\right)^8 + \dots\right]$$

$$c_0' = P\frac{kT}{E'}\left(eE - \frac{\partial E'}{\partial x}\right)\left[\frac{3}{2} - \left(\frac{\theta}{T}\right)^2\left(\frac{\gamma^{2/3}}{2^{2/3}} - \frac{5}{18}\right) - \frac{2}{21}\left(\frac{\theta}{T}\right)^3 + \dots\right] -$$
$$- Pk\frac{\partial T}{\partial x}\left[1 + \left(\frac{\theta}{T}\right)^2\left(\frac{5}{18} - \frac{1}{2}\frac{\gamma^{2/3}}{2^{2/3}}\right) + \dots\right]$$

$$c_0'' = P\left(\frac{kT}{E'}\right)^2\left(eE - \frac{\partial E'}{\partial x}\right)\left[\frac{3}{4} - \left(\frac{\theta}{T}\right)^2\left(3\frac{\gamma^{2/3}}{2^{2/3}} - \frac{1}{3}\right) + \dots\right] -$$
$$- \frac{P}{12}\left(\frac{\theta}{T}\right)^2\left(1 - \frac{3}{7}\frac{\theta}{T} + \dots\right) - P\frac{k^2T}{E'}\frac{\partial T}{\partial x} \times$$
$$\times\left[3 + \left(\frac{\theta}{T}\right)^2\left(\frac{4}{3} - \frac{9}{2}\left(\frac{\gamma}{2}\right)^{2/3} \dots\right]\right.$$

где

$$F = \frac{2^{1/2}\gamma^{1/2}v'}{(k\theta)^2 kT} \cdot \frac{Mm\,W^4 h}{VC^2}.$$

Мы получаем, таким образом, для J_x и C_x формулы:

$$J_x = \frac{16\pi^2 eM\,W^4}{3h^3 VC^2}(4\gamma)^{3/2}\frac{(2mE')^2}{(k\theta)^2 kT}\left\{\left(eE - \frac{\partial E'}{\partial x}\right)\left[1 - \frac{1}{9}\left(\frac{\pi^2}{8} - 1\right)\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 + \right.\right.$$

$$+ \frac{1}{42}\left(\frac{\pi^2}{4} - 1\right)\left(\frac{\theta}{T}\right)^3 + \cdots\Big] + \left(\frac{\pi kT}{E'}\right)^2\left[1 + \left(\frac{\theta}{T}\right)^2\left(\frac{5}{24} - \frac{\gamma^{1/2}}{2^{1/2}}\right)\right] -$$

$$\left.\left. - \frac{\pi^2 k^2 T}{E'}\frac{\partial T}{\partial x}\left[1 + \left(\frac{\theta}{T}\right)^2\left(\frac{13}{36} - \frac{\gamma^{1/2}}{2^{1/2}}\right) + \cdots\right]\right\},$$

$$C_x = \frac{16\pi^2 E' M\,W^4}{3h^3 VC^2}(4\gamma)^{3/2}\frac{(2mE')^2}{(k\theta)^2 kT}\left\{\left(eE - \frac{\partial E'}{\partial x}\right)\times\right.$$

$$\times\left[1 - \frac{1}{9}\left(\frac{\pi^2}{8} - 1\right)\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 + \frac{1}{42}\left(\frac{\pi^2}{4} - 1\right)\left(\frac{\theta}{T}\right)^3 + \cdots\right] +$$

$$+ \left(\frac{\pi kT}{E'}\right)^2\left[2 + \left(\frac{\theta}{T}\right)^2\left(\frac{17}{36} - \frac{4}{3}\frac{\gamma^{1/2}}{2^{1/2}}\right)\right] -$$

$$\left. - \frac{\pi^2 k^2 T}{E'}\frac{\partial T}{\partial x}\left[\frac{4}{3} + \left(\frac{\theta}{T}\right)^2\left(\frac{49}{108} - \frac{7}{6}\frac{\gamma^{1/2}}{2^{1/2}}\right)\right]\right\}. \qquad [VIII, 209]$$

Отсюда можно получить электропроводность σ, если предположить металл однородным и изотермичным, так что

$$\frac{\partial E'}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial x} = 0.$$

Мы получаем тогда из [209]:

$$\sigma = \frac{J}{E} = \frac{16\pi^2 e^2 M\gamma^2 k\theta}{3h^3 VC^2}\left(\frac{\theta}{T}\right)\left[1 - \frac{1}{9}\left(\frac{\pi^2}{8} - 1\right)\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{42}\left(\frac{\pi^2}{4} - 1\right)\left(\frac{\theta}{T}\right)^3 + \cdots + \left(\frac{\pi kT}{E'}\right)^2\left(\cdots\right)\right], \qquad [VIII, 210]$$

так как на основании (185):

$$2mE'=m^2v'^2 \quad \text{и} \quad mv'W=\left(\frac{\gamma}{2}\right)^{1/3}k\vartheta.$$

С другой стороны, можно написать:

$$C_x=\frac{E'}{e}J_x\left[1+\left(\frac{\pi kT}{E'}\right)^2+\ldots\right]-\varkappa\frac{\partial T}{\partial x}.$$

В этой формуле появляется коэфициент теплопроводности:

$$\varkappa=\frac{16\pi^2M\gamma^2(k\vartheta)^2}{3h^3VC^3}\cdot\frac{\pi^2k}{3}\times$$

$$\times\left\{1+\left(\frac{\vartheta}{T}\right)^2\times\left[\frac{10}{36}-\frac{1}{2}\left(\frac{\gamma}{2}\right)^{2/3}\right]-3\left(\frac{\pi kT}{E'}\right)^2\ldots\right\}, \quad \text{[VIII, 211]}$$

$$\left[\text{пренебрегая членами с } \left(\frac{k\vartheta}{E'}\right)^2\right].$$

Чтобы судить о значении этих результатов, сравним их с формулами простой зоммерфельдовской теории. Мы исходим, следовательно, из формул [VII, 44] и [VII, 44'], Предположим в них длину свободного пути l постоянной, т. е. примем:

$$\frac{\partial l}{\partial a}=0, \quad V_0=al, \quad V_1=\frac{a^2l}{2}\left(1+\frac{\pi^2}{3a^2}\right),$$

$$V_2=\frac{a^3l}{6}\left(1+\frac{\pi^2}{a^2}\right), \quad \Lambda=1.$$

Это дает:

$$\left.\begin{aligned} J_x&=\frac{16\pi em}{3h^3}alkT\left[eE-\left(a+\frac{\pi^2}{3a}\right)k\frac{\partial T}{\partial x}-kT\frac{\partial a}{\partial x}\right]\\ C_x&=\frac{16\pi m}{3h^3}l(akT)^2\left(1+\frac{\pi^2}{3a^2}\right)\times\\ &\quad\times\left[eE-\left(a+\frac{2\pi^2}{3a}\right)k\frac{\partial T}{\partial x}-kT\frac{\partial a}{\partial x}\right]. \end{aligned}\right\} \quad \text{[VIII, 212]}$$

Принимая во внимание соотношение:

$$a=\frac{E'}{kT}$$

получаем из последних уравнений:

$$C_x = \frac{E'}{e} J_x \left(1 + \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T^2}{E'^2} \right) - \varkappa \frac{\partial T}{\partial x},$$

где:

$$\varkappa_{\text{Зоммерфельда}} = \frac{16\pi^3 m l}{9h^3} k^2 T E' \left(1 + \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T^2}{E'^2} \right). \qquad \text{[VIII, 213]}$$

Наши формулы [209] и [211] имеют большое сходство с [212] и [213] в том предельном случае, когда можно пренебречь членами с $\left(\frac{\theta}{T}\right)^2$. Сравнение наших формул для плотности тока J и коэфициента теплопроводности $\varkappa$ с зоммерфельдовскими дает для средней длины свободного пути величину:

$$l = \frac{M W^2 \pi}{V C^2 k T} 2^{5/2} \gamma^{1/2}. \qquad \text{[VIII, 214]}$$

Величины l, которые получаются таким образом из электрической и тепловой проводимости, совпадают, пока пренебрегают членами с $\left(\frac{kT}{E'}\right)^2$ или $\left(\frac{\theta}{T}\right)^2$. В этом предельном случае новая теория приводит, следовательно, к закону Видемана-Франца с тем же значением фактора пропорциональности, как и теория Зоммерфельда:

$$\frac{\varkappa}{\sigma T} \simeq \frac{k^2}{e^2} \frac{\pi^2}{3}. \qquad \text{[VIII, 215]}$$

Но если принять во внимание также и поправочные члены, то совпадение прекращается.

В самом деле, формула для плотности тока J_x по Зоммерфельду такова:

$$J_x = \frac{\sigma}{\varepsilon} \left(eE - \frac{\partial E'}{\partial x} - \frac{\pi^2 k^2 T}{3E'} \frac{\partial T}{\partial x} \right). \qquad \text{[VIII, 216]}$$

Члены с $\frac{\partial T}{\partial x}$ отличаются, стало быть, от входящих в [209]. Основанные на этих членах [так же, как и на членах с $\left(\frac{\theta}{T}\right)^2$ и $\left(\frac{kT}{E'}\right)^2$ в выражении $\varkappa$] термоэлектрические эффекты должны следовательно по новой теории быть другими, чем по первоначальной. Мы не думаем, что это различие основывается только на тех пренебрежениях, которые были допущены по ходу вышеприведенных выводов. Скорее кажется, что теория Блоха действительно отличается в этих вопросах от теории Зоммерфельда.

Мы находим по теории Блоха для обыкновенных температур обратную пропорциональность проводимости абсолютной температуре. Но при более широких пределах температуры—соотношение более сложное. Если принять во внимание также члены с $\frac{\theta}{T}$ и $\frac{kT}{E'}$, то получается:

$$\sigma = \frac{K}{T}\left[1 - \frac{1}{9}\left(\frac{\pi^2}{8} - 1\right)\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 + \frac{1}{42}\left(\frac{\pi^2}{4} - 1\right)\left(\frac{\theta}{T}\right)^3 + \cdots \right.$$
$$\left. \cdots + \pi^3\left(\frac{kT}{E'}\right)^2 + \cdots \right]. \qquad \text{[VIII, 217]}$$

Здесь K есть характеристический коэфициент, не зависящий от температуры. Требуемые теорией отклонения от закона Видемана-Франца можно видеть из следующей формулы:

$$\frac{\varkappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k}{e}\right)^2\left\{1 - \left(\frac{\theta}{T}\right)^2\left[\frac{1}{2}\left(\frac{\gamma}{2}\right)^{1/2} - \frac{1}{6} - \frac{\pi^2}{72}\right] - \right.$$
$$\left. - 4\left(\frac{\pi k T}{E'}\right)^2 + \cdots\right\}. \qquad \text{[VIII, 218]}$$

Интересно видеть, каким образом более точная теория при обыкновенной температуре настолько упрощается, что она практически совпадает с теорией Зоммерфельда. Уже выше (§ 105) было замечено, что обмен квантов энергии $h\nu$ между решеткой и электронами влечет за собой для последних только очень малые процентные изменения энергии. Столкновения протекают, следовательно, почти упруго. Только при низких температурах квант $h\nu$ может иметь большее значение, так как тогда он представляет собою такую долю заключенной в металле тепловой энергии, которой нельзя пренебрегать.

Другим существенным пунктом в наших выводах было введение закона рассеяния, который должен был находиться в согласии со статистикой Ферми. Это было основное содержание § 108 и 109. Легко видеть, что при обычных температурах наши формулы сводятся к выведенным Зоммерфельдом. Во всех формулах от [158] до [166] мы полагаем число электронов, которые вследствие рассеяния попадают в единицу времени из ячейки a_1 в ячейку a_2, пропорциональным:

$$F_1(1 - F_2),$$

тогда как число электронов, которые попали в ячейку a_1 после столкновения, было определено выражением:

$$F_2(1 - F_1)\, e^{\frac{h\nu}{kT}}.$$

Во все формулы входила разность обоих этих выражений. Но при обыкновенных температурах $\frac{\theta}{T}$ мало, поэтому $\frac{h\nu}{kT}$ тоже мало, и $k\theta = h\nu_D$, где ν_D — дебаевское максимальное значение ν.

Вышеприведенная показательная функция при таких условиях почти равна единице и разность обеих вероятностей перехода составляет приблизительно:

$$F_1(1-F_2)-F_2(1-F_1)\,e^{\frac{h\nu}{kT}} \simeq F_1-F_2.$$

Это последнее выражение есть как-раз то, которым пользовался Зоммерфельд. Зоммерфельд полагал число электронов, переведенных из a_1 в a_2, пропорциональным числу F_1 электронов в a_1, а число переведенных из a_2 в a_1 пропорциональным F_2 (ср. [VII, 30']).

В седьмой главе мы подчеркнули, что теория Зоммерфельда основывается по существу на представлении, что столкновения электронов с атомами упруги, причем электроны рассеиваются совершенно без потери энергии. При высоких температурах изменения энергии на $\pm h\nu$, действительно испытываемые электронами по новой теории, относительно настолько малы, что ими в первом приближении можно пренебречь. Такова причина того, что в этом случае мы приходим к формулам, которые очень походят на формулы зоммерфельдовской теории.

115. Низкие температуры; интегрирование последовательными приближениями

Мы предполагаем опять, что играют роль только самые быстрые электроны.[1]

Решения, которые мы в дальнейшем будем получать, должны относиться к поведению электронов, скорость которых v_1 приближается к предельной скорости v'. При этих условиях в уравнениях [176] и [179] надо воспользоваться в качестве пределов интегрирования величинами $\pm\frac{\theta}{T}$. „Высокие" температуры характеризуются тем, что колебания твердого тела возбуждены полностью, так что на каждую степень свободы падает энергия около kT кал. Дробь $\frac{\xi}{e^{\xi}-1}$, которая входит в наши интегралы, соответствует выражению:

$$\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1} \simeq kT.$$

[1] Аномалия, которая связана с появлением обоих полюсов P и Q в области медленных электронов (§ 111) заслуживала бы подробного исследования.

Пределы интегрирования в этом случае очень узки.

В противоположность этому при „низких" температурах ($T \ll \theta$) возбуждены только немногие кванты колебаний. Осцилляторы с высокими частотами не содержат практически вообще никакой энергии. Предел $\frac{\theta}{T}$ велик, и дробь $\frac{\xi}{e^{\xi}-1}$ исчезает по показательному закону еще задолго до того, как достигнут этот предел.

В этом случае нужно прежде всего исследовать порядок величины выражения $1 \pm A\xi - B\xi^2$, которое входит в [177] и [179]. Переменная ξ изменяется между 0 и $\frac{\theta}{T}$, и мы находим (ср. фиг. 45, § 112), что выражение

$$1 \pm A\xi - B\xi^2$$

изменяется от значения

$$1 + \frac{mW^2}{4E_1} \simeq 1$$

до значения:

$$\left.\begin{aligned} 1 \pm A\frac{\theta}{T} - B\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 &= 1 \pm \frac{h\nu_D}{2E_1} - \frac{(h\nu_D)^2}{4mW^2E_1} = \\ &= 1 \pm \left(\frac{2}{\gamma}\right)^{1/3} \frac{Wv'}{v_1^2} - \left(\frac{2}{\gamma}\right)^{2/3} \frac{v'^2}{2v_1^2} \end{aligned}\right\} \quad [\text{VIII, 219}]$$

(Сокращения в [219] те же, что и в [185]).

Для электронов, у которых v_1 лежит близко к v', минимальное значение $1 \pm A\xi - B\xi^2$ равняется приблизительно:

$$1 - \frac{1}{2}\left(\frac{2}{\gamma}\right)^{1/3} \simeq 0{,}2$$

(при $\gamma = 1$, т. е. для одновалентных металлов).

Среднее значение исследуемого выражения для всей рассматриваемой области равняется около 0,8.

При низких температурах, как мы видели, интегрируемая функция обращается в нуль еще задолго до достижения предела $\frac{\theta}{T}$. При таких условиях выражение $1 \pm A\xi - B\xi^2$ никогда не может сильно отличаться от единицы.

Что означает это выражение? Оно представляет отношение $\frac{v_{2x}}{v_{1x}}$ — слагающих по оси x скоростей электронов до и после столкновения. Если это отношение точно равно единице, то величина движения вдоль оси Ox остается неизменной. Это озна-

чает бесконечно большую электрическую проводимость. Никакое столкновение не в состоянии затормозить электроны, получившие ускорение в электрическом поле.

Этот пункт требует особого внимания. Мы воспользуемся этим рассуждением, чтобы обосновать применение к решению нашего интегрального уравнения метода последовательных приближений[1].

Напишем уравнение [176] еще раз, перенеся члены с A и B правую часть:

$$\left.\begin{aligned}\int_0^{\frac{\vartheta}{T}} \frac{\xi^2 d\xi}{e^{\xi}-1}\left[\frac{\chi(\varepsilon)}{e^{\varepsilon}+e^{-\xi}}+\frac{\chi(\varepsilon)}{e^{\varepsilon-\xi}+1}-\frac{\chi(\varepsilon+\xi)+e^{\xi}\chi(\varepsilon-\xi)}{e^{\varepsilon}+1}\right]\\ =-\frac{hMm\,W^4}{VC^2(kT)^3}\frac{e^{\varepsilon}}{(e^{\varepsilon}-1)^2}v_1\left(eE+kT\frac{\partial\varepsilon}{\partial x}\right)\\ +\frac{1}{e^{\varepsilon}+1}\int_0^{\frac{\vartheta}{T}}\frac{\xi^2 d\xi}{e^{\xi}-1}\left[\begin{aligned}&(A\xi-B\xi^2)\chi(\varepsilon+\xi)\ldots\\ &-(A\xi+B\xi^2)e^{\xi}\chi(\varepsilon-\xi)\end{aligned}\right]\end{aligned}\right\}\quad[\text{VIII, 220}]$$

Мы рассмотрим сначала однородное уравнение; будем считать, следовательно, что правая часть равна нулю.

В таком случае справедливо решение:

$$\chi_1(\varepsilon)=\frac{K}{e^{-\varepsilon}-1};\quad c_1(\varepsilon)=K \qquad [\text{VIII, 221}]$$

с постоянным значением K. Мы будем исходить из этого решения, как из первого приближения, и будем искать подходящего дополнения функции χ.

При этом большое значение имеют следующие соображения.

Проинтегрируем левую часть [220] по всем электронам с заданной скоростью v_x (при любых значениях v_y и v_z). В отношении энергии интегрирование при этом должно быть произведено от $\frac{1}{2}mv_x^2$ до ∞. Интегрируем поэтому ε от $\frac{1}{kT}\left(-E'+\frac{1}{2}mv_x^2\right)$ в обоих первых и от $\frac{1}{kT}\left(-E'+\frac{1}{2}mv_x^2\right)\mp\xi$ в обоих последних членах интегрального выражения. Результат должен равняться нулю независимо от вида функции $\chi(\varepsilon)$. Это значит, что

[1] *Bloch F.*, Z. Physik, 59, 208 (1929). В своей первой работе Блох не проследил точно этих аномалий и пришел к выражению электрического сопротивления, которое при низких температурах было пропорционально T^3. Во французском издании настоящей книги я повторил эту ошибку.

столкновения, которые не изменяют v_x, должны оставлять неизменным полное число электронов со скоростью v_x. В самом деле интеграцией по ε находим:

$$\int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{\xi^2 d\xi}{e^\xi - 1} \left[\int_{\frac{-E' + \frac{1}{2} m v_x^2}{kT}}^{\infty} \chi(\varepsilon)\, d\varepsilon \left(\frac{1}{e^\varepsilon + e^{-\xi}} + \frac{1}{e^{\varepsilon - \xi} + 1} - \frac{1}{e^{\varepsilon - \xi} + 1} - \frac{e^\xi}{e^{\varepsilon + \xi} + 1} \right) \right] = 0$$

(изменением переменных в двух последних членах мы достигли приведения всех интегрирований к одинаковым пределам).

Нижний предел интегрирования отрицателен, и его абсолютная величина велика, тогда как ξ никогда не может стать очень большим. Поэтому мы можем утверждать, что правая часть [220], проинтегрированная по ε от $\frac{\left(-E' + \frac{1}{2} m v_x^2\right)}{kT}$ до ∞, должна дать нуль. Отсюда следует условие:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{hMmW^4}{VC^2(kT)^3} \int_{\frac{-E' + \frac{1}{2} m v_x^2}{kT}}^{\infty} \frac{e^\varepsilon\, d\varepsilon}{(e^\varepsilon + 1)^2} v_1 \left(eE + kT \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \right) + \\ &+ \int_{\frac{-E' + \frac{1}{2} m v_x^2}{kT}}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{e^\varepsilon + 1} \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{\xi^2 d\xi}{e^\xi - 1} \left[(A\xi - B\xi^2)\, \chi(\varepsilon + \xi) - \right. \\ &\left. - (A\xi + B\xi^2) e^\xi \chi(\varepsilon - \xi) \right] = 0. \end{aligned}\right\} \quad \text{[VIII, 222]}$$

Применим теперь следующий способ: мы постараемся определить χ как сумму:

$$\chi(\varepsilon) = \chi_1(\varepsilon) + \chi_2(\varepsilon) + \chi_3(\varepsilon) + \ldots \qquad \text{[VIII, 223]}$$

Здесь $\chi_1(\varepsilon)$ есть функция [221] с произвольной вначале постоянной K. Но величина K определяется из [222], если вставить в него во втором интеграле χ_1 вместо χ. Определив таким образом χ_1, мы можем определить χ_2 из [220], введя χ_1 в правую часть. Определенная таким образом функция χ_2 будет конечна. Неоднородное интегральное уравнение имеет, как известно, только тогда конечное решение, когда правая часть его ортогональна по отношению к решению соответственного однородного уравнения (в предположении, что такое решение

существует). Это правило, применяемое в первую очередь для уравнений формы Фредгольма, может быть распространено, с известными оговорками, также на уравнение Вольтерра в той форме, в какой оно встречается в нашем случае. Наше однородное уравнение имеет решение, и соотношение [222] представляет собою не что иное, как требуемое условие ортогональности.

Функция χ_2 будет содержать новую постоянную, которая может быть выбрана свободно. Определим ее из требования выполнения условия [222]. Другими словами положим:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{e^{\varepsilon}+1} \int_{0}^{\theta} \frac{\xi^2 d\xi}{e^{\xi}-1} [(A\xi - B\xi^3)\chi_2(\varepsilon+\xi) - (A\xi + B\xi^3) e^{\xi} \chi_2(\varepsilon-\xi)] = 0. \qquad \text{[VIII, 224]}$$

Подобным же образом можно в случае необходимости определить также и дальнейшие поправочные функции χ_3, $\chi_4 \ldots$

Мы должны, следовательно, сначала постараться удовлетворить соотношение [222] при помощи χ_1 (выражение из [221]). При этом нужно рассматривать A и B как функции ε, медленно изменяющиеся в области $\varepsilon=0$, которые во всяком случае обращаются в бесконечность при $\varepsilon=-\frac{E'}{kT}$. Пренебрегаем этим последним осложнением и поступаем следующим образом. Вычислим интеграл:

$$\int_{-\frac{E'}{kT}}^{\infty} F(\varepsilon) \frac{d\varepsilon}{(e^{\varepsilon}+1)(e^{-\varepsilon+\xi}+1)}$$

между нижним пределом, имеющим большую абсолютную величину, и верхним пределом ∞. Дробь обращается в нуль экспоненциально, когда ε значительно удаляется от величины $+\frac{\xi}{2}$. Для этого значения ε получается очень острый максимум. Если F есть медленно изменяющаяся функция, то мы можем положить:

$$\int \frac{F(\varepsilon)\, d\varepsilon}{(e^{\varepsilon}+1)(e^{-\varepsilon+\xi}+1)} = \frac{1}{e^{\xi}-1} \times \times \left[\int_0^{\xi} F d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} \left(F'(\xi) - F'(0) \right) + \ldots \right] \qquad \text{[VIII, 225]}$$

Несколько элементарных вычислений[1] вновь приводят этот интеграл к известному виду. Из [222] получаем:

$$F(\varepsilon)=A+B\xi=\frac{kT}{E'+\varepsilon kT}\left(\frac{1}{2}+\frac{kT\xi}{4mW^2}\right),$$

$$\int_0^{\xi} F\,d\varepsilon=\left(\frac{1}{2}+\frac{kT\xi}{4mW^2}\right)\log\frac{E'+\xi kT}{E'},$$

пользуясь для A и B величинами, вычисленными в [177].

Мы получаем таким образом:

$$\left.\begin{aligned}\int\frac{(A+B\xi)\,d\varepsilon}{(e^{\varepsilon}+1)(e^{-\varepsilon+\xi}+1)}&=\frac{\left(\frac{1}{2}+\xi\frac{kT}{4mW^2}\right)}{e^{\xi}-1}\left\{\log\left(1+\xi\frac{kT}{E'}\right)+\right.\\&\left.+\frac{\pi^2k^2T^2}{6}\left(\frac{1}{E'^2}-\frac{1}{(E'+\xi kT)^2}\right)+\cdots\right\}=\\&=\frac{kT}{E'}\frac{\xi}{e^{\xi}-1}\left(\frac{1}{2}+\xi\frac{kT}{4mW^2}\right)\left\{1+\frac{2\pi^2}{6}\left(\frac{kT}{E'}\right)^2-\right.\\&\left.-\xi\frac{kT}{E'}\left[\frac{1}{2}-\frac{3\pi^2}{6}\left(\frac{kT}{E'}\right)^2\right]+\xi^2\left(\frac{kT}{E'}\right)^2\left[\frac{1}{3}+\frac{4\pi^2}{6}\left(\frac{kT}{E'}\right)^2\right]=\right.\\&\left.+\xi^3\left(\frac{kT}{E'}\right)^3\left[\frac{1}{4}-\frac{5\pi^2}{6}\left(\frac{kT}{E'}\right)^2\right]+\cdots\right\}\end{aligned}\right\}\text{[VIII, 225']}$$

Разложение в [225"] произведено по степеням всегда малой величины $\left(\xi\frac{kT}{E'}\right)$.

Соотношение [222] принимает, в конце концов, вид:

$$\frac{hmM\,W^4}{VC^2(kT)^3}\int\frac{e^{\varepsilon}\,d\varepsilon}{(e^{\varepsilon}+1)^2}v_1\left(eE+kT\frac{\partial\varepsilon}{\partial x}\right)=$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{F(\varepsilon)\,e^{\varepsilon}\,d\varepsilon}{(e^{\varepsilon}+1)(e^{\varepsilon}+e^{\xi})}=\frac{1}{e^{\xi}-1}\int_{-\infty}^{+\infty}F(\varepsilon)\,e^{\varepsilon}\,d\varepsilon\left[\frac{1}{e^{\varepsilon}+1}-\frac{1}{e^{\varepsilon}+e^{\xi}}\right]=$$

$$=\frac{1}{e^{\xi}-1}\int_{-\infty}^{+\infty}\left[\frac{F(\varepsilon)\,e^{\varepsilon}\,d\varepsilon}{e^{\varepsilon}+1}-\frac{F(\varepsilon)e^{\varepsilon-\xi}d\varepsilon}{e^{\varepsilon-\xi}+1}\right]=\frac{1}{e^{\xi}-1}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{e^{\varepsilon}\,d\varepsilon}{e^{\varepsilon}+1}[F(\varepsilon)-F(\varepsilon+\xi)]=$$

$$=\frac{-1}{e^{\xi}-1}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{d\varepsilon}{e^{-\varepsilon}+1}\frac{\partial\Phi}{\partial\varepsilon}=\frac{1}{e^{\xi}-1}\left[\Phi(0)+\frac{\pi^2}{6}\frac{\partial\Phi_0}{\partial\varepsilon}+\cdots\right],$$

где $\Phi(\varepsilon)=\int_{\varepsilon}^{\varepsilon+\xi}F(\eta)d\eta$. Последний интеграл принадлежит к общему типу, вычисленному Зоммерфельдом (см. приложение II, § 10, уравнение [II' 41]). Для приведения к этому виду достаточно заменить ε через $-\varepsilon$ (отчего меняется только знак интеграла).

$$=K\int_0^{\frac{\theta}{T}}\frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi-1}\left[e^\xi\int\frac{(A+B\xi)\,d\varepsilon}{(e^\varepsilon+1)(e^{-\varepsilon+\xi}+1)}-\int\frac{(A-B\xi)\,d\varepsilon}{(e^\varepsilon+1)(e^{-\varepsilon-\xi}+1)}\right]=$$

$$=K\frac{kT}{E'}\int_0^{\frac{\theta}{T}}\frac{\xi^5 d\xi}{(e^\xi-1)(1-e^{-\xi})}\left\{\frac{kT}{2mW^2}\left[1+\frac{\pi^2}{3}\left(\frac{kT}{E'}\right)^2\right]-\right.$$

$$-\frac{kT}{E'}\left[\frac{1}{2}+\frac{\pi^2}{2}\left(\frac{kT}{E'}\right)^2\right]+\frac{\xi^2}{2}\left(\frac{kT}{E'}\right)^2\left(\frac{kT}{2mW^2}\left(\frac{1}{3}+\frac{2\pi^2}{3}\frac{k^2T^2}{E'^2}\right)-\right.$$

$$\left.\left.-\frac{kT}{E'}\left(\frac{1}{4}+\frac{5\pi^2}{6}\frac{k^2T^2}{E'^2}\right)\right]\right\}.$$

При разложении в ряд правой части мы сохраняем члены до $\left(\frac{kT}{E'}\right)^2$ и пренебрегаем высшими степенями, а также очень малой величиной $\frac{2mW^2}{E'}$

$$\left.\begin{aligned}&\frac{hMmW^4v'}{VC^2(kT)^3}\left[\left(eE-\frac{\partial E'}{\partial x}\right)\left(1-\frac{\pi^2}{12}\frac{k^2T^2}{E'^2}\right)-\frac{\pi^2}{3}\frac{k^2T}{E'}\frac{\partial T}{\partial x}\right]=\\&=K\frac{k^2T^2}{2mW^2E'}\int_0^{\frac{\theta}{T}}\frac{\xi^5 d\xi}{(e^\xi-1)(1-e^{-\xi})}\times\\&\times\left[1+\frac{\pi^2}{3}\left(\frac{kT}{E'}\right)^2+\frac{\xi^2}{3}\left(\frac{kT}{E'}\right)^2+\dots\right].\end{aligned}\right\}\text{[VIII, 226]}$$

В левой части мы произвели интегрирование путем разложения:

$$\left.\begin{aligned}&v_1\left(eE+kT\frac{\partial\varepsilon}{\partial x}\right)=v_1\left(eE-\frac{\partial E'}{\partial x}-\varepsilon k\frac{\partial T}{\partial x}\right)=\\&=v'\left(eE-\frac{\partial E'}{\partial x}\right)+\\&+\varepsilon v'[\dots]-\varepsilon^2 v'\frac{kT}{E'}\left[\frac{1}{4}\frac{kT}{E'}\left(eE-\frac{\partial E'}{\partial x}\right)+k\frac{\partial T}{\partial x}\right]+\dots\end{aligned}\right\}\text{[VIII, 227]}$$

примыкающего к [178], которое повторяет разложение [189].

Интеграл первого члена есть единица; член с ε дает нуль, член с ε^2 дает $\frac{\pi^2}{3}$ (ср. [207], [208]). Таким образом мы получаем приведенное в [226] выражение.

Это уравнение определяет значение постоянной K и устанавливает тем самым функцию χ_1:

$$K=\frac{2hMm^3W^6}{VC^2(kT)^5}\,E'v'\,\frac{\left(eE-\dfrac{\partial E'}{\partial x}\right)\left[1-\dfrac{\pi^2}{12}\left(\dfrac{kT}{E'}\right)^2\right]-\dfrac{\pi^2}{3}\,\dfrac{k^2T}{E'}\,\dfrac{\partial T}{\partial x}}{J_5\left[1+\dfrac{\pi^2}{3}\left(\dfrac{kT}{E'}\right)^2\right]+\dfrac{1}{3}\,J_7\left(\dfrac{kT}{E'}\right)^2} \qquad \text{[VIII, 228]}$$

где
$$J_n=\int_0^{\frac{\theta}{T}}\frac{\xi^n d\xi}{(e^\xi-1)(1-e^{-\xi})}.$$

Мы не пытаемся вычислить полностью также и второе приближение χ_2; нас интересует только вопрос о порядке величины той поправки, которая обусловливается χ_2. Чтобы определить χ_2, мы должны вставить χ_1 в правую часть [220]. Вспомним о том, что члены с $B\xi^2$ гораздо важнее, чем величины $\pm A\xi$. Возьмем B из [177]. Мы можем привести интеграл в правой части [220] к следующему виду:

$$\left.\begin{aligned}&-\frac{K}{e^\varepsilon+1}\,\frac{k^2T^2}{4mW^2(E'+\varepsilon kT)}\int_0^{\frac{\theta}{T}}\frac{\xi^4 d\xi}{e^\xi-1}\times\\&\times\left(\frac{1}{e^{-\varepsilon-\xi}+1}+\frac{1}{e^{-\varepsilon}+e^{-\xi}}\right)=\\&=\frac{-K(kT)^2F(\varepsilon)}{(e^\varepsilon+1)(e^{-\varepsilon}+1)\,2mW^2(E'+\varepsilon kT)},\end{aligned}\right\}\text{[VIII,}$$

где
$$F(\varepsilon)=\frac{1}{2}\int_0^{\frac{\theta}{T}}\frac{\xi^4(e^{-\xi}+1)\,d\xi}{(e^\xi-1)\left[e^{-\xi}+\dfrac{(e^{-\xi}-1)^2}{(e^\varepsilon+1)(e^{-\varepsilon}+1)}\right]},$$

Уравнение [220] для χ_2 принимает тогда следующий вид:

$$\left.\begin{aligned}&\int_0^{\frac{\theta}{T}}\frac{\xi^2 d\xi}{e^\xi-1}\left[\frac{\chi_2(\varepsilon)}{e^\varepsilon+e^{-\xi}}+\frac{\chi_2(\varepsilon)}{e^{\varepsilon-\xi}+1}-\frac{\chi_2(\varepsilon+\xi)}{e^\varepsilon+1}+e^\xi\,\frac{\chi_2(\varepsilon-\xi)}{e^\varepsilon+1}\right]=\\&=\frac{hMmW^4}{VC^2(kT)^3}\,\frac{e^\varepsilon}{(e^\varepsilon+1)^2}\left\{v_1\left(eE-\frac{\partial E'}{\partial x}-\varepsilon k\,\frac{\partial T}{\partial x}\right)-\right.\\&\left.-\frac{v'F(\varepsilon)}{\left(1+\varepsilon\dfrac{kT}{E'}\right)}\cdot\frac{\left[\left(eE-\dfrac{\partial E'}{\partial x}\right)\left(1-\dfrac{\pi^2}{12}\,\dfrac{k^2T^2}{E'^2}\right)-\dfrac{\pi^2}{3}\,\dfrac{k^2T}{E'}\,\dfrac{\partial T}{\partial x}\right]}{\left[J_5\left(1+\dfrac{\pi^2}{3}\,\dfrac{k^2T^2}{F'^2}\right)+\dfrac{1}{3}\,J_7\left(\dfrac{kT}{E'}\right)^2\right]}\right\}.\end{aligned}\right\}\text{[VIII,}$$

В правой части мы при низких температурах можем пренебречь всеми поправочными членами с $\frac{kT}{E'}$. Это позволяет нам в то же время заменить v_1 через v', так как обе эти величины различаются между собою только множителем:

$$\sqrt{1+\frac{\varepsilon kT}{E'}} \simeq 1.$$

116. Пределы применимости разработанного метода

При низких температурах вышеприведенное интегрирование можно распространить до бесконечности. Коэфициент K и функция χ_1 возрастают тогда пропорционально T^{-5}, тогда как χ_2 на основании [230] может возрастать только пропорционально T^{-3}. Мы можем быть уверены, что [230] имеет конечное решение, так как мы выбрали K так, чтобы правая часть нашего уравнения была ортогональна ко всем решениям соответствующего транспонированного однородного уравнения. При этих условиях можно вообще пренебречь χ_2 наряду с χ_1. При низких температурах χ_1 само по себе представляет уже хорошее приближение.

Что же происходит при более высоких температурах? Если $\frac{\theta}{T}$ мало, то интеграл J_k имеет порядок $\left(\frac{\theta}{T}\right)^4$, как можно видеть из разложения показательной функции e^ξ. Функция $F(\varepsilon)$ содержит также $\left(\frac{\theta}{T}\right)^4$. Наша функция χ_1 будет пропорциональна T^{-1}. Но что происходит с χ_2? Левая часть [230] содержит T^{-3} и довольно мала, так как $1-\frac{F}{J_5}$ гораздо меньше единицы. С другой стороны, разложение выражения, стоящего в скобках в левом интеграле, в отношении ξ имеет двойной корень при $\xi=0$. В этом месте знаменатель обращается в нуль, как и само ξ. В целом этот интеграл пропорционален выражению:

$$\left(\frac{\theta}{T}\right)^4 \varphi(\varepsilon, \chi_2);$$

φ есть функция от ε и χ_2, которая начинается членом линейным относительно χ_2. При этих условиях χ_2 должно при высоких температурах так же, как и χ_1) стать пропорциональным T^{-1}. Так как левая часть [230] мала, то и χ_2 остается малым по сравнению с χ_1.

Этих заключений еще недостаточно, чтобы оправдать пренебрежение χ_2 в случае высоких температур при вычислении

электрической и тепловой проводимости. Однако не следует забывать соотношения [224], которому должна удовлетворять χ_2, так же как и высшие поправочные функции χ_3, χ_4... Соотношение [224] содержит интеграл по ε, который очень походит на входящий в вычисление тока. Отсюда следует, что функции χ_2, χ_3..., которые удовлетворяют [224], могут прибавить только очень малую часть к электрическому или тепловому току.

Обоснуем этот вывод:

В [224] мы можем пренебречь $\pm A\xi$ в сравнении с $B\xi^2$. Так как предел $\frac{\theta}{T}$ был предположен малым, то и ξ также мало. Из [224] следует тогда:

$$-2\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{B\,d\varepsilon}{e^{\varepsilon}+1}\chi_2(\varepsilon) \quad \text{очень мал.} \qquad \text{[VIII, 231]}$$

Выражение $\frac{\chi_2}{e^{\varepsilon}+1}$ должно иметь при $\varepsilon=0$ резко выраженный максимум, так как правая часть (230) обнаруживает такой максимум. Поэтому в вышеприведенном интеграле мы можем вставить для B постоянную величину $B_0(\varepsilon=0)$. Обусловленные этим ошибки могут быть только порядка величины $\frac{kT}{E'}$, следовательно, приблизительно равные последующим членам в разложении B. При вычислении токов J_x и C_x входят интегралы:

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\left(1+\varepsilon\frac{kT}{E'}\right)^{\frac{n}{2}}\chi(\varepsilon)\,d\varepsilon}{e^{\varepsilon}+1}, \qquad (n=3 \text{ или } 5)$$

как можно видеть из [204] или [206]. Входящая туда функция $c(\varepsilon)$ означает $(e^{-\varepsilon}+1)\chi(\varepsilon)$. Главный член этих интегралов можно получить, если в $\left(1+\varepsilon\frac{kT}{E'}\right)^{\frac{n}{2}}$ сделать величину ε равной нулю. При этом опять получается интеграл [224]. Функции χ_2, χ_3..., которые обращают в нуль [224] могут поэтому, действительно, прибавить очень мало к токам J_x и C_x. Следовательно, первого приближения χ_1 должно быть достаточно, даже при высоких температурах, чтобы правильно представить температурный ход металлической проводимости.

Электрический ток J_x определяется при этих условиях формулой [208], так как постоянная K играет такую же роль, как и c_0 в § 113 и 114.

$$J_x=\frac{16\pi^2 e}{3h^4}(2mE')^{3/2}K=\frac{16\pi^2 eM W^6 mv'(2mE')^{3/2}}{3h^3 VC^2(kT)^5}\times$$
$$\times\frac{\left(eE'-\frac{\partial E'}{\partial x}\right)\left(1-\frac{\pi^2}{12}\frac{k^2T^2}{E'^2}\right)-\frac{\pi^2}{3}\frac{k^2T}{E'}\frac{\partial T}{\partial x}}{J_5\left(1+\frac{\pi^2}{3}\frac{k^2T^2}{E'^2}\right)+\frac{1}{3}J_7\left(\frac{kT}{E'}\right)^2}. \qquad \text{[VIII, 232]}$$

Мы пренебрегаем членами, содержащими $\frac{kT}{E'}$, потому что при низкой температуре они очень малы, а при высокой мы и без того пренебрегли функциями $\chi_2, \chi_3 \ldots$, которые были величинами того же порядка.

Рассмотрим однородный, изотропный и изотермический металл $\left(\frac{\partial E}{\partial x}=\frac{\partial T}{\partial x}=0\right)$. Мы находим для электрической проводимости выражение:

$$\sigma=\frac{J}{E}=\frac{2\pi^2 e^2 M\gamma^2 k\theta^6}{3h^3 VC^2 T^5 J_5} \qquad \text{[VIII, 233]}$$

При выводе этой формулы было применено соотношение [185], использованное уже в [210] и [211]:

$$mv'=\sqrt{2mE'} \quad \text{и} \quad mv'W=\left(\frac{\gamma}{2}\right)^{1/6}k\theta.$$

Исследуем, подходит ли, действительно, эта формула для всех температур и специально для высокой температуры совпадает ли она с ранее выведенной для этого случая формулой [210]. В самом деле, при высоких температурах:

$$J_5=\int_0^{\frac{\theta}{T}}\frac{\xi^5 e^\xi\,d\xi}{(e^\xi-1)^2}\simeq\int_0^{\frac{\theta}{T}}\xi^5 d\xi=\frac{1}{4}\left(\frac{\theta}{T}\right)^4; \qquad \text{[VIII, 234]}$$

таким образом, мы действительно возвращаемся к соотношению [210].

При очень низких температурах интеграл J_5 имеет конечную величину, которую мы вычисляем в приложении (§ 11, уравнение [49]). Он равен:

$$J_5=5!\,s_5=124{,}43133.$$

Электрическая проводимость должна, следовательно, при очень низких температурах возрастать до бесконечности пропорционально T^{-5}.

Мы приходим таким образом к следующей формуле, которая соединяет оба крайние случая высокой и низкой температуры:

$$\frac{\sigma_{T\ \text{больших}}}{\sigma_{T\ \text{малых}}} = \left(\frac{T}{\theta}\right)^4 497{,}72532. \qquad \text{[VIII, 235]}$$

Кажется, что для золота эта формула хорошо подтверждается. Общая формула [233] точно так же очень вероятна. Несколько ниже мы сообщим экспериментальные результаты.

Что можно сказать относительно *теплопроводности*? Представим себе действительные условия измерения: имеется градиент температуры $\frac{\partial T}{\partial x}$, а электрический ток J_x равен нулю. Если J_x обращается в нуль, то K также равно нулю. Теплопроводность $\varkappa$ определяется, следовательно, высшими членами χ_2, χ_3... разложения χ. Можно легко подтвердить этот результат с помощью формул [208], которые относятся к случаю высоких температур. Первое приближение соответствует c_0, дальнейшие приближения вводятся членами c_0', c_0''.... Если пренебречь этими членами, то получатся совершенно неверные величины теплопроводности $\varkappa$.

Для случая высоких температур мы уже оценили приблизительно величину $\varkappa$. Зададимся теперь вопросом об изменении $\varkappa$ при низких температурах. Мы можем пренебречь всеми членами с $\left(\frac{kT}{E'}\right)^2$. Условие $K=0$ даст нам тогда на основании (228):

$$eE = \frac{\partial E'}{\partial x} + \frac{\pi^2}{3}\frac{k^2T}{E'}\frac{\partial T}{\partial x}. \qquad \text{[VIII, 236]}$$

Внесем это в [230]. Правая часть составит тогда:

$$\frac{e^\varepsilon}{(e^\varepsilon+1)^2}\cdot\frac{hMmW^4}{VC^2(kT)^3}v'k\left(\frac{\pi^2}{3}\frac{kT}{E'}-\varepsilon\right)\frac{\partial T}{\partial x}.$$

Перейдем, как в [221] или [179], от неизвестной функции χ_2 к функции c_2. Мы получим:

$$\int_0^\infty \frac{\xi^2 d\xi}{e^\xi-1}\left\{\frac{e^\varepsilon+1}{e^\varepsilon+e^{-\xi}}\left[c_2(\varepsilon)-c_2(\varepsilon+\xi)\right]+\right.$$
$$\left.+\frac{e^{-\varepsilon}+1}{e^{-\varepsilon}+e^{-\xi}}\left[c_2(\varepsilon)-c_2(\varepsilon-\xi)\right]\right\}= \qquad \text{[VIII, 237]}$$
$$=\frac{hMmW^4k}{VC^2(kT)^3}v'\left(\frac{\pi^2}{3}\frac{kT}{E'}-\varepsilon\right)\frac{\partial T}{\partial x}.$$

Легко убедиться, что функция $c_2(\varepsilon)$ четная, если правая часть четная, и нечетная в противоположном случае. В виду этого c_2 приобретает вид:

$$c^2 = \left[\frac{1}{(kT)^2}\,G(\varepsilon) + \frac{1}{(kT)^3}\,U(\varepsilon)\right]\frac{\partial T}{\partial x}, \qquad \text{[VIII, 238]}$$

где G означает четную, а U нечетную функции ε.

Тепловой поток C_x определяется интегралом [206]:

$$C_x = \frac{4\pi^2}{3\,mh^4}(2mE')^{3/2}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{c_2(\varepsilon)\left(1+\varepsilon\frac{kT}{E'}\right)^{3/2}\mathrm{d}\varepsilon}{(\mathrm{e}^{\varepsilon}+1)(\mathrm{e}^{-\varepsilon}+1)}. \qquad \text{[VIII, 239]}$$

Четная составная часть $\frac{G}{(kT)^2}$ дает тепловой поток, пропорциональный $(kT)^{-2}$. Нечетная $\frac{U}{(kT)^3}$ дает в первом приближении нуль, а во втором часть пропорциональную $(kT)^{-2}$. Мы можем, следовательно, быть уверены, что при низких температурах должно быть:

$$\varkappa \sim T^{-2}.$$

Все эти заключения основываются на гипотезах Блоха:

1) пренебрежение аномальными столкновениями („процессы переброса" Пейерльса);

2) предположение о малой длине свободного пути упругих волн и обусловленное этим сохранение планковской функции распределения; последнее предположение означает, что вызванная упругими волнами теплопроводность рассматривается во всяком случае как ничтожно малая.

117. Экспериментальная проверка

Сравнение с опытом было очень подробно проделано Грюнейзеном[1]. Этот автор выводит, впрочем, общую формулу [233] также из одного старого рассуждения Бриллюена. Но это рассуждение содержит слишком много гипотез, так что мы воздержимся здесь от его изложения.

Грюнейзен вычислял функцию J_5, которая содержится в (233) из:

$$\frac{1}{\sigma} = D\frac{4}{x^5}\int_0^x\frac{\xi^5\,\mathrm{d}\xi}{(\mathrm{e}^{\xi}-1)(1-\mathrm{e}^{-\xi})}, \qquad \text{[VIII, 240]}$$

где

$$D = \frac{3}{16}\,\frac{h^3VC^3}{\pi^2e^2\gamma^2Mk\theta} \qquad \text{и} \qquad x = \frac{\theta}{T}.$$

[1] *Grüneisen*, Leipziger Vorträge 1930, S. 46, Leipzig, S. Hirzel.

Он пользовался при этом следующими разложениями для выражения $\frac{1}{\sigma T}=\Sigma$:

$$\frac{\Sigma}{\Sigma_\infty}=1-4\sum_{n=1}^{n=\infty}(-1)^{n-1}\frac{B_n}{(2n)!}\frac{2n-1}{2n+4}x^{2n} \qquad \text{(VIII, 241)}$$

($x<2\pi$, высокие температуры).

Коэфициенты B суть числа Бернулли:

$$\frac{1}{6},\ \frac{1}{30},\ \frac{1}{42},\ \frac{1}{54},\ \frac{5}{66}\ldots.$$

При низких температурах ($x>>1$) можно интегрировать по частям и разложить в ряд:

$$\left.\begin{aligned}\frac{\Sigma}{\Sigma_\infty}=\frac{497{,}725}{x^4}-\frac{4x}{e^x-1}-\\ -20x\sum_{n=1}^{n=\infty}e^{-nx}\left[\frac{1}{nx}+\frac{4}{(nx)^2}+\frac{12}{(nx)^3}+\frac{24}{(nx)^4}+\frac{24}{(nx)^5}\right]\end{aligned}\right\} \text{(VIII, 242)}$$

Нижеприводимая таблица 9 содержит полученные результаты. Наряду со значениями $\frac{\Sigma}{\Sigma_\infty}$ приведены отношения $\frac{C}{C_\infty}$. C есть удельная теплота при температуре T, C_∞ означает удельную теплоту при высоких температурах ($C_\infty=3R$). Это сравнение должно доказать, что предложенная раньше Грюнейзеном формула:

$$\frac{1}{\sigma}\sim TC,\quad \Sigma\sim C$$

дает для не очень низких температур хорошее приближение.

При обсуждении результатов опыта нужно иметь в виду, что применяемые металлы никогда не бывают совершенно чистыми. Поэтому при абсолютном нуле они оказывают еще заметное сопротивление („остаточное сопротивление"), которое непосредственно может служить мерой загрязнения. Это остаточное сопротивление нужно вычесть из сопротивлений, наблюдаемых при более высоких температурах. Только полученные таким образом величины годятся для сравнения с опытом. Приводимые таблицы дают сравнение между вычисленными и наблюденными сопротивлениями.

Таблица 9

$x=\frac{\theta}{T}$	$\frac{1}{x}=\frac{T}{\theta}$	$\frac{\Sigma}{\Sigma_\infty}$	$\frac{C}{C_\infty}$	$x=\frac{\theta}{T}$	$\frac{1}{x}=\frac{T}{\theta}$	$\frac{\Sigma}{\Sigma_\infty}$	$\frac{C}{C_\infty}$
0,25	4,000	0,9965	0,997	5,5	0,1818	0,2658	
0,50	2,000	0,9862	0,988	6,0	$0,166_7$	0,2196	
0,80	1,250	0,9653		6,5	$0,153_8$	0,1796	
1,00	1,000	0,9465	0,952	7,0	$0,142_9$	0,1471	
1,18	$0,847_5$	0,9265		8,0	0,1250	0,09910	
1,50	$0,666_7$	0,8848		9,0	$0,111_1$	0,06740	
1,69	$0,591_7$	0,8569		10,0	0,1000	0,04654	0,0758
2,0	0,5000	0,8074	0,825	11,0	$0,0909_1$	0,03270	
2,5	0,4000	0,7205	0,745	12,0	$0,0833_3$	0,02353	
3,0	$0,333_3$	0,6309		13,0	$0,0769_2$	0,01725	
3,6	$0,277_8$	0,5258		14,0	$0,0714_3$	0,01289	
4,0	0,2500	0,4608	0,503	16,0	0,0625	0,007584	
5,0	0,2000	0,3208	0,369	20,0	0,0500	0,003111	0,00974

Для золота совпадение поразительно хорошее. Из сопротивления получается для характеристической температуры $\theta=175°$ абс., тогда как Клузиус и Хартек[1] вывели из хода удельных теплот величину $\theta=163-186$.

Таблица 10

Медь; $\theta=330$

T	$r_{\text{вычисл}}$	$\frac{r_{\text{набл}}-0,0003}{1-0,0003}$
273,2	1	1
195,2	0,662	0,658
90,2	0,1847	0,1804
81,2	0,1451	0,141
20,4	0,00059	$0,0005_1$
4,2	0,00000	$0,0000_0$

[1] *Clusius, K.* и *Harteck, P.*, Z. physik. Chem., 134, 243 (1928).

Таблица 11

Золото; $\theta = 175$

T	$r_{\text{вычисл}}$	$\frac{r - 0{,}00029}{1 - 0{,}00029}$ Мейсснер	$\frac{r - 0{,}00223}{1 - 0{,}00223}$ К. Оннес и Клей
273,2	1	1	1
87,43	$0{,}264_8$	0,2551	
78,86	$0{,}227_6$	0,2187	
57,8	0,1356		0,1314
20,4	0,00604	$0{,}0057_3$	0,0059
18,0	0,00346		0,0035
14,3	0,00117		0,00137
12,1	0,00051		0,00048
11,1	0,00033		0,00030
4,2	$0{,}000002_8$	$0{,}00000_3$	

Таблица 12

Вольфрам: $\theta = 346$

T	$r_{\text{вычисл}}$	$\frac{r_{\text{набл}} - 0{,}00058}{1 - 0{,}00058}$
273,2	1	1
90,2	0,176	0,168
87,4	0,163	0,156
77,6	0,122	0,115
20,4	0,00049	$0{,}0005_0$

Нужно вспомнить о том, что теоретический закон $\sigma \sim T^{-1}$ для высоких температур эмпирически не строго подтверждается. Это расхождение происходит может быть потому, что мы предполагали во всех наших выводах объем металла постоянным. Быть может совпадение было бы лучшее, если бы принять во внимание тепловое расширение. Мы не привели чисел для свинца и платины, так как исследованные в Лейдене образцы были, очевидно, не совсем чистые.

Надо отметить, что все наши формулы *не дают никакого объяснения для сверхпроводимости.* По этим формулам также никоим образом нельзя судить, какой металл проводит лучше

и какой хуже (в § 102 можно найти попытку обсуждения этого вопроса). Формула [240] имеет вид $V\theta^{-1}F\left(\frac{\theta}{T}\right)$. Руководствуясь этим соотношением, можно, вероятно, исследовать зависимость от давления.

Данные измерения *для тепловой проводимости* довольно ненадежны. Экспериментаторы пытались отличать „электронную проводимость" от проводимости, обусловленной упругими волнами. В самом деле, и изолирующие кристаллы обнаруживают при низких температурах теплопроводность того же порядка величины, как и металлы.

Развивавшаяся до сих пор теория приписывала всю теплопроводность электронам. Упругие волны не должны были играть никакой роли. Ниже мы познакомимся с теорией Пейерльса, в которой дело обстоит совсем иначе.

Измерения показывают, повидимому, что теплопроводность увеличивается при низких температурах пропорционально T^{-n}, где $2 < n < 3$. Так, например, для отношения проводимостей при 21,2° абс. и 83,2° абс. получаются следующие числа:

	Cu	W	Rh	Al
$\frac{[\varkappa]_{21,2^\circ}}{[\varkappa]_{83,2^\circ}}$	20	19	36	20,

тогда как из T^{-2}-закона для этого отношения надо бы было получить величину 15,4. Приведенные числа не были измерены непосредственно, а вычислены при помощи так называемого „закона изотермических прямых". Под ним понимается эмпирическое соотношение:

$$\frac{1}{\varkappa} = \frac{1}{[\varkappa]} + \frac{\zeta}{ZT}, \qquad \text{[VIII, 243]}$$

где ζ — электрическое остаточное сопротивление и Z — коэффициент Видемана-Франца ($= 2{,}2 \cdot 10^{-8}$), $\varkappa$ — теплопроводность, измеренная электрически на „нечистом" материале, $[\varkappa]$ — вычисленная для чистого металла.

Из имеющихся до сих пор опытных данных очевидно трудно вывести более определенные выводы относительно изменения теплопроводности с температурой.

118. Критика Пейерльса; изменения в распределении упругих волн

Вся изложенная до сих пор теория (§ 112—116) основывается на гипотезе Блоха, т. е. на предположении, что распределение упругих волн заметно не нарушается процессами прохождения тока. Соответствующая, следовательно, упругим волнам „длина свободного пути" предполагается очень малой.

Нужно точнее формулировать эту гипотезу, чтобы видеть могут ли: быть действительно выполнены ее предположения Исследуем прежде всего, как влияют столкновения между упругими квантами колебания и электронами на распределение колебаний. Тогда мы сможем узнать, какова должна быть соответствующая длина свободного пути, чтобы нарушения распределения теплового равновесия, вызванные ударами электронов, могли достаточно быстро уничтожаться.

Мы возвратимся к проблеме, рассмотренной в § 110 и 111, и исследуем вызванное столкновением электронов изменение числа $N(a, b, c)$ квантов, которые соответствуют определенной частоте упругих колебаний ν. Сначала предположим, что имеют значение только „нормальные" столкновения.

Рассмотрим определенный род столкновений:

$$\vec{a}_2 = \vec{a}_1 + \vec{a}, \qquad \nu_2 \simeq \nu_1 + \nu.$$

Число вновь образованных такими столкновениями квантов $h\nu$, за вычетом числа разрушенных обратными процессами квантов, равняется:

$$\left.\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = -P(\vec{a}_1, \vec{a}_2; N) + F(\vec{a}_2, \vec{a}_1; N) = -\frac{C^2 h^3 \nu}{4\pi^2 M m^2 W^2} \times \\ \times t \frac{\sin y}{y} [F_1(1-F_2)N - F_2(1-F_1)(N+1)]\end{aligned}\right\} \quad [\text{VIII, 244}]$$

как в [158] и [162]. Наряду с этим мы должны также принять во внимание столкновения:

$$\vec{a}_2' = \vec{a}_1 - \vec{a}, \qquad \nu_2' \simeq \nu_1 - \nu$$

и суммировать по всем возможным электронным волнам $(a_1\, b_1\, c_1)$. Тогда мы получим полное изменение числа квантов $h\nu$:

$$\frac{\mathrm{d}N(a, b, c)}{\mathrm{d}t} =$$

$$= \frac{C^2 h^3 \nu^7}{2\pi^3 M m^2 W^2} \left\{ \begin{aligned} &\int \begin{bmatrix} -F_1(1-F_2)N \\ +F_2(1-F_1)(N+1) \end{bmatrix} t \frac{\sin y}{y} |a_1|^3 \mathrm{d}|a_1| \sin i_1 \mathrm{d}i_1 \mathrm{d}\varphi' \\ &+ \int \begin{bmatrix} F_1(1-F_2')(N+1) \\ F_2'(1-F_1)N \end{bmatrix} t \frac{\sin y'}{y'} |a_1|^3 \mathrm{d}|a_1| \sin i_1 \mathrm{d}i_1 \mathrm{d}\varphi \end{aligned} \right\} \quad [\text{VIII, 245}]$$

Сокращения те же, что и в [162]—[167]. Углы i_1 и φ' показаны на фиг. 43. Суммы по различным волнам $a_1\ b_1\ c_1$ мы преобразовали в интегралы. Элемент дифференцирования, как и в [160] есть:

$$2G^3 \mathrm{d}^3 \mathrm{d}a_1\, \mathrm{d}b\ \mathrm{d}c_1 = 2V|a_1|^3\, \mathrm{d}|a_1| \sin i\ \mathrm{d}i\ \mathrm{d}\omega'$$

Через $|a_1|$ обозначается абсолютная величина вектора $(a_1\ b_1\ c_1)$. Коэфициент 2 происходит, как всегда, от спина.

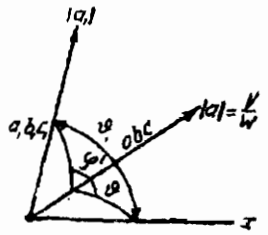
Наконец, как и в [162], получаем:

$$y=2\pi(\nu_1+\nu-\nu_2)t=-\frac{\pi h\nu t}{mW}\left(\frac{\nu}{W}+2|a_1|\cos i_1-\frac{2mW}{h}\right). \quad \text{[VIII, 246]}$$

Интегрируем по i_1 так же, как в [163]:

$$\int\frac{\sin y}{y}t|a_1|\sin i_1\,\mathrm{d}i_1=$$

$$=\int\frac{mW}{2\pi h\nu}\frac{\sin y}{y}\,\mathrm{d}y=\frac{mW}{2h\nu}.$$



Фиг. 46.

Аналогично преобразуем второй интеграл и получим:

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}=\frac{C^2h^2V}{2\pi MmW}\int\frac{\mathrm{d}\varphi'}{2\pi}\times$$

$$\times\left\{\begin{array}{l}\int[-F_1(1-F_2)N+F_2(1-F_1)(N+1)]\,|a_1|\,\mathrm{d}\,|a_1|+\\ +\int[F_1(1-F_2')(N+1)-F_2'(1-F_1)N]\,|a_1|\,\mathrm{d}\,|a_1|\end{array}\right\} \quad \text{[VIII, 247]}$$

Здесь F_2 и F_2' как в [169] и [167], суть значения функции распределения электронов для следующих параметров:

F_2 для $a_2=a_1+a$, $\nu_2=\nu_1+\nu$, $\cos i_1=\dfrac{W}{|v_1|}-\dfrac{h\nu}{2mW|v_1|}$;

F_2' для $a_2'=a_1-a$, $\nu_2'=\nu_1-\nu$, $\cos i_1'=\dfrac{W}{|v_1'|}+\dfrac{h\nu}{2mW|v_1'|}$.

Предположим, что функции распределения F и N даны выражениями [168] и [170]. При помощи [172] получаем:

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}=\frac{C^2kTV}{2\pi M\overline{W}}\int\frac{\mathrm{d}\varphi'}{2\pi}\times$$

$$\times\left\{\begin{array}{l}-\int\dfrac{a_1X_1e^{-\varepsilon}(e^{\varepsilon}+1)^2-a_2X_2e^{-\varepsilon-\xi}(e^{\varepsilon+\xi}+1)^2+a\psi e^{-\xi}(e^{\xi}-1)^2}{(e^{\xi}-1)(e^{\varepsilon}+1)(e^{-\varepsilon-\xi}+1)}\,\mathrm{d}\varepsilon\\ +\int\dfrac{a_1X_1e^{-\varepsilon}(e^{\varepsilon}+1)^2-a_2'X_2'e^{-\varepsilon+\xi}(e^{\varepsilon-\xi}+1)^2-a\psi e^{-\xi}(e^{\xi}-1)^2}{(e^{\xi}-1)(e^{-\varepsilon}+1)(e^{\varepsilon-\xi}+1)}\,\mathrm{d}\varepsilon\end{array}\right\} \quad \text{[VIII, 248]}$$

В [248] мы заменили $|a_1|$ и $\mathrm{d}|a_1|$ через ε и $\mathrm{d}\varepsilon$, пользуясь соотношением [171]:

$$kT\,\mathrm{d}\varepsilon=\mathrm{d}E_1=\frac{h^2}{m}|a_1|\,\mathrm{d}|a_1|.$$

От угла ψ' зависят только функции a_1 и a_2:

$$a_2 = a_1 + a \quad \text{при} \quad \int a_1 \frac{d\varphi'}{2\pi} = a\,|a_1|\,\frac{W}{\nu}\cos i_1 = a\left(\frac{mW^2}{h\nu} - \frac{1}{2}\right);$$

$$a_2' = a_1 - a \quad \text{при} \quad \int a_1 \frac{d\varphi'}{2\pi} = a\,|a_1|\,\frac{W}{\nu}\cos i_1' = a\left(\frac{mW^2}{h\nu} + \frac{1}{2}\right).$$

Вычисление этих углов полностью напоминает формулы [175], только с ψ' вместо φ и с переменой ролей a и a_1.

После всех этих вычислений мы получаем следующую формулу для влияния ударов электронов на упругие волны:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{C^2 kTV}{2\pi MW}\,a \times$$

$$\left\{ \int \frac{\left(-\frac{mW^2}{h\nu}+\frac{1}{2}\right)X_1 e^{-\varepsilon}(e^{\varepsilon}+1)^2 + \left(\frac{mW^2}{h\nu}+\frac{1}{2}\right)X_2 e^{-\varepsilon-\xi}(e^{\varepsilon+\xi}+1)^2 - \psi e^{-\xi}(e^{\xi}-1)^2}{(e^{\xi}-1)(e^{\varepsilon}+1)(e^{-\varepsilon-\xi}+1)}\,d\varepsilon + \right.$$

$$\left. + \int \frac{\left(\frac{mW^2}{h\nu}+\frac{1}{2}\right)X_1 e^{-\varepsilon}(e^{\varepsilon}+1)^2 + \left(-\frac{mW^2}{h\nu}+\frac{1}{2}\right)X_2' e^{-\varepsilon+\xi}(e^{\varepsilon-\xi}+1)^2 - \psi e^{-\xi}(e^{\xi}-1)^2}{(e^{\xi}-1)(e^{-\varepsilon}+1)(e^{\varepsilon-\xi}+1)}\,d\varepsilon \right\} \quad [\text{VIII, } 249]$$

Точно так же, как и в интегралах [176], нужно и здесь обсудить точные пределы интегрирования. В действительности, повидимому, дело обстоит так, что только быстрые электроны ($\varepsilon \simeq 0$) играют значительную роль и что интегрируемые функции при удалении от $\varepsilon = 0$ быстро обращаются в нуль. При этих условиях допустимо распространение интегрирования от $\varepsilon = -\infty$ до $\varepsilon = +\infty$. Значительной ошибки это не вызовет.

Вышеприведенные выражения могут быть значительно упрощены, если положить:

$$\left.\begin{aligned} X &= \frac{2\pi}{kT}\,\frac{e^{\varepsilon}}{(e^{\varepsilon}+1)^2}\,c(\varepsilon), \\ \psi &= \frac{2\pi}{kT}\,\frac{e^{\xi}}{(e^{\xi}-1)^2}\,b(\xi). \end{aligned}\right\} \quad [\text{VIII, } 250]$$

Функцией $c(\varepsilon)$ уже пользовался Блох. С помощью [250] находим:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{C^2 V}{MW}\,a \times$$

$$\times \left\{ \int \frac{\left(-\frac{mW^2}{h\nu}+\frac{1}{2}\right)c(\varepsilon) + \left(\frac{mW^2}{h\nu}+\frac{1}{2}\right)c(\varepsilon+\xi) - b(\xi)}{(e^{\xi}-1)(e^{\varepsilon}+1)(e^{-\varepsilon-\xi}+1)}\,d\varepsilon + \right.$$

$$\left. + \int \frac{\left(\frac{mW^2}{h\nu}+\frac{1}{2}\right)c(\varepsilon) + \left(-\frac{mW^2}{h\nu}+\frac{1}{2}\right)c(\varepsilon-\xi) - b(\xi)}{(e^{\xi}-1)(e^{-\varepsilon}+1)(e^{\varepsilon-\xi}+1)}\,d\varepsilon \right\} \quad [\text{VIII, } 251]$$

Из уравнений [166] и [177] мы получим, пользуясь теми же обозначениями, следующее выражение [252] для вызванного столкновениями изменения числа $F(a_1 b_1 c_1)$ электронов определенного рода:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{dF}{dt} &= \frac{C^2 V (kT)^2}{mMW^4 h} \frac{a_1}{|a_1|} \times \\ \times \Bigg\{ &\int_0^{\xi_M} \frac{c(\varepsilon) - (1 + A\xi + B\xi^2)\, c(\varepsilon - \xi) + (A\xi - B\xi^2)\, b(\xi)}{(e^{\xi} - 1)(e^{\varepsilon} + 1)(e^{-\varepsilon - \xi} + 1)} \xi^2 d\xi + \\ &+ \int_0^{\xi_m} \frac{c(\varepsilon) - (1 - A\xi - B\xi^2)\, c(\varepsilon - \xi) - (A\xi + B\xi^2)\, b(\xi)}{(e^{\xi} - 1)(e^{-\varepsilon} + 1)(e^{\varepsilon - \xi} + 1)} \xi^2 d\xi. \Bigg\} \end{aligned}\right\} \quad [\text{VIII, } 252]$$

Легко доказать, что эти выражения обращаются в нуль, если положить:

$$c = b = K = \text{const}. \qquad [\text{VIII, } 253]$$

Это означает, что существуют следующие соотношения:

$$\left.\begin{aligned} F &= F_0 + a_1 X = F_0 - \frac{2\pi}{kT} K a_1 \frac{\partial F_0}{\partial \varepsilon} = \frac{1}{e^{\varepsilon - \frac{2\pi K a_1}{kT}} + 1}, \\ N &= N_0 + a\psi = N_0 - \frac{2\pi}{kT} K a \frac{\partial N_0}{\partial \xi} = \frac{1}{e^{\xi - \frac{2\pi K a}{kT}} - 1}. \end{aligned}\right\} \quad [\text{VIII, } 254]$$

Если бы были только нормальные столкновения между упругими волнами и электронами, то оба распределения [254] были бы устойчивы и могли бы сохраняться бесконечно долго. Этот результат вполне понятен, так как при нормальных столкновениях, кроме энергии, сохраняются на основании § 107, также и слагающие волновых чисел:

$$\left.\begin{aligned} E_{\text{полное}} &= \sum EF + \sum Nh\nu \\ Q_x &= \sum a_1 F + \sum aN \\ &\begin{pmatrix} Q_y \ldots \\ Q_z \ldots \end{pmatrix} \end{aligned}\right\} \quad [\text{VIII, } 255]$$

$$\sum F = C^{te} = \text{числу электронов}.$$

Если задаться общей проблемой вероятнейшего распределения (как, например, в § 60 и 61), то мы должны принять:

$$\delta \log P - \alpha \sum \partial F - \beta \delta E + \gamma_x \delta Q_x + \gamma_y \delta Q_y + \gamma_z \delta Q_z = 0,$$

так как этот закон распределения должен иметь место для постоянных значений E, Q_x, Q_y и Q_z. В специальном случае:

$$\gamma_x = 2\pi K\beta, \qquad \gamma_y = \gamma_z = 0;$$

из этого общего условия мы получим как раз выше выведенные устойчивые функции распределения.

Теперь нужно составить выражение Q_x, которое нам следует знать, так как Q_x представляет собою постоянную рассматриваемой системы. Предположим, что X и ψ даны выражениями [250] и [253] с двумя различными постоянными коэфициентами $c=K$ для X и $b=K'$ для ϕ. Доля участия электронов в Q_x есть:

$$Q_{x\,\text{электр}}=\sum a_1 F=\sum a_1^2 X=\frac{2\pi K}{kT}\,8\pi V\int\overline{a_1^2}\,\frac{e^\varepsilon}{(e^\varepsilon+1)^2}\,|a_1|^2\,d|a_1|; \quad [VIII, 256]$$

при этом:

$$\overline{a_1^2}=\frac{1}{3}|a_1|^2=\frac{2m}{3h^2}E_1,$$

если E_1 означает энергию электронов. Образование среднего распространяется по всем направлениям в пространстве вектора $(a_1\ b_1\ c_1)$ с абсолютной величиной $|a_1|$.

С другой стороны:

$$|a_1|^2\,d|a_1|=\frac{1}{h^3}\sqrt{2mE_1}\,m\,dE_1=\frac{1}{h^3}\sqrt{2mE_1}\,mkT\,d\varepsilon. \quad [VIII, 256']$$

Если вернуться к величине ε из [171], то получается:

$$Q_{x\,\text{электр}}=K\frac{32\sqrt{2}\,\pi^2 V m^{3/2}}{3h^5}\int E_1^{3/2}\frac{e^\varepsilon}{(e^\varepsilon+1)^2}\,d\varepsilon. \quad [VIII, 257]$$

Для упругих колебаний вычисление может быть проведено совершенно аналогичным образом. Результат таков:

$$Q_{x\,\text{колеб}}=\sum aN=\sum a^2\psi=\frac{2\pi K'}{kT}\,\frac{4\pi V}{W^3}\int\overline{a^2}\,\frac{e^\xi}{(e^\xi-1)^2}\,\nu^2\,d\nu, \quad [VIII, 258]$$

где

$$\overline{a^2}=\frac{1}{3}\left(\frac{\nu}{W}\right)^2=\frac{1}{3}\left(\frac{kT}{hW}\right)^2\xi^2.$$

Вставляя

$$\xi=\frac{h\nu}{kT},$$

получаем:

$$Q_{x\,\text{колеб}}=K'\frac{8\pi^2 V}{3h^3W^3}(kT)^4 J_4, \quad [VIII, 258']$$

$$J_4=\int_0^{\frac{\theta}{T}}\frac{e^\xi}{(e^\xi-1)^2}\,\xi^4\,d\xi.$$

Складывая [257] и [258'], находим:

$$Q_x=\frac{8\pi^2 V}{3h^3}\left[K'\frac{(kT)^4 J_4}{W^3}+K\,4\sqrt{2}\,m^{3/2}\int E_1^{3/2}\frac{e^\varepsilon}{(e^\varepsilon+1)^2}\,d\varepsilon\right]. \quad [VIII, 259]$$

При вероятнейшем распределении, которое соответствует наперед заданному значению Q_x, оба коэфициента K и K' равны. Можно заметить, что при высоких температурах ($T \gg \theta$) доля участия упругих волн значительно превосходит долю участия электронов. J_4 сводится при этих условиях к $\frac{1}{3}\left(\frac{\theta}{T}\right)^2$, тогда как интеграл по ε дает приблизительно $E'^{5/2}$. Отношение обеих долей будет, следовательно:

$$\frac{1}{3}\cdot\frac{(k\theta)^3 kT}{W^5 2m(2mE')^{5/2}} \simeq \frac{T}{6\theta}\left(\frac{2}{\gamma}\right)^{4/3}\frac{v'}{W} \simeq 10^3\frac{T}{6\theta} \text{ по [185]};$$

v' означает предельную скорость, E' — предельную энергию электронов; v' имеет порядок величины $10^3 W$, откуда получается вышеприведенный порядок величины.

При низких температурах, напротив, обе составные части Q_x сравнимы по порядку величины.

Пока мы принимаем во внимание только нормальные столкновения. Распределение с различными значениями K и K' будет, как мы видели, неустойчиво. Нормальные столкновения стремятся к тому, чтобы выравнять обе постоянные. Но легко убедиться, что величины X и ϕ (см. [250]) все-же не свободны от влияния столкновений. Равномерное распределение между $Q_{x\,\text{электр}}$ и $Q_{x\,\text{колеб}}$ сопровождается изменениями функций X и ϕ.

Предположим, что X и ϕ в определенный момент все таки имеют форму [250] и вычислим на основании [251] и [252] изменения $\dot{Q}_{x\,\text{электр}}$ и $\dot{Q}_{x\,\text{колеб}}$.

На основании [252]:

$$\frac{dQ_{x\,\text{электр}}}{dt} = \sum a_1 \frac{dF}{dt} =$$

$$= \sum \frac{a_1^2}{|a_1|}\,\frac{C^2 V (kT^2)}{mM W^4 h}(K'-K)\times$$

$$\times\left[\int_0^{\xi_M}\frac{(B\xi^2 - A\xi)\xi^3\,d\xi}{(e^\xi-1)(e^\varepsilon+1)(e^{-\varepsilon-\xi}+1)} + \int_0^{\xi_m}\frac{(B\xi^2-A\xi)\xi^3\,d\xi}{(e^\xi-1)(e^{-\varepsilon}+1)(e^{+\varepsilon-\xi}+1)}\right].$$

Знак суммы мы заменяем знаком интеграла, интегрируя по всем скоростям электронов способом, уже употребленным много раз. Мы пользуемся еще соотношениями [256] и [256'] и получаем:

$$\frac{dQ_{x\,\text{электр}}}{dt} = \frac{16\pi C^2 V^2 (kT)^6 m}{3h^5 M W^4}(K'-K)\int\frac{E_1\,d\varepsilon}{e^\varepsilon+1}\times$$

$$\times\left\{\int\frac{(B\xi - A)\xi^3\,d\xi}{(e^{-\varepsilon-\xi}+1)(e^\xi-1)} + \int\frac{(B\xi+A)\xi^3\,d\xi}{(e^{-\varepsilon}+e^{-\xi})(e^\xi-1)}\right\}.$$

Интегралы по ε принадлежат к типу [225], который мы уже раньше вычислили. Они проще постольку, поскольку E_1B и E_1A не являются больше функциями ε.

Мы находим для них:

$$E_1B = \frac{(kT)^2}{4mW^2}; \qquad E_1A = \frac{kT}{2}$$

и вместе с тем:

$$\frac{dQ_{x\ \text{электр}}}{dt} = \frac{8\pi C^2 V^2 (kT)^5}{3h^5 M W^6} J_5 (K' - K), \qquad \text{[VIII, 260]}$$

$$J_5 = \int \frac{\xi^5 e^\xi\, d\xi}{(e^\xi - 1)^2}.$$

Если поток электронов был первоначально „слишком силен“ ($K > K'$), то со временем он убывает. Аналогичный результат получается для потока упругих колебаний. На основании [251] находим:

$$\frac{dQ_{x\ \text{колеб}}}{dt} = \sum a \frac{dN}{dt} = \sum a^2 \frac{C^2 V}{MW} (K - K') \times$$

$$\times \left[\int \frac{d\varepsilon}{(e^\xi - 1)(e^\varepsilon + 1)(e^{-\varepsilon - \xi} + 1)} + \int \frac{d\varepsilon}{(e^\xi - 1)(e^{-\varepsilon} + 1)(e^{\varepsilon - \xi} + 1)} \right].$$

Интегрирование по ε может быть проведено непосредственно, если воспользоваться способом, примененным в [225], а суммирование превращается в интегрирование по ν (следовательно по ξ). Пользуясь [258'], получаем окончательно:

$$\frac{dQ_{x\ \text{колеб}}}{dt} = \frac{8\pi^2 C^2 V^2 (kT)^5}{3h^5 M W^6} (K - K') J_5 = -\frac{dQ_{x\ \text{электр}}}{dt}, \qquad \text{[VIII, 261]}$$

как это с самого начала можно было ожидать на основании закона сохранения для Q_x. Этот результат получился, разумеется, только потому, что мы учитывали исключительно нормальные столкновения, процессами же переброса Пейерльса пренебрегали и не принимали в расчет никаких взаимодействий упругих волн между собою.

119. О распределении упругих волн при наличии возмущения; взаимодействие между волнами и длины свободного пути

Переходим к исследованию взаимодействия между упругими волнами, которые связаны с нелинейностью соответствующих уравнений движения. Не углубляясь в подробности этого эффекта, мы можем смотреть на него как на причину ограниченной „длины свободного пути“ упругих квантов в кристалле. Мы

предполагаем, что процессы поглощения и испускания управляются простейшими законами, которые мы формулируем следующим образом.

Волна интенсивности J, которая проходит сквозь слой толщиною $\mathrm{d}r$, ослабляется на

$$\mathrm{d}J = -\alpha J\,\mathrm{d}r, \qquad \alpha = \frac{1}{l}. \qquad \text{[VIII, 262]}$$

Коэфициент α есть „коэфициент поглощения"; обратная ему величина l — „длина свободного пути". Коэфициент поглощения зависить от ν и T.

Объем $\mathrm{d}\tau$, сквозь который проходит волна с плотностью энергии $\rho\,\mathrm{d}\nu\frac{\mathrm{d}\Omega}{4\pi}$, поглощает за время $\mathrm{d}t$ энергию:

$$\mathrm{d}E = \alpha\, W\rho\,\mathrm{d}\tau\,\mathrm{d}\nu\frac{\mathrm{d}\Omega}{4\pi}\mathrm{d}t.$$

Мы предполагаем, что испускание этого объема может быть представлено выражением:

$$\mathrm{d}E = \alpha\, W\rho_0\,\mathrm{d}\tau\,\mathrm{d}\nu\frac{\mathrm{d}\Omega}{4\pi}\mathrm{d}t, \qquad \text{[VIII, 263]}$$

где

$$\rho_0 = \frac{4\pi\hbar\nu^3}{W^3\left(\mathrm{e}^{\frac{\hbar\nu}{kT}} - 1\right)}$$

соответствует равномерному распределению упругих волн. Соответственно нашим упрощенным гипотезам, предположим, что фазовая скорость W независима от частоты (и равна групповой скорости).

В силу законов [262], [263] поток энергии $Q_{x\ \text{колеб}}$ будет затухать. Если мы примем для ψ форму [250] с $b = K'$, то получим:

$$\left.\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}Q_{x\ \text{колеб}}}{\mathrm{d}t} &= -\alpha W\sum a^2\psi = -\alpha W\frac{2\pi K'}{kT}\sum a^2\frac{\mathrm{e}^{\xi}}{(\mathrm{e}^{\xi}-1)^2} = \\ &= -\alpha W K'\frac{8\pi^3 V(kT)^4}{3h^5W^5}J_4.\end{aligned}\right\} \text{[VIII, 264]}$$

Ради простоты мы считали α не зависящей от частоты. Превращение суммы [234] в интеграл было произведено точно так же, как и в [257], [258].

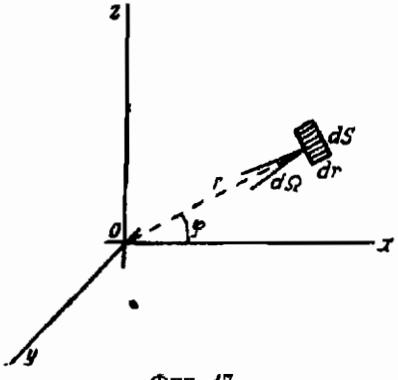
Мы можем теперь задаться вопросом о распределении упругих волн, которое установится в присутствии возмущающей силы — электрического поля E или градиента $\frac{\partial T}{\partial x}$. Распределение электронов представляется функцией X из [250]. Электронные

столкновения увеличивают ψ—возмущение от упругих волн, тогда как при ограничении длины свободного пути ψ уменьшается. Мы предполагаем, что X и ψ имеют простейшую форму, с обеими постоянными K и K'. Условие равновесия будет тогда на основании [261] и [264]:

$$(K-K')\frac{8\pi C^2 V^2 (kT)^5}{3h^3 MW^6} J_5 = \alpha K \frac{8\pi^2 V (kT)^4}{3h^3 W^4} J_4$$

или

$$K = K'\left(1 + \frac{\pi MW^2}{C^2 V kT\, l}\cdot\frac{J_4}{J_5}\right). \qquad \text{[VIII, 265]}$$



Фиг. 47.

Соотношение [265] позволяет сделать оценку K' и судить о допустимости блоховской гипотезы ($K' \ll K$).

Как же можно оценить длину свободного пути l? Мы вычислим теплопроводность $\varkappa_{колеб}$, которая обусловливается одними упругими волнами. Выражаясь точнее, теплопроводность изолятора, тепловое движение которого повинуется законам [262], [263]. Если в твердом теле одновременно принимают участие в проводимости электроны и упругие волны, то едва ли возможно разграничить их эффекты один от другого. Оба процесса слишком тесно связаны между собою. Теплопроводность изолятора была определена Дебаем[1]. Ошибка в вычислении была исправлена Бриллюэном.

Представим себе, что в металле имеется градиент температуры $\frac{\partial T}{\partial x}$ и будем искать функцию распределения волн при $x = 0$. Рассмотрим волны, нормали которых лежат в элементарном пространственном угле $d\Omega$ и образуют с осью Ox угол φ (фиг. 47). Элемент объема $d\tau$, расположенный в месте x, имеет температуру $T_0 + x\frac{\partial T}{\partial x}$ и излучает энергию:

$$\left.\begin{aligned} dE &= \alpha(\nu, T) W \rho_0(\nu, T)\, d\tau\, d\nu \frac{d\Omega}{4\pi}\, dt = \\ &= \left[\alpha(\nu, T_0)\,\rho_0(\nu, T_0)\, W + x\frac{\partial T}{\partial x}\frac{\partial}{\partial T}(\alpha W \rho)\right] d\tau\, d\nu \frac{d\Omega}{4\pi}\, dt. \end{aligned}\right\} \qquad \text{[VIII, 266]}$$

[1] *Debye, P.* — Göttinger Vorträge, Leipzig: Teubner (1914); *Brillouin, L.* — C. r. Acad. Sci. Paris. **159**, 27 (1914); Ann. École Norm. Supér, 1920, 445—455; *Peierls, R.*, Ann d. Phys., **3**, 1055 (1929).

Это излучение ослабляется вследствие того, что оно поглощается прежде чем приходит в точку $x=0$. Пусть J будет интенсивность после прохождения пути r. Тогда

$$\frac{dJ}{J} = -\alpha(\nu,T)\,dr = -\left[\alpha(\nu,T_0)+x\frac{\partial T}{\partial x}\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right]dr =$$

$$= -\left(\alpha_0 + r\cos\varphi\frac{\partial T}{\partial x}\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)dr.$$

При интегрировании получается:

$$\left.\begin{aligned} J &= J_0 e^{-\alpha_0 r - \frac{r^2}{2}\cos\varphi\frac{\partial T}{\partial x}\cdot\frac{\partial \alpha}{\partial T}} \simeq \\ &\simeq J_0 e^{-\alpha_0 r}\left(1-\frac{r^2}{2}\cos\varphi\frac{\partial T}{\partial x}\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right) \end{aligned}\right\} \quad [VIII, 267]$$

Примененное разложение интеграла предполагает, что $\frac{\partial T}{\partial x}$ очень мало.

Излучение [266], ослабленное по [267], дает в $x=0$ плотность энергии:

$$\rho\,d\nu\frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{J}{W}\Big[\alpha(\nu,T_0)\rho_0(\nu,T_0)+$$

$$+\frac{r\cos\varphi}{W}\frac{\partial T}{\partial x}\frac{\partial}{\partial T}(\alpha W\rho)\Big]e^{-\alpha_0 r}\left(1-\frac{r^2}{2}\cos\varphi\frac{\partial \alpha}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x}\right)dr\,d\nu\frac{d\Omega}{4\pi}.$$

В качестве элемента объема $d\tau$ был принят объем с поверхностью $dS=1$, перпендикулярной к лучу, с толщиной dr. Полная плотность энергии ρ получается интегрированием по r. Мы сохраняем только члены с $\frac{\partial T}{\partial x}$ и пренебрегаем высшими членами:

$$\left.\begin{aligned} \rho &= \rho_0+\cos\varphi\frac{\partial T}{\partial x}\left[\frac{1}{W}\frac{\partial}{\partial T}(\alpha W\rho)\int_0^\infty r\,e^{-\alpha_0 r}\,dr - \frac{\alpha_0\rho_0}{2}\frac{\partial \alpha}{\partial T}\int_0^\infty r^2 e^{-\alpha_0 r}\,dr\right] = \\ &= \rho_0+\cos\varphi\frac{\partial T}{\partial x}\frac{1}{\alpha_0 W}\frac{\partial}{\partial T}(W\rho). \end{aligned}\right\} \quad [VIII, 268]$$

Вернемся к обозначениям, которыми мы пользовались в предыдущем параграфе. Вместо плотности энергии ρ будем рассматривать N упругих квантов $h\nu$ в единице объема. Мы получим:

$$N = N_0+\cos\varphi\frac{\partial T}{\partial x}\frac{1}{\alpha_0 W}\frac{\partial}{\partial T}(WN_0).$$

Предположим, что W не зависит от температуры. Наша формула получает тогда вид [250]:

$$\left.\begin{aligned} N=N_0+\varkappa\psi=N_0+\frac{2\pi a}{kT}\frac{e^{\xi}}{(e^{\xi}-1)^2}K';\\ \xi=\frac{h\nu}{kT};\quad a=\frac{v}{W}\cos\varphi;\\ K'=\frac{hW}{2\pi\alpha_0 T}\frac{\partial T}{\partial x}. \end{aligned}\right\} \qquad \text{[VIII, 269]}$$

Тепловой поток на единицу поверхности определяется таким образом:

$$C_x=-\sum N h\nu W\cos\varphi=-\sum a^2\psi\, hW^2=$$
$$=-K'\frac{8\pi^2(kT)^4}{3h^3W^3}J_4.$$

Интегрирование производится так же, как и в [258], при $V=1$. Мы получаем для доли участия продольных упругих волн в теплопроводности выражение:

$$\varkappa_{\text{колеб}}=\frac{4\pi k}{3\alpha_0 W^2}\left(\frac{kT}{h}\right)^3 J_4=\frac{4\pi kl}{3W^2}\left(\frac{kT}{h}\right)^3 J_4. \qquad \text{[VIII, 270]}$$

При желании учесть не только продольные, но и поперечные волны, выражение [270] нужно было бы приблизительно утроить. Примем, что уравнение [270] пригодно, и комбинируем его с [265]. Получаем:

$$K=K'\left[1+\frac{4\pi^2 M}{3C^2VT\varkappa_{\text{колеб.}}}\left(\frac{kT}{h}\right)^3\frac{J_4^2}{J_5}\right]. \qquad \text{[VIII, 271]}$$

При высоких температурах теплопроводность металла, как известно, гораздо больше, чем изолятора. Если взять для теплопроводности $\varkappa_{\text{электр}}$, вызываемой электронами, величину [211], которая следует из теории, изложенной в § 24, а именно:

$$\varkappa_{\text{электр}}=\frac{6\pi^2 M\gamma^2(k\theta)^2}{3h^3VC^2}\cdot\frac{\pi^2 k}{3}\quad(\gg\varkappa_{\text{колеб}}),$$

то получим:

$$\left.\begin{aligned} K=K'\left[1+\frac{\varkappa_{\text{электр}}}{\varkappa_{\text{колеб}}}\frac{3}{2\pi^2\gamma^2}\left(\frac{T}{\theta}\right)^2\frac{J_4^2}{J_5}\right]=\\ =K'\left[1+\frac{\varkappa_{\text{электр}}}{\varkappa_{\text{колеб}}}\frac{1}{3\pi^2\gamma^2}\right]. \end{aligned}\right\} \qquad \text{[VIII, 272]}$$

При высокой температуре J_4 равно приблизительно $\frac{1}{3}\left(\frac{\theta}{T}\right)^3$ и J_5 равно приблизительно $\frac{1}{4}\left(\frac{\theta}{T}\right)^4$. Стало-быть, несомненно, что при этих условиях $\varkappa_{\text{колеб}}$ должно быть очень мало сравнительно с $\varkappa_{\text{электр}}$. Следовательно, и K' очень мало сравнительно с K; *этим оправдывается блоховское приближение* (и все вычисления § 113—114).

При *низких температурах* интегралы J_4 и J_5 делаются постоянными. Чтобы оставались применимы те же гипотезы, нужно быть уверенным, что длина свободного пути упругих волн l увеличивается не быстрее, чем пропорционально T^{-1}. Только тогда из [265] все еще следует, что $K' \ll K$. Этот вопрос должен быть тщательно исследован. В изоляторах это условие наверно не выполняется. Из глубокого исследования Пейерльса видно, что „упругая проводимость" $\varkappa_{\text{колеб}}$ при низких температурах должна увеличиваться по показательному закону, если тело совершенно однородно. При загрязнениях $\varkappa_{\text{колеб}}$ увеличивается все таки еще пропорционально T^{-1} — стало-быть (по [271]) слишком быстро для блоховской теории. Таким образом, следовало бы еще подробнее исследовать условия для теплопроводности металлов при низких температурах.

120. Значение аномальных столкновений (процессов переброса)

В § 108 было упомянуто, что, кроме нормальных столкновений, происходят, хотя и гораздо реже, такие столкновения, при которых слагающие волновых чисел не остаются неизменными. Для них на основании [132] или [144] имеет место:

$$\left.\begin{aligned}\vec{a}_2 &= \vec{a}_1 + \vec{A}\\ \nu_2 &\simeq \nu_1 + \nu\end{aligned}\right\} \quad \vec{A} = \vec{a} + \frac{\vec{n}}{\mathfrak{d}}$$

$$\left.\begin{aligned}\vec{a}_2 &= \vec{a}_1 - \vec{A}'\\ \nu_2 &\simeq \nu_1 - \nu\end{aligned}\right\} \quad \vec{A}' = \vec{a} + \frac{\vec{n}}{\mathfrak{d}}$$

(все сложения, подразумевается, векторные).

Вектор $\vec{n}$ имеет слагающие положительные или отрицательные, но всегда выраженные целыми числами.

Мы установили, что аномальные столкновения могут происходить только с быстрыми электронами. При таких столкновениях и значения ν (частоты упругих волн) обыкновенно велики. Из фиг. 41 видно, что кривая (0,0), которая относится к нормальным столкновениям, проходит всегда через начало координат. При

низких упругих частотах, которые при достаточно низких температурах одни только и возбуждаются, бывают, следовательно, только нормальные столкновения. Ветви кривых (0, —1) или (—1, —1) или (—1, 0), которые относятся к нормальным столкновениям, проходят в довольно большом удалении от нулевого положения. Такие столкновения происходят поэтому только при более высоких частотах колебания.

Этот пункт заслуживает подробного рассмотрения. При низких температурах, как упомянуто, возбуждаются только малые частоты ν. По функции Ферми почти все электроны имеют скорости ниже предельной скорости v'. Им соответствуют векторы $\vec{a}_1$ с абсолютными величинами меньшими, чем a_1' [102]:

$$a_1' = \left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{1/3} = \frac{1}{2d}\left(\frac{3\gamma}{\pi}\right)^{1/3};$$

если решетка (кубическая) обладает параметром d и ионы решетки несут заряд γ. Число электронов с скоростями большими, чем v', очень мало и убывает по показательному закону согласно [171] пропорционально:

$$\frac{1}{e^{\varepsilon}+1}, \qquad \text{где} \qquad \varepsilon = \frac{E_1 - E'}{kT} = \frac{h^2}{2mkT}(a_i^2 - a_{i'}^{(2)}).$$

Чтобы одна из ветвей кривых, которые соответствуют аномальным столкновениям (например, $n = -1, 0, 0$) проходила через начальное положение, $|a_1|$ должно быть по меньшей мере равным $\frac{1}{2}d$, как это наглядно следует из фиг. 41. В самом деле, кривая может достигнуть начального положения, только если круг с центром в 0 (фиг. 41, вверху) проходит через центр квадрата (—1, 0). Наименьший вектор $\vec{a}_1$, при котором это происходит, есть:

$$a_1 = \frac{1}{2d}; \qquad (b_1 = c_1 = 0).$$

В многовалентном металле ($\gamma = 2, 3 \ldots$) число электронов, которые соответствуют этим условиям, будет значительно; напротив, в одновалентном ($\gamma = 1$) очень мало, как это вытекает из соотношений [102] и [171], так как предел a_1' несколько меньше чем $\frac{1}{2}d$.

Мы предполагаем, что металлическая решетка обладает простой кубической симметрией. Замечания, которые были сделаны в § 103, показывают, что и при всех других видах решетки

условия будут такие же. При многовалентных металлах надо ожидать аномалий, которые обусловливаются брегговскими отражениями, с особенной интенсивностью.

Попытаемся теперь подробнее рассмотреть влияние таких аномальных столкновений.

Формулы [132] и [144], которые были повторены на стр. 385, показывают, что для таких столкновений надо заменить вектор $\vec{a}$ упругой волны вектором $\vec{A}$, который получается от векторного сложения $\vec{a}$ с $\frac{\vec{n}}{d}$ (n-система из трех целых чисел). Подобным же образом формулы [138], [139] приобретают следующий вид:

$$C_2 = \frac{Chi(\vec{l}\cdot\vec{A})}{2\pi m(\nu_1 \pm \nu - \nu_2)}. \qquad \text{[VIII, 273]}$$

Для всех столкновений, как нормальных, так и аномальных, играет роль, следовательно, только скалярное произведение $\vec{l}$ (смещение в упругой волне) на $\vec{a}$ или соответственно на $\vec{A}$*. Поэтому все вычисления, проведенные в § 108, 109 и 110 для нормальных столкновений простой заменой $\vec{a}$ через $\vec{A}$, могут быть применены и для аномальных столкновений. Вероятность столкновений определенного рода пропорциональна соответствующему значению C_2^2 (уравнение [146]). При продольной волне векторы $\vec{l}$ и $\vec{a}$ параллельны друг другу. Поэтому:

$$(\vec{l}\cdot\vec{A})^2 = |l|^2|A|^2\cos^2(\measuredangle Aa) \qquad \text{[VIII, 274]}$$

(вместо $|l|^2\cdot|a|^2$ для нормальных столкновений). Следовательно, в формуле [151] $|a|^2$ должно быть заменено через $|A|^2\cos^2(\measuredangle Aa)$. В [155] мы заменили $\frac{|a|^2}{\nu}$ через $\frac{\nu}{W^2}$. При аномальных столкновениях мы должны вместо $\frac{\nu}{W^2}$ сохранить выражение:

$$\frac{|A|^2}{\nu}\cos^2(\measuredangle Aa).$$

---

* Формула [273] была написана Пейерльсом, предположительно и для аномальных столкновений с $|l|\cdot|a|$. Мы рассматриваем в дальнейшем всегда только продольные волны. Но при полном рассмотрении должны быть приняты во внимание также и поперечные волны. Как видно из формул [138] и [139] этого параграфа, поперечные волны могли бы иметь существенное значение для аномальных столкновений.

Формула [158] получает поэтому для аномальных столкновений, которые соответствуют определенной системе целых чисел $n_1 n_2 n_3$ (вектору $\vec{n}$), вид:

$$\left.\begin{aligned} &P(\vec{a}_1, \vec{a}_2, N, \vec{n}) - P(\vec{a}_2, \vec{a}_1, N, \vec{n}) \\ &= \frac{C^2 h^3 |A'^2 \cos^2(\not< Aa)}{4\pi^2 M m^2 \nu} \frac{\sin y}{y} t\,[F_1(1-F_2')N - F_2(1-F_1)(N+1)] \end{aligned}\right\} \text{[VIII, 275]}$$

при

$$y = 2\pi t(\nu_1 + \nu - \nu_2) = -\frac{\pi h t}{m}[|A|^2 + 2|a_1||A|\cos J_1] + 2\pi\nu t,$$

где через J_1 обозначен угол, образуемый векторами $\vec{a}_1$ и $\vec{A}_1$. Выражение [275] определяет полное число электронов типа a_1, которые „разрушаются" рассматриваемым типом аномальных столкновений.

Для столкновений типа [144], о которых мы также упоминали в начале этого параграфа и которые отличаются от типа [132] только появлением знака минус, получается аналогичным образом:

$$\left.\begin{aligned} &P(\vec{a}_1, \vec{a}_2, N, \vec{n}) - P(\vec{a}_2, \vec{a}_1, N, \vec{n}) \\ &= \frac{C^2 h^3 |A'|^2 \cos^2(\not< A'a)}{4\pi^2 M m^2 \nu} \frac{\sin y'}{y'} [F_1(1-F_2')(N+1) - F_2'(1-F_1)N] \end{aligned}\right\} \text{[VIII, 276]}$$

при

$$y' = 2\pi(\nu_1 - \nu - \nu_2)t = -\frac{\pi h t}{m}(|A'|^2 - 2|a_1||A'|\cos J_1') - 2\pi\nu t.$$

Мы начинаем теперь замечать, как могут влиять аномальные столкновения на поток $Q_{\text{колеб.}}$. Мы предполагали, как в § 118 и 119, что отклонения электронов и упругих колебаний от нормального распределения могут быть представлены простыми уравнениями [264] с обоими коэфициентами K и K':

$$\left.\begin{aligned} X &= \frac{2\pi}{kT} K \frac{e^x}{(e^x+1)^2}; \\ \psi &= \frac{2\pi}{kT} K' \frac{e^\xi}{(e^\xi-1)^2}. \end{aligned}\right\} \qquad \text{[VIII, 277]}$$

Наши вычисления имеют, следовательно, только значение приближений. Зато оказывается возможным благодаря упрощению формул произвести вычисления до конца. Выражения [172] сводятся к

$$
\left.\begin{aligned}
&F_1(1-F_2)N-F_2(1-F_1)(N+1)\\
&\quad=\frac{2\pi}{kT}\,\frac{[K(a_1-a_2)+aK']}{(e^{\xi}-1)(e^{\varepsilon}+1)(e^{-\varepsilon-\xi}+1)}\\
&\quad=\frac{2\pi}{kT}\,\frac{(-AK+aK')}{(e^{\xi}-1)(e^{\varepsilon}+1)(e^{-\varepsilon-\xi}+1)}\\
&F_1(1-F_2')(N+1)-F_2'(1-F_1)N\\
&\quad=\frac{2\pi}{kT}\,\frac{[K(a_1-a_2')-aK']}{(e^{\xi}-1)(e^{-\varepsilon}+1)(e^{\varepsilon-\xi}+1)}\\
&\quad=\frac{2\pi}{kT}\,\frac{(A'K-aK')}{(e^{\xi}-1)(e^{-\varepsilon}+1)(e^{\varepsilon-\xi}+1)}
\end{aligned}\right\}\quad [VIII, 278]
$$

Обе формулы [278] соответствуют обоим многократно упомянутым случаям [132] и [144]. Столкновения первого рода уменьшают число N упругих квантов на единицу, столкновения второго рода увеличивают N на единицу. Беря из [275] и [276] полное число столкновений обоих видов и образуя их разность, мы получаем для $\mathrm{d}N$ выражение:

$$
\left(\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}\right)_u=\frac{C^2h^3|A|^2\cos^2(\measuredangle Aa)}{2\pi kTMm^2\nu}\left[\frac{(AK-aK')}{(e^{\xi}-1)(e^{\varepsilon}+1)(e^{-\varepsilon-\xi}+1)}\,\frac{\sin y}{y}t+\right.
$$
$$
\left.+\frac{(A'K-aK')}{(e^{\xi}-1)(e^{-\varepsilon}+1)(e^{\varepsilon-\xi}+1)}\,\frac{\sin y'}{y'}t\right].
$$

Значок u должен означать, что дело идет о „процессах переброса".

Теперь мы должны интегрировать по всем векторам $\vec{a}_1$, т. е. по всем электронам. Обозначаем $\measuredangle Aa_1$ опять через J_1 и поверхностный угол, который определяет положение в пространстве плоскости Aa_1 относительно неподвижной плоскости, проведенной через A, через Φ'. Точно так же как в [245], мы получим для элемента дифференцирования выражение:

$$
2V|a_1|^2\,\mathrm{d}|a_1|\sin J_1\,\mathrm{d}J_1\,\mathrm{d}\Phi'.
$$

Интегрирование по J_1 приводит к исчезновению резонансных членов с $\frac{\sin y}{y}$. Вычисление похоже на произведенное в [246]. Интегрирование по Φ' дает 2π, так как ни одна из функций не зависит от Φ'. Мы получаем таким образом:

$$
\left.\begin{aligned}
&\left(\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}\right)_u=V\frac{C^2|A|\cos^2(\measuredangle Aa)}{MW|a|}\cdot\frac{(AK-aK')}{e^{\xi}-1}\times\\
&\times\left[\int\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{(e^{\varepsilon}+1)(e^{-\varepsilon-\xi}+1)}+\int\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{(e^{-\varepsilon}+1)(e^{\varepsilon-\xi}+1)}\right].
\end{aligned}\right\}\quad [VIII, 279]
$$

Для проверки этого результата легко можно показать, что в случае $A=a$ (т. е. $n_1=n_2=n_3=0$) [279] приводится к прежней формуле [251]. Поэтому достаточно положить в [251] $b(\xi)=K'$ и $c(\varepsilon)=K$, как это соответствует упрощенному предположению [277]. Оба относящиеся к ε интеграла, которые входят в [279], имеют тип [225] и равняются $\frac{\xi e^{\xi}}{e^{\xi}-1}$.

Таким образом:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_u = 2\frac{VC^2}{MW}\cdot\frac{|A|\cos^2(\measuredangle Aa)}{|a|}(AK-aK')\frac{\xi e^{\xi}}{(e^{\xi}-1)^2}. \quad \text{[VIII, 280]}$$

Нас интересует теперь нарушение предположенного нами распределения (коэфициентов K и K'), вызванное этими аномальными столкновениями. Чтобы определить его, вычислим соответствующее изменение потока $Q_{x\,\text{колеб}}$ упругих волн:

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{dQ_{x\,\text{колеб}}}{dt}\right)_u &= \sum_n\sum_{abc} a\left(\frac{dN}{dt}\right)_u = \\ = \frac{2VC^2}{MW}\sum_n \int \frac{|A|\cos^2(\measuredangle Aa)}{|a|}(AaK-a^2K')\frac{\xi e^{\xi}}{(e^{\xi}-1)^2}\cdot\frac{4\pi V\nu^2}{W^3}d\nu.\end{aligned}\right\} \text{[VIII, 281]}$$

Определим теперь изменение *полного* потока Q_x. Оно равняется $-\frac{n_1}{d}$ для каждого столкновения, при котором вновь возникает квант $h\nu$, причем сохраняют силу те определения и знаки, которые были приведены вторично в начале этого параграфа. Изменение полного потока Q_x, обусловленное процессами переброса, будет равно таким образом:

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{dQ_x}{dt}\right)_u &= -\sum_n\sum_{abc}\frac{n_1}{d}\left(\frac{dN}{dt}\right)_u = \\ = -\frac{2VC^2}{MW}\sum_n\frac{n_1}{d}\int \frac{|A|\cos^2(\measuredangle Aa)}{|a|}(AK-aK')\frac{\xi e^{\xi}}{(e^{\xi}-1)^2}\cdot\frac{4\pi V}{W^3}\nu^2 d\nu.\end{aligned}\right\} \text{[VIII, 282]}$$

В каждом из этих двух случаев, [281] и [282], следует произвести суммирование по всем частотам $\nu(a, b, c)$. Эта сумма превращается, как в [258] и [261], в интеграл по всем значениям ν, если образовать среднее значение интегрируемого выражения для всех ориентировок вектора $\vec{a}$, — так называемое „среднее сферическое значение". Кроме того, должно быть произведено также суммирование по всем комбинациям целых чисел $n_1\, n_2\, n_3$. Единственно важные значения при этом суть:

$$\pm 1,\ 0,\ 0 \qquad 0,\ \pm 1,\ 0 \qquad 0,\ 0,\ \pm 1.$$

Первая система величин изменяет Q_x, обе другие оставляют Q_x неизменным, но влияют на Q_y или Q_z. Однако нас интересуют и последние два случая, так как действие соответствующих столкновений прибавляется к действию нормальных столкновений, которые также оставляют Q_x без изменений.

121. Электропроводность при низких температурах

Мы произведем вычисление только для низких температур, так как соображения § 119 показали нам, что для высоких температур гипотеза Блоха является приемлемой и аномальные столкновения могут играть только второстепенную роль.

Но при низких температурах мы не знаем, достаточно ли быстро восстанавливается равновесие упругих волн. При таких условиях аномальные столкновения могли бы иметь большее значение. Обсуждение интегралов [281] или [282] упрощается в этом случае тем, что входят только малые значения ν. Интенсивность упругих волн с более высокой частотой ничтожно мала.

Рассмотрим сначала аномальные столкновения вида

$$n_1 = \pm 1, \qquad n_2 = n_3 = 0.$$

Мы можем быть уверены, что все векторы $\vec{a}$ малы в сравнении с $\frac{1}{d}$, так как это значит не что иное, как то, что T мало в сравнении с θ. Чтобы вычислить входящие в [281] и [282] средние значения, будем разлагать отдельные множители по степеням a *и пренебрегать всеми членами с* a^2d^2 (*или* $|a|^2 d^2$) *и т. д.* Рассматривая вместе оба случая получим следующие выражения:

вектор $\qquad \vec{a}(a, b, c); \qquad |a|^2 = a^2 + b^2 + c^2;$

вектор $\qquad \vec{A}\left(a + \frac{n}{d}, b, c\right); \qquad |A|^2 = |a|^2 + \frac{n^2}{d^2} + 2a\frac{n}{d} \simeq \frac{n^2}{d^2} + 2a\frac{n}{d};$

$$\cos(\measuredangle Aa) = \frac{|a|^2 + a\frac{n}{d}}{|a|\,|A|};$$

$$\frac{|A|\cos^2(\measuredangle Aa)}{|a|}\cdot(AK - aK') = \frac{|a|^4 + 2|a|^2 a\frac{n}{d} + a^2\frac{n^2}{d^2}}{\frac{1}{d}|a|^5\left(1 + 2a\frac{d}{n}\right)^{1/2}}\left[a(K - K') + K\frac{n}{d}\right].$$

В знаменатель входит квадратный корень, который представляет собственно $|A|$. При вынесении за скобку множителя $\frac{n}{d}$,

вместо $\frac{n}{d}$ можно писать $\frac{1}{d}$, если условиться брать в обоих случаях, $n=\pm 1$, положительные значения корней. В числителе стоит, между прочим, член $|a|^4$, которым можно пренебречь в сравнении с $a^2\frac{n^2}{d^2}$. Таким образом получается:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{2|a|^2 an+\frac{a^2n^2}{d}}{|a|^3\left(1+\frac{2ad}{n}\right)^{1/2}}\left[K\frac{n}{d}+a(K-K')\right]=\\
&=\frac{aK}{|a|^3 d^2}(2|a|^2 d+an)\left[1+\frac{ad}{n}\frac{(K-K')}{K}\right]\left(1-\frac{ad}{n}+\dots\right)=\\
&=\frac{aK}{|a|^3 d^2}(2|a|^2 d+an)\left(1-\frac{ad}{n}\frac{K'}{K}+\dots\right)=\\
&=\frac{aK}{|a|^3 d^2}\left(2|a|^2 d+an-a^2 d\frac{K'}{K}+\dots\right).
\end{aligned}\right\}\ [\text{VIII, 283}]$$

В интеграл [281] это выражение входит будучи умноженным на a. Мы должны применить средние по сфере значения:

$$\overline{a}=0,\quad \overline{a^2}=\frac{1}{3}|a|^2,\quad \overline{a^3}=0,\quad \overline{a^4}=\frac{1}{5}|a|^4,\dots$$

и получаем таким образом:

$$\left.\begin{aligned}
&\text{для [281]:}\quad a\overline{\frac{|A|\cos^2(\measuredangle Aa)}{|a|}(AK-aK')}=\frac{|a|}{d}\left(\frac{2}{3}K-\frac{1}{5}K'\right)\\
&\text{[для 282]:}\quad -\overline{\frac{n}{d}\frac{|A|\cos^2(\measuredangle Aa)}{|a|}(AK-aK')}=-\frac{n^2K}{3|a|d^3}.
\end{aligned}\right\}\ [\text{VIII, 284}]$$

Теперь легко видеть, что для обоих интегралов члены, которые соответствуют $n=+1$ и $n=-1$, просто складываются, и что поэтому достаточно удвоить результат:

$$\left(\frac{dQ_{\text{колеб}}}{dt}\right)_{\omega_1}=\frac{16\pi V^2C^2}{MdW}\cdot\left(\frac{kT}{\hbar W}\right)^4\left(\frac{2}{3}K-\frac{1}{5}K'\right)J_4,\quad [\text{VIII, 285}]$$

где

$$J_4=\int_0^{\frac{\theta}{T}}\frac{\xi^4 e^\xi\,d\xi}{(e^\xi-1)^2}.$$

При этом мы перешли от $|a|$ и ν к ξ с помощью соотношения:

$$W|a| = \nu = \frac{kT}{h}\xi.$$

Для второго интеграла мы находим теперь:

$$\left(\frac{dQ_x}{dt}\right)_{n_1} = -\frac{16\pi V^2 C^2}{3Md^3W}\left(\frac{kT}{hW}\right)^2 KJ_2. \qquad \text{[VIII, 286]}$$

Рассмотрим теперь аномальные столкновения $n_1 = 0$, $n_2 = \pm 1$, $n_3 = 0$. Они оставляют полный поток Q_x неизменным, но влияют на $Q_{\text{колеб.}}$ Результат столкновений $n_1 = n_2 = 0$, $n_3 = \pm 1$ будет совершенно такой же, так что для того, чтобы принять их во внимание, нам достаточно удвоить формулы.

Теперь имеет место:

вектор $\vec{A}\left(a,\ b + \frac{n^2}{d},\ c\right)$,

$$|A|^2 \simeq \frac{n^2}{d^2} + 2b\frac{n}{d},$$

$$\cos(\measuredangle Aa) = \frac{|a|^2 + b\frac{n}{d}}{|a|\,|A|}$$

$$\frac{a|A|\cos^2(\measuredangle Aa)}{|a|}(aK - aK')$$

$$= a^2(K - K')\frac{|a|^4 + 2|a|^2 b\frac{n}{d} + b^2\frac{n^2}{d^2}}{\frac{1}{d}|a|^3\left(1 + 2b\frac{d}{n}\right)^{1/2}}$$

$$\simeq \frac{a^2(K - K')}{|a|^3}\left(2|a|^2 bn + b^2\frac{n^2}{d}\right)\left(1 - b\frac{d}{n}\right).$$

Мы должны применить следующие средние величины[1]:

$$\overline{b^2} = \overline{a^2} = \frac{1}{3}|a|^2; \qquad \overline{a^2 b} = 0; \qquad \overline{a^2 b^2} = \frac{|a|^4}{15}.$$

[1] Последняя средняя величина определяется таким образом:

$$\overline{a^2 b^2} = \overline{a^2 c^2} = \frac{1}{2}\overline{a^2(b^2 + c^2)} = \frac{1}{4\pi}\pi|a|^4\int_0^\pi \cos^2\vartheta\sin^3\vartheta\,d\vartheta = \frac{|a|^4}{15}.$$

Содержащаяся в [281] средняя величина будет, следовательно:

$$(K-K')\,a^2\,\overline{|A|\cos^2(\measuredangle Aa)}\,|a| = (K-K')\,\frac{|a|}{15}\,\frac{n^2}{d}.$$

При помощи

$$W|a| = \nu = \frac{kT}{h}\xi$$

получаем теперь из [281]:

$$\left(\frac{dQ_{\text{к колеб}}}{dt}\right)_{u(2\text{ и }3)} = \frac{32\pi V^2C^2}{15M\,dW}\left(\frac{kT}{hW}\right)^4(K-K')\,J_4. \quad \text{[VIII, 287]}$$

Один множитель 2 происходит от обоих случаев $n_2 = \pm 1$, второй от случаев $n_3 = \pm 1$.

Соединим результаты [285] и [287] с формулой [261], § 118, которая представляет нормальные столкновения. При этом примем во внимание соотношение, которое следует из [102] § 103:

$$\frac{d\,kT}{hW} = \frac{T}{2\theta}\left(\frac{3\gamma}{\pi}\right)^{1/3}, \quad (\gamma = \text{валентности}).$$

Получаем:

$$\left(\frac{dQ_{\text{к колеб}}}{dt}\right)_{\text{полное}} = \frac{8\pi V^2C^2}{M\,dW}\left(\frac{kT}{hW}\right)^4\left[\frac{T}{6\theta}\left(\frac{3\gamma}{\pi}\right)^{1/3}(K-K')J_5 + \right.$$
$$\left. + \frac{4}{15}(K-K')J_4 + 2\left(\frac{2}{3}K - \frac{1}{5}K'\right)J_4\right]. \quad \text{[VIII, 288]}$$

Первый член в прямоугольных скобках происходит от нормальных столкновений, второй — от аномальных столкновений u_2 и u_3, третий — от столкновений u_1.

При низких температурах нормальные столкновения практически исчезают, так как число их уменьшается с T^5, тогда как число аномальных столкновений повинуется закону T^4. В отношении упругих волн стационарное состояние достигается при

$$\frac{dQ_{\text{к}}}{dt} = 0; \qquad 2{,}4K = K'. \quad \text{[VIII, 289]}$$

Получается, следовательно, несколько большая ассиметрия упругих волн в сравнении с ассиметрией электронов. Но возможно, что взаимодействие между продольными и поперечными волнами понижает K', так что его величина приближается к величине K.

К каким же выводам относительно электрической проводимости приводят эти результаты? Формула [286] определяет изменение полного потока. Она зависит только от K, т. е. от ассиметрии движения электронов относительно определенного направления. Стационарное состояние может существовать

только тогда, когда изменение [286] силы потока компенсируется влиянием электрического поля:

$$\sum F \frac{da_1}{dt} = N \frac{eE}{h}.$$

Здесь N есть полное число электронов в объеме $V = N_1 d_3 = \frac{Nd^3}{\gamma}$.

Мы получаем таким образом:

$$\left.\begin{aligned} K &= \frac{3N\,Md^3W}{16\pi V^3 C^2} \cdot \left(\frac{hW}{kT}\right)^2 \cdot \frac{eE}{hJ_2} = \frac{3MW^2 h\gamma}{16\pi VC^2 (kT)^2} \cdot \frac{eE}{J_2}, \\ J_2 &= 3{,}39\ldots = \frac{\pi^2}{3}, \end{aligned}\right\} \quad [\text{VIII, 290}]$$

Если перейти от K к электрической проводимости σ (подобно тому, как это было сделано в § 114, уравнения [209], [217] или § 116, уравнения [232], [233]), то при низких температурах для нее получается пропорциональность T^{-2}, что противоречит всем нашим прежним результатам. Как мы видели, вытекающий из блоховской теории закон — пропорциональность T^{-5} — хорошо подтверждается опытом.

Этот результат приносит большое разочарование. Пейерльс избегает его, пользуясь другим законом столкновений. Мы уже указали в § 106, формулы [138], [139], на это отклонение его выводов от наших. Таким образом, он получает для σ при низких температурах пропорциональность T^{-4}, что, хотя и является не столь невозможным, как пропорциональность T^{-2}, но все еще мало вероятно. Вообще представления Пейерльса о столкновениях недостаточно обоснованы и противоречат нашим соображениям в § 106. И в вычислении Пейерльс поступает несколько иначе, чем это делаем мы.

Охарактеризуем кратко его метод вычисления, чтобы показать те трудности, которые побудили нас отвергнуть его. Мы имеем систему уравнений (ср. [169]):

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{dF(a_1 b_1 c_1)}{dt}\right)_N &= -\left(\frac{dF(a_1 b_1 c_1)}{dt}\right)_u + \frac{\partial F}{\partial a_1}\frac{eE}{h} \\ \left(\frac{dN}{dt}\right)_N &= -\left(\frac{dN}{dt}\right)_u. \end{aligned}\right\} \quad [\text{VIII, 291}]$$

Изменение числа F электронов типа $(a_1 b_1 c_1)$, которое вызывается нормальными столкновениями (N) и аномальными (u), должно как раз компенсировать действие электрического поля. Результирующее изменение числа упругих квантов $\frac{dN}{dt}$ также

должно равняться нулю. Пейерльс предполагает, что нормальные столкновения гораздо важнее аномальных. Он переносит члены со значком u в правую часть уравнения [291] и ищет решение последовательными приближениями:

$$F=F_0+F_1+F_2+\ldots \qquad N=N_0+N_1+N_2+\ldots$$

F_0 и N_0 суть две функции, которые удовлетворяют однородным уравнениям [291] и, следовательно, соответствуют полному исключению аномальных столкновений. Как мы уже показали, это функции типа [277] с $K=K'$. Мы вносим функции F_0 и N_0 в правую часть [291] и ищем функции F_1 и N_1, которые удовлетворяют возникшим таким образом уравнениям. Таковые существуют, если только правые части новых уравнений ортогональны к решениям соответствующих однородных уравнений. Это условие было уже нами формулировано в [286], [290]. Определение F_1 и N_1 дает второе приближение. Это вычисление имеет смысл только в том случае, если F_1 и N_1 малы сравнительно с F_0 и N_0. Но мы видели, что эффекты, которые происходят от нормальных столкновений, исчезают при низких температурах пропорционально T^{-5}, тогда как эффекты аномальных столкновений уменьшаются только пропорционально T^{-2}. Следовательно, приближение Пейерльса неверно. F_1 и N_1 гораздо больше, чем F_0 и N_0. В нашем прежнем вычислении это обстоятельство приводило к тому, что не получалось равновесия упругих волн [288], [289] с $K=K'$. Поэтому нужно отказаться от способа Пейерльса. По этой причине мы удовольствовались вышеприведенной, явно грубой приблизительной оценкой. Она должна быть груба, так как мы не доказали, что наши распределения [277], [289] действительно стационарны, но только что они дают стационарный поток Q_x.

Нам представляется нецелесообразным подробно следить далее за этими способами решения, так как полученный выше результат возбуждает большое сомнение в основах всей теории.

Благоразумно ли вообще вводить в теорию процессы переброса Пейерльса?

Нам кажется, что уже по некотором размышлении начинаешь сомневаться в целесообразности предположений Пейерльса, и вот по каким основаниям. Аномальное, характеризуемое тремя целыми числами $n_1 n_2 n_3$ столкновение можно рассматривать как наложение двух процессов:

$$\left.\begin{aligned} &1)\ \vec{a}_1' = \vec{a}_1 + \frac{\vec{n}}{d}, \qquad \nu_1' = \nu_1 \\ &2)\ \vec{a}_2 = \vec{a}_1' + \vec{a}, \qquad \nu_2 \simeq \nu_1' + \nu. \end{aligned}\right\} \qquad \text{[VIII, 292]}$$

Первый процесс есть брегговское отражение от плоскости $n_1 n_2 n_3$, второй — нормальное столкновение. Но теперь

выступает такой существенный пункт: *для внутренних электронов в металле не существует никаких брегговских отражений*. Этот вопрос был нами очень подробно рассмотрен в § 97—102 этой главы. Брегговские отражения могут претерпевать только электроны, попадающие извне на поверхность металла. Для внутренних электронов бывают только аномалии распространения, которые мы подробно исследовали и которые никоим образом не напоминают столкновения.

Нам кажется, следовательно, что для получения правильной теории нужно бы поступать примерно следующим образом. Для внутренних электронов нужно исходить из полных выражений, которые представляют энергию и электрический ток как функции чисел $a_1 b_1 c_1$. Обе эти величины — энергия и плотность тока — обнаруживают для электронов, которые соответствуют брегговским условиям, аномальное изменение скачков, как это было нами описано в § 97—102.

Здесь нужно бы снова начать применять способ Блоха в изложенной уже нами обобщенной форме и считаться при этом с упомянутыми аномалиями. При этом не понадобится вводить никаких процессов, в роде процесса переброса, так как все аномалии содержатся уже в соотношениях Брегга. Таким образом, не боясь особых осложнений, можно будет избежать парадокса Пейерльса. Ведь поток Q_ε, который мы исследовали в предыдущих параграфах, не стоит ни в каком простом соотношении с электрическим потоком. Последний проявляет действительно брегговские аномалии, тогда как поток Q_ε ничего подобного не обнаруживает.

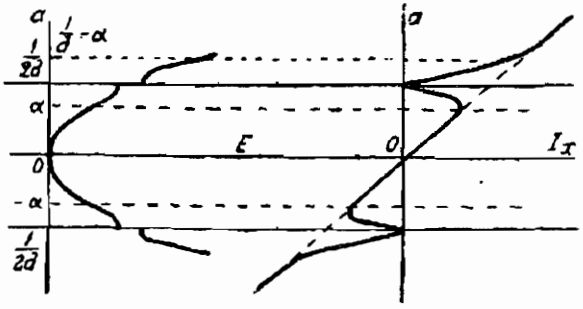
Построенная на этом основании теория должна была бы привести к результатам, которые очень мало отличаются от результатов теории Блоха и вместе с тем, как мы видели, хорошо согласуются с опытом.

Остается еще исследовать, в каких условиях происходит при низких температурах установление равновесия между упругими волнами.

122. Аномалии распространения электронных волн (условия Брегга) и кажущаяся масса электрона; значение их для электромагнитных явлений

Различные кривые, которые мы получили в § 97—102, позволяют вывести ряд замечательных заключений, которые заслуживают детального обсуждения. Будем рассматривать опять кубическую решетку. Пусть электроны движутся в направлении, которое мало отличается от направления Ox. На рис. 29 и 32 мы вычертили кривую, которая изображает изменение

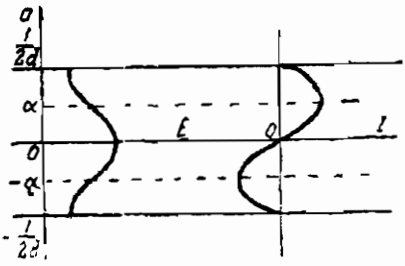
энергии E как функцию от a (т. е. слагающей вектора $-\frac{1}{\lambda}$ вдоль оси Ox). Для $a=\pm\frac{1}{2d}$ появляется аномалия, которая соответствует брегговскому отражению от плоскости (1, 0, 0).



Фиг. 48.

На кривой E этому явлению соответствует место нарушения непрерывности. Рядом с кривыми E мы изобразили на фиг. 48 и 49 также кривые, которые представляют плотность электрического тока J_x как функцию a. Эта последняя кривая имеет нулевые точки при $a=\pm\frac{1}{2d}$ (ср. § 98, уравнение [75] и [76] при $\alpha=0$).

В общем случае между волной a, b, c и волной $a-\frac{\alpha}{d}$, $b-\frac{\beta}{d}$, $c-\frac{\gamma}{d}$ существует связь. В рассматриваемом случае в процессе принимают участие волны a, b, c и $a-\frac{1}{d}$, b, c.



Фиг. 49.

Рассмотрим фиг. 48. Между $-\alpha$ и $+\alpha$ кривые нормальные, т. е. с возрастанием абсолютной величины a возрастает как энергия, так и абсолютная величина электрического тока. Но между α и $\frac{1}{2d}$ (так же, как и между $-\alpha$ и $-\frac{1}{2d}$) все меняется: увеличению a и E соответствует уменьшение электрического тока J_x. Если электрон подвержен действию электрического поля F, то смещение на dx вызывает приращение энергии $dE=F\,dx$. Но вместо ускорения электрона

и соответствующего повышения электрического тока, поле вызывает уменьшение J_x.

Все происходит здесь так, как если бы электрон обладал отрицательной массой. Подобная аномалия может появиться, если наши кривые имеют вид, показанный на фиг. 38. Это опять таки может произойти, если мы применяем для a, b, c „приведенные" величины (см. § 102, фиг. 38, а также фиг. 49). В этом последнем случае кажущаяся масса между $-\alpha$ и $+\alpha$ отрицательна, а между $-\frac{1}{2d}$ и $-\alpha$ $\left(\text{и между } \alpha \text{ и } \frac{1}{2d}\right)$ положительна.

Свободные электроны, которые в электрической проводимости играют решающую роль, проявляют эти аномалии в очень малой степени, так как зона, подвергающаяся возмущению $\left(\alpha \text{ до } \frac{1}{d} - \alpha\right)$, как видно из фиг. 48, очень узка. Следовательно, влияние этих аномалий на электрическую проводимость очень мало. Но это более не имеет места для некоторых других процессов, например, для эффекта Холля.

Пейерльс[1] построил теорию, которая стремится объяснить оба знака эффекта Холля тем, что в одних металлах имеют большее значение электроны с положительной, а в других—с отрицательной кажущейся массой. Эта попытка Пейерльса означает *распространение* теории Блоха на те случаи, в которых, кроме электрического, играет роль также и магнитное поле. Однако такое расширение наталкивается на довольно большие затруднения, так что пока получаются только качественные результаты.

123. Заключительные выводы; значение явлений обмена (Austauschphänomene).

Вся изложенная теория основана на некоторых гипотезах, на которые в заключение целесообразно еще раз указать.

Мы предполагали, что электроны движутся в неизменном силовом поле и оставляли без внимания их взаимодействие между собою. Это справедливо, конечно, только в первом приближении. Электростатические взаимодействия электронов безусловно играют немаловажную роль в движении электронов. Так, поля электронов компенсируют отчасти силовые поля положительных ионов и определяют таким образом *средний потенциал* решетки.

Далее, в результате взаимодействия появляются *интегралы обмена* Гейтлера и Лондона. Это утверждение должно быть формулировано несколько точнее. Приведенные нами до сих пор вычисления хотя и содержат в себе процессы обмена, но только

[1] *Peierls, R.*, Z. Physik, **53**, 255 (1929); Physik. Z., **30**, 273 (1929).

в той мере, в какой они встречаются в постоянном поле решетки. При этом мы оставляли без внимания процессы, которые сами основываются на влиянии электронов на поле. Это очевидно, так как наши статистические рассмотрения основаны на предположении о тождественных электронах. Но „явления обмена" возникают как особые процессы только в том случае, если рассматривать электроны сначала как самостоятельные и отождествленные (например, если приписывать им номера 1, 2, 3, ... и индивидуальные координаты x_1, y_1 z_1, x_2, y_2, z_2, ... и только в конце вычисления учесть их тождественность и принять во внимание, что взаимная замена, например, электронов 1 и 2, не должна иметь никаких заметных последствий. Из этого соображения следует, что проблема вырождена и что устранение этого вырождения ведет к появлению поправочных членов в выражении энергии, которые и называются „интегралами обмена."

Рассмотрим случай двух положительно заряженных центров (a, b) и двух электронов (1, 2). Пусть центры a, b настолько удалены друг от друга, что как первое приближение для собственной функции можно рассматривать обе собственные функции Шредингера $\varphi_a(x)$ и $\varphi_b(x)$ отдельных атомов. Мы отмечаем еще верхними значками r или l состояния с моментом количества движения спина, направленным направо или налево. Возможные антисимметрические комбинации суть:

$$\left.\begin{aligned}
\psi_{ab} &= \begin{vmatrix} \varphi_a^r(x_1) & \varphi_a^r(x_2) \\ \varphi_b^r(x_1) & \varphi_b^r(x_2) \end{vmatrix}, \\
\psi_a &= \begin{vmatrix} \varphi_a^r(x_1) & \varphi_a^r(x_2) \\ \varphi_b^l(x_1) & \varphi_b^l(x_2) \end{vmatrix}, \\
\psi_b &= \begin{vmatrix} \varphi_a^l(x_1) & \varphi_a^l(x_2) \\ \varphi_b^r(x_1) & \varphi_b^r(x_2) \end{vmatrix}, \\
\psi &= \begin{vmatrix} \varphi_a^l(x_1) & \varphi_a^l(x_2) \\ \varphi_b^l(x_1) & \varphi_b^l(x_2) \end{vmatrix},
\end{aligned}\right\} \qquad \text{[VIII, 293]}$$

Магнитными энергиями, которые обусловлены связью моментов спина, можно сначала пренебречь. Вычисление возмущения показывает, что в качестве линейных комбинаций, из которых исходят в нулевом приближении, нужно выбрать следующие:

$$\psi_{ab}, \quad \psi, \quad \psi_+ = \psi_a + \psi_b, \quad \psi_- = \psi_a - \psi_b.$$

Энергия возмущения первых трех функций есть нуль, так что соответствующая им энергия в первом приближении равняется:

$$E_a + E_b.$$

Для четвертой функции будет введена поправка:

$$\varepsilon = -2J = -2\int \varphi_a(x_1)\,\varphi_b(x_2)\left[\frac{2e^2}{r_{12}} + V_a(x_1) + V_b(x_1) + V_a(x_2) + V_b(x_2)\right]\varphi_a(x_2)\,\varphi_b(x_1)\,dx_1\,dx_2. \quad \text{[VIII, 294]}$$

J есть интеграл обмена Гейтлера-Лондона. Он содержит потенциалы V_a и V_b обоих положительных ионов, которые действуют на тот или другой электрон, а также взаимный кулоновский потенциал $\frac{e^2}{r_{12}}$. Последний член был чужд до сих пор нашей теории. Если принять во внимание знаки потенциальных энергий электронов и ионов, то можно легко заметить, что, если взаимодействие электронов сильно, то J должно быть положительно. При малом взаимодействии J делается отрицательным.

Магнитные свойства тел дают право высказаться о величине и знаке интеграла J. Теория феромагнитизма Гейзенберга основывается на предположении, что J велико и положительно. Следовательно, в ферромагнитных металлах (Fe, Co, Ni) должно иметь место сильное взаимодействие между электронами. Если J мало, то надо ожидать парамагнитных свойств соответственно закону Кюри. Парамагнитизм Паули, зависящий от температуры, можно объяснить только, если J отрицательно и обладает большой абсолютной величиной:

$$kT \ll -J.$$

На основании этого можно, конечно, утверждать, что член $\frac{e^2}{r_{12}}$ в интеграле [294] должен быть очень мал. Пренебрегая взаимодействием электронов, мы допустили очень малую ошибку. Преобладающая главная часть интеграла обмена происходит от постоянных потенциалов ионов V_a и V_b, и эта часть содержалась с самого начала в наших вычислениях, которые основаны на представлении о неразличаемых электронах в постоянном поле ионов[1].

Нам кажется, таким образом, что, если мы примем в расчет взаимодействия между электронами, это не внесет большого

[1] Это следует непосредственно из соображений § 95 и 96. Ср. точку зрения Блоха в „Leipziger Vorträge," Leipzig, S. Hirzel, (1930), которая значительно отличается от разделяемой здесь.

изменения в теорию свободных электронов, по крайней мере пока остаются без рассмотрения магнитные металлы. Однако было бы очень желательно построить полную теорию, которая не пренебрегала бы членами обмена, так как наличие последних могло бы привести к новым интересным результатам.

В приложении 3, в конце книги, можно найти еще некоторые результаты, которые касаются только что изложенной проблемы и которыми автор обязан недавним беседам с Нордгеймом и Пейерлсом.

IX. Вырожденный электронный газ и распределение электрического потенциала. Строение атома и различные приложения

124. Уравнение Ферми и Томаса для потенциала

Ферми и Томас изучили распределение электронов, образующих вполне вырожденный газ, в области, где существует электрический потенциал. Эти электроны реагируют на изменение распределения потенциала по закону, который может быть легко установлен. Формулы эти имеют очень интересные приложения, которых мы бегло и коснемся [1].

Пусть нам дано распределение электронного газа (облако) с плотностью достаточно большой, для образования вырожденного газа в области с электрическим потенциалом P, изменяющимся от точки к точке. Мы видели, что условия равновесия представляются в виде [VII, 105]:

$$\varphi + eP = C,$$

где $e = -\varepsilon$ заряд электрона и C — значение химического потенциала для электрона в пустоте при температуре T. При всех обычных условиях C равно нулю, и:

$$\varphi - \varepsilon P = 0, \qquad [IX, 1]$$

при чем:

$$\varphi = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3}, \qquad [IX, 2]$$

[1] *L. H. Thomas*, Proc. Cambr. phil. Soc., т. 23 (1927), стр. 713. *E. Fermi*, Rend R Acad. Lincei, т. 6, (1927), стр. 602; т. 7, (1928), стр. 342 и 726; Zts. f. Phys. т. 48, (1928), 49 стр. 550; Leipziger Vorträge, (1928), Hirzel Leipzig, стр. 95 *F. Rasetti*, Rend. R. Lincei, т. 7 (1928), стр. 915; Zts. f. Phys. т. 49, (1928), стр. 546; *G. Gentile* и *E. Majorana*, Rend. R. Lincei, т. 8, 229, (1928); *J. Frenkel*, Zts. f. Phys. т. 51, (1928), стр. 232; *Lennard-Jonnes* и *Woods* H. J. Proc. Roy. Soc., Lond., 120, (1928), стр 727.

[Вывод уравнения Томаса из общего приближенного метода Гартри Фока см. у *Dirac*'а, Proc. Camb. Phil. Soc. (1930) и в книге *Дирака*, Основы квантовой механики (русское издание). (Прим. переводчика).

где n число электронов на см^3 в рассматриваемой точке. Уравнение [1] дает нам, следовательно:

$$n=\frac{8\pi}{3h^3}(2m\varepsilon P)^{3/2}. \qquad [IX, 3]$$

Написанное условие соответствует простому физическому результату, а именно: в каждом месте электроны имеют такую максимальную скорость v', что их кинетическая энергия $\frac{1}{2}mv'^2$ будет самое большее равна εP, т. е. что их общая энергия $\leqslant 0$.

Мы видели, что при наличии n электронов на единицу объема вырожденный газ представляет состояние постоянного движения даже при абсолютном нуле (§ 78) и что электроны обладают всеми скоростями, заключенными между нулем и максимальной скоростью v', которая определена соотношением [VII, 6]:

$$\frac{8}{3}\pi(mv')^3=nh^3. \qquad [IX, 4]$$

Максимальная кинетическая энергия электрона будет, следовательно:

$$\frac{1}{2}mv'^2=\frac{h^2}{2m}\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3}=\varphi. \qquad [IX, 4']$$

Таким образом, условие [1] соответствует максимальной кинетической энергии εP, как-раз достаточной для того, чтобы позволить электронам двигаться в интересующей нас области, но лишающей их возможности уйти в бесконечность.

Между электронной плотностью n и потенциалом P, существует, следовательно, соотношение [3], и мы должны присоединить к нему еще уравнение Пуассона

$$\Delta P=-4\pi\rho=4\pi n\varepsilon, \qquad [IX, 5]$$

что дает нам окончательное уравнение для потенциала P:

$$\Delta P=\frac{32\pi^2\varepsilon}{3h^3}(2m\varepsilon P)^{3/2}. \qquad [IX, 6]$$

Это и есть замечательное уравнение, полученное Ферми и Томасом.

125. Строение атома

Известно, насколько сложной задачей является изучение структуры тяжелых атомов, состоящих из центрального ядра $+Ze$, окруженного Z электронами $-\varepsilon$, обращающимися по очень сложным орбитам. Для очень большого числа приложений нет необ-

ходимости вникать в детали структуры, и можно удовлетвориться средними значениями плотности электронов, находящихся на различных расстояниях от ядра, об их скоростях и т. д. Это может быть очень просто сделано с помощью уравнения [6] и с приближением, поистине замечательным.

Допустим, что электронное облако, окружающее ядро, подобно совершенно вырожденному газу и следует вышеуказанным законам. Такое утверждение основано на том факте, что электронные траектории практически не зависят от температуры и что атом обладает компактной структурой с электронами, упакованными наиболее плотно.

В сферических координатах наше уравнение [6] будет иметь вид:

$$\frac{d^2P}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dP}{dr}=\mu P^{3/2}; \qquad \mu=\frac{32\pi^2\varepsilon}{3h^2}(2m\varepsilon)^{3/2}; \qquad [IX, 7]$$

при этом налагаются условия, что P стремится к значению $\frac{Z\varepsilon}{r}$, если r стремится к нулю.

$$rP\to Z\varepsilon, \qquad (r\to 0) \qquad [IX, 8]$$

и что общее число электронов равно Z

$$\int n\,d\tau=Z. \qquad [IX, 9]$$

Это последнее условие эквивалентно тому, что P должно стремиться к нулю при r, стремящемся к бесконечности. Этот результат вполне очевиден после определений предыдущего параграфа. Положим

$$x=r\mu^{1/3}(Z\varepsilon)^{2/3}; \qquad \chi=\frac{xP}{\mu^{1/3}(Z\varepsilon^{4/3})}. \qquad [IX, 10]$$

Тогда наше уравнение будет приведено к виду:

$$\frac{d^2\chi}{dx^2}=\frac{\chi^{3/2}}{\sqrt{x}}. \qquad [IX, 11]$$

Предельные условия будут:

$$\chi(0)=1; \qquad \chi(\infty)=0. \qquad [IX, 12]$$

Функция χ была вычислена с помощью методов численного интегрирования и были получены следующие результаты:

Таблица 13

x	$\chi(x)$	x	$\chi(x)$	x	$\chi(x)$	x	$\chi(x)$
0	1	0,8	0,485	8,0	0,037	38	0,0013
0,01	0,985	0,9	0,453	9,0	0,029	40	0,0011
0,02	0,972	1,0	0,425	10	0,024	45	0,00079
0,03	0,959	1,2	0,375	12	0,017	50	0,00061
0,04	0,947	1,4	0,333	14	0,012	55	0,00049
0,05	0,935	1,6	0,297	16	0,0093	60	0,00039
0,1	0,882	1,8	0,268	18	0,0072	65	0,00031
0,15	0,836	2,0	0,244	20	0,0056	70	0,00026
0,2	0,793	2,5	0,194	22	0,0045	75	0,00022
0,25	0,758	3,0	0,157	24	0,0037	80	0,00018
0,3	0,721	3,5	0,130	26	0,0031	85	0,00015
0,35	0,691	4,0	0,108	28	0,0026	90	0,00012
0,4	0,660	4,5	0,093	30	0,0022	95	0,00011
0,5	0,607	5,0	0,079	32	0,0019	100	0,0001
0,6	0,562	6,0	0,059	34	0,0017		
0,7	0,521	7,0	0,046	36	0,0015		

Знание функции χ вполне определяет потенциал в каждом частном случае:

$$P=\frac{Ze}{r}\chi\left(r\mu^{1/3}(Ze)^{1/3}\right). \qquad [IX, 13]$$

откуда сразу же можно получить электронную плотность по формуле [3]:

$$n=\frac{8\pi e^3}{3h^3}(2mZ)^{3/2}\left(\frac{\chi}{r}\right)^{3/2}. \qquad [IX, 14]$$

126. Образование последовательных электронных оболочек в атоме

В атоме различают последовательные электронные оболочки K, L, M, N, O, в которых электроны обладают главным квантовым числом, равным 1, 2, 3, 4, 5. Изучение свойств элементов по таблице Менделеева позволило определить эти различные оболочки и эмпирически найти число электронов, заключающееся в каждой из них, для каждого химического элемента.

В каждой оболочке электроны различаются по их моменту количества движения, т. е. по азимутальному квантовому числу k, измеряющему момент количества движения в квантовых единицах $\frac{h}{2\pi}$. По старой квантовой теории для k допускались-

значения 1, 2, 3 ... при условии $k \leqslant n$; для различных оболочек это давало следующую таблицу значений

Шкала K	L	M	N	O	P	Q
$n=1$	2	3	4	5	6	7
$k=1$	1—2	1—3	1—4	1—5	1—6	1—7
$l=0$	0—1	0—2	0—3	0—4	0—5	0—6

По волновой механике эти результаты изменились, так что момент количества движения стал числом $l=k-1$, которое может принимать все значения, заключающиеся между нулем и $n-1$.

Эти числа представляют собой значения момента количества движения орбиты. При желании получить общий момент количества движения j электрона надо прибавить момент вращения самого электрона (спин) $s=\pm\frac{1}{2}$.

При переходе от одного атома к другому, прибавленный электрон занимает место на той свободной орбите, энергия которой минимальна; число таких орбит и смысл слова „свободная орбита" уточнены принципом Паули. Эта орбита с минимальной энергией вовсе не должна быть внешней, и известно, что группа редких земель соответствует присоединению электронов на достаточно глубокие орбиты.

Что может нам дать изложенная сейчас теория образования электронных оболочек? Она позволяет подсчитать, по крайней мере приближенно, число электронов с данным квантовым числом k (или l). Формула [14] дает нам плотность электронов n на расстоянии r от ядра; по этой плотности n_1 мы найдем скорости электронов в данной области, которые будут заключаться между нулем и максимальной скоростью v', найденной из формулы [4]. Эти скорости равномерно распределены по всем направлениям; следовательно, мы можем легко подсчитать число электронов, имеющих данный момент количества движения; вычисления эти основаны на гипотезе полного вырождения, также как и в § 78.

Возьмем единичный объем, расположенный на расстоянии r от ядра. Число электронов, количество движения которых имеет *составляющую, перпендикулярную радиусу* и заключающуюся между p и $p+\mathrm{d}p$, будет равно:

$$\frac{8\pi}{h^3}\sqrt{p'^2-p^2}\cdot p\,\mathrm{d}p=\frac{8\pi}{h^3}\sqrt{\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3}h^2-p^2}\cdot p\,\mathrm{d}p.$$

В самом деле в пространстве моментов все электроны расположены в сфере радиуса p'; v' есть максимальное значение количества движения. Интегрирование этого выражения на самом деле дает общее число n электронов при учете условий [4].

Для электронов, рассмотренных выше, момент количества движения заключается между

$$\Pi = rp \quad \text{и} \quad \Pi + d\Pi = r(p + dp),$$

и, следовательно, число электронов, имеющих момент количества движения, заключающийся между Π и $\Pi + d\Pi$, будет:

$$\frac{8\pi}{h^3}\frac{\Pi}{r^2}\sqrt{\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3}h^2 - \frac{\Pi^2}{r^2}}\,d\Pi.$$

Мы должны умножить это на элемент объема $4\pi r^2 dr$ и проинтегрировать по r, так как мы ищем общее число электронов, заключающихся в нашем атоме с моментом количества движения Π, $\Pi + d\Pi$. Это дает нам:

$$dN = \frac{32\pi^2}{h^3}\Pi\,d\Pi\int_0^\infty \sqrt{\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{1/3}h^2 - \frac{\Pi^2}{r^2}}\,dr. \qquad [IX, 15]$$

Заменим n его значением [14] и выразим Π в квантовых единицах:

$$\Pi = k\frac{h}{2\pi},$$

откуда:

$$dN_k = \frac{8}{h}k\,dk\int\sqrt{\left(2mZe^2 r\chi - \frac{h^2k^2}{4\pi^2}\right)}\frac{dr}{r}. \qquad [IX, 16]$$

Перейдя от переменной r к переменной x, определенной в [10], мы найдем:

$$dN_k = \left(\frac{48Z}{\pi^2}\right)^{1/2}k\,dk\int\sqrt{\left[x\chi - \left(\frac{4}{3\pi Z}\right)^{2/3}k^2\right]}\frac{dx}{x}.$$

Интегрирование распространяется на все значения x, которые оставляют положительным выражение под корнем. Введем функцию:

$$\Phi(A) = \int\sqrt{x\chi - A}\,\frac{dx}{x}, \qquad [IX, 17]$$

и наш результат приобретет вид:

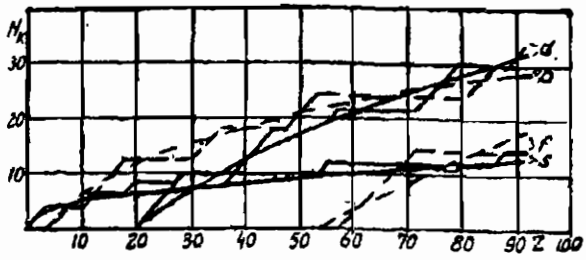
$$dN_k = \left(\frac{48Z}{\pi^2}\right)^{1/2}k\,dk\,\Phi\left[\left(\frac{4}{3\pi Z}\right)^{2/3}k^2\right]. \qquad [IX, 18]$$

Ферми вычислил функцию Φ; она исчезает всегда, когда A превышает 0,49, так как при этом значении выражение под корнем становится отрицательным:

$A=$	0,49	0,4	0,3	0,2	0,1	0
$\Phi(A)=0$		0,36	0,88	1,48	2,2	3,2.

Мы вывели формулу [18], пользуясь классической механикой; известно, однако, что волновая механика дает совершенно аналогичные результаты.

Все же всегда нужно вносить поправку, состоящую в замене k^2 через $k(k-1)$ или $\left(k-\frac{1}{2}\right)^2$, смотря по обстоятельствам. Согласно этим замечаниям Ферми пользуется формулой [18], принимая для k значения $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$, $\frac{7}{2}$..., и подсчитывает числа электронов N_k для различных значений Z.



Фиг. 50.

На фиг. 50 выведенные таким образом результаты сравниваются с опытными данными. Вычисленные кривые непрерывны и монотонны, тогда как экспериментальные результаты дают ступенчатые кривые. Эти кривые обозначены буквами

$$s\left(k=\frac{1}{2}\right),\quad p\left(k=\frac{3}{2}\right),\quad d\left(k=\frac{5}{2}\right),\quad f\left(k=\frac{7}{2}\right),$$

согласно обычным спектроскопическим обозначениям.

Теория, в виду ее статистического характера, не может, очевидно, дать детали всех этих фактов, но общий ход явления представлен весьма удовлетворительно. В частности, можно видеть, с какого элемента Z начинает появляться новая группа электронов. Из фиг. 50 следует, что группы s, p, d, f начинаются соответственно в элементах 1, 5, 21, 55; эти числа очень точно соответствуют водороду ($Z=1$) и бору ($Z=5$); d электроны появляются у скандия ($Z=21$), где начинаются аномалии первого большого периода таблицы Менделеева, и для f-электронов они появляются в редких землях (Церий, 58) очень близко к теоретическому числу 55.

127. Вычисление спектральных термов

При подсчете энергетических уровней электронов в оболочках $K, L, M \ldots$ приходится преодолеть принципиальное затруднение, заключающееся в определении потенциальной энергии взаимодействия электронов друг с другом. Вышеизложенный метод позволяет произвести приближенно этот подсчет.

Возьмем атом Z; мы допускаем, что $Z-1$ электронов распределены по законам, справедливым для атома с номером $Z-1$, и что последний электрон находится на растоянии r от ядра. Подсчет этот был проделан Разетти следующим образом.

Потенциал на расстоянии r для атома с номером $Z-1$ дается по [13] выражением:

$$\frac{(Z-1)\varepsilon}{r}\chi.$$

Увеличим на единицу центральный заряд, не меняя распределения $Z-1$ электронов; это сводится к прибавлению потенциала $\frac{\varepsilon}{r}$. Мы считаем, что электрон находится в этом новом поле и обладает потенциальной энергией

$$-\varepsilon P = -\frac{\varepsilon^2}{r}[1+(Z-1)\chi]. \qquad [IX, 19]$$

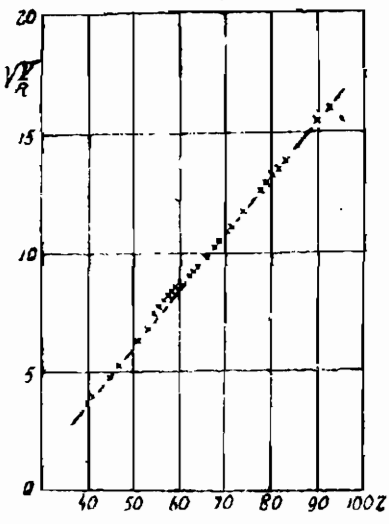
Этот приближенный метод позволяет нам оценить *эффект экранирования*, появляющийся вследствие наличия других электронов и играющий важную роль при подсчете энергии. При нашем вычислении, мы, очевидно, пренебрегаем такими второстепенными явлениями, как, например, эффект резонанса Гейзенберга, и можем надеяться получить только приближенный результат. Разетти проделал расчет до конца для случая терма M_s, эффект экранирования которого очень силен. Эти электроны описывают траекторию, очень мало уклоняющуюся от некоторого среднего расстояния r_0. Если r мало отличается от r_0, то [19] можно разложить в ряд

$$-\varepsilon P = A + \frac{B}{r} + \frac{C}{r^2} \ldots \qquad [IX, 20]$$

с постоянными коэфициентами; движение электронов под действием потенциального поля такого типа может быть точно вычислено при помощи волновой механики. Соответствующая этому случаю функция Шредингера ψ убывает очень быстро, если r начинает заметно отличаться от r_0, что и оправдывает приближение [20].

Результаты подсчета представлены на фиг. 51, где на оси *абсцисс нанесены числа* Z, а на оси ординат — выражение $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ для уровней M_s; крестики дают экспериментальные данные.

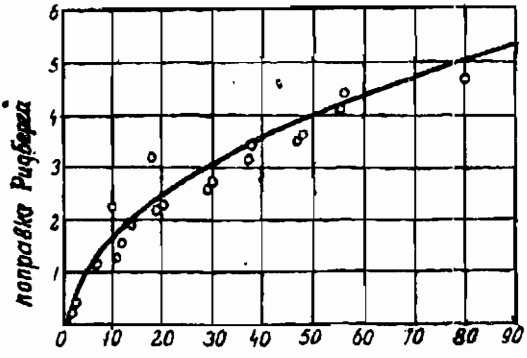
Они располагаются очень близко к теоретической кривой. Здесь введена еще маленькая поправка по теории относительности (релятивистский эффект).



Фиг. 51.

Теми же методами можно воспользоваться при подсчете эффекта экранирования для внешних электронов, т. е. для оптических термов. Этот эффект экранирования учитывается величиной поправки Ридберга. На фиг. 52 нанесены ее средние экспериментальные значения для s уровней различных атомов.

Конечно, здесь есть большие неправильности, но все же точки довольно ясно группируются около правильной кривой, которую можно было вычислить теоретически. Отметим здесь же, что s орбиты электронов почти все проникающие; одна наибольшая часть орбиты лежит вне атома, тогда как другая глубоко проникает в электронные оболочки, лежащие близ ядра. В этих условиях статистические подсчеты не могут быть особенно точными, так как детали строения внешних оболочек атома играют здесь важную роль.



Фиг. 52.

Расчеты были сделаны следующим образом. Рассматривалось решение волнового уравнения Шредингера, соответствующее уровню s и бесконечному квантовому числу, т. е. числам: $n=\infty$ и $l=0$ (или $k=1$). Потенциал задавался формулой [19]; беря $n=\infty$, мы тем самым полагаем энергию равной нулю. Сперва находилось решение уравнения Шредингера для малых значений r, которое затем распространялось на большие значения r при помощи приближенного подсчета[1].

[1] Метод, указанный *L. Brillouin*, Journ. de Phys. et Radium, т. 7, 1926 г., стр. 353 и *G. Wentzel*, Zts. f. Phys. т. **38**, 1926 г., стр. 518.

Можно сравнить это решение с тем, которое получается для водорода. Так как на больших расстояниях потенциал [19] приводится к виду ньютоновского, то можно выбрать два решения, которые на больших расстояниях дают одну и ту же плотность узловых точек; это означает, что орбиты будут одинаковы (для водорода и для рассматриваемого атома), если электрон очень удален от ядра. Это сходство исчезнет на малых расстояниях, и узловых точек для нашего атома будет больше, чем для водорода. Число узловых точек будет ни чем иным, как главным квантовым числом n; таким образом, разность этих чисел дает выражение n^*-n (n^* относятся к нашему атому, n — к водороду) или, скорее, его предельное значение, когда n становится бесконечным.

Эти разности (n^*-n) и являются поправками Ридберга; экспериментально эти разности очень сильно зависят от величины n, так что предыдущий подсчет не может не быть очень грубым.

Не довольствуясь определением средних значений уровней, Джентиле и Майорана пытались определить расстояния между оптическими или рентгеновскими мультиплетами. Подсчет этот достаточно труден. Прежде всего, они пытались найти эмпирически решение волнового уравнения с потенциальной энергией, данной [19]. Трудность заключается в том, что нельзя предвидеть значение энергии, которое даст удовлетворительную собственную функцию. Нужно, следовательно, итти путем последовательных приближений, пробуя написать функцию ψ для различных значений энергии. Получив этот результат, берем из теории вращающегося электрона мультиплетное расщепление

$$\Delta\nu=\frac{e^2h}{8\pi^2m^2c^2}\left(k+\frac{1}{2}\right)\overline{\left(\frac{1}{r^3}\right)}, \qquad [IX, 21]$$

среднее значение $\overline{\frac{1}{r^3}}$ на волновом языке вычисляется из

$$\overline{\left(\frac{1}{r^3}\right)}=\int\frac{1}{r^3}|\psi|^2\,d\tau.$$

Подсчет производится при помощи функции ψ, написанной выше. Приложение к рентгеновским дублетам M_β и к дублетам 6^3P и 7^3P цезия дают очень удовлетворительные результаты. Ошибка не более 10 на 100, т. е. максимум 10%.

Такие эмпирически вычисленные функции ψ могут быть использованы для других приложений, например, для решения вопроса об интенсивности линий. Джентиле и Майорана установили функции, соответствующие значениям $6S$, $6P$ и $7P$ цезия. Обе первые линии главной серии даются переходами:

$$6P-6S, \qquad 7P-6S;$$

их интенсивность подсчитывается с помощью интегралов

$$\int x \Psi_{6s} \Psi_{6p} \, d\tau \quad \text{и} \quad \int x \Psi_{6s} \Psi_{7p} \, d\tau.$$

Отношение вычисленных интенсивностей близко к 125, тогда как для экспериментальных значений оно немного выше 100. Это важный результат, так как до сих пор не находилось объяснения такой большой разности интенсивностей этих двух линий.

128. Группа редких земель. Сродство к электрону у галоидов

14 редких земель очень близки друг к другу по своим химическим свойствам, что объясняется тем, что их внешние электронные оболочки очень похожи друг на друга; дополнительные же электроны садятся не на внешние орбиты, но на орбиты очень глубокие, какими являются 14 орбит $4f$, т. е.

$$n = 4; \qquad l = 3.$$

Для оправдания этого объяснения нужно еще доказать, что эти орбиты $4f$ являются действительно внутренними орбитами и не выходят во внешние оболочки атома. Для элементов, предшествующих редким землям (55 Cs; 56 Ba; 57 La), траектории $4f$ являются внешними. Нужно, следовательно, чтобы при переходе к группе редких земель, начиная с церия 58, размеры и энергия этих орбит резко изменились.

Ферми проделал расчет для элементов 55 и 60, пользуясь выражением для потенциальной энергии [19] и вычисляя численно волновую функцию ϕ для уровня $(4f)$. Он действительно нашел быстрое изменение, необходимое на этом участке. Сама функция имеет следующий вид: она практически везде равна нулю, кроме двух областей: одной близкой к ядру и второй совсем внешней, находящейся на большом расстоянии; для элемента 55 первый максимум очень слаб, второй же гораздо выше. Орбита $(4f)$ будет поэтому внешней. Для элемента 60 отношения будут обратные, и максимум, находящийся вблизи ядра, будет гораздо резче того, который лежит на большом расстоянии, так что орбита должна быть описана как внутренняя.

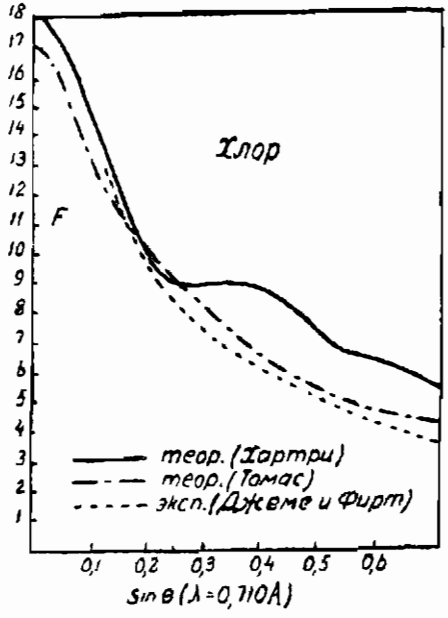
Уровни энергии изменяются с зарядом ядра лишь постепенно; следовательно, все заключается в изменении размеров орбиты при переходе от La к Ce.

Другой вопрос, который можно было бы решить, это вопрос о строении иона галоидов; этот ион удерживает дополнительный электрон и приобретает вид, очень похожий на вид атома благородного газа. Каким образом удерживается добавленный электрон?

Сила, удерживающая его, имеет два источника; прежде всего, мы имеем *эффект потенциала* [13],

$$\frac{Ze}{r}\chi,$$

который исчезает только на больших расстояниях от ядра; к этому нужно добавить эффект „поляризации внутренних слоев", т. е. деформацию электронной оболочки под влиянием добавочного электрона. Этот последний член очень трудно вычислить. Ферми разобрал случай для J, где дополнительный электрон садится на орбиту $5p$. Он произвел подсчет энергии, которая выделяется, когда лишний электрон занимает орбиты $5p$, $5d$, $6s$ или $6p$; из них только орбита $5p$ дает положительное значение и позволяет, таким образом, атому J удержать дополнительный электрон. Вычисленная энергия связи равна 2,2 вольт, вместо 3,6 получаемых на опыте. Разница эта вызывается, очевидно, пренебрежением поляризацией и магнитной связью электронов.



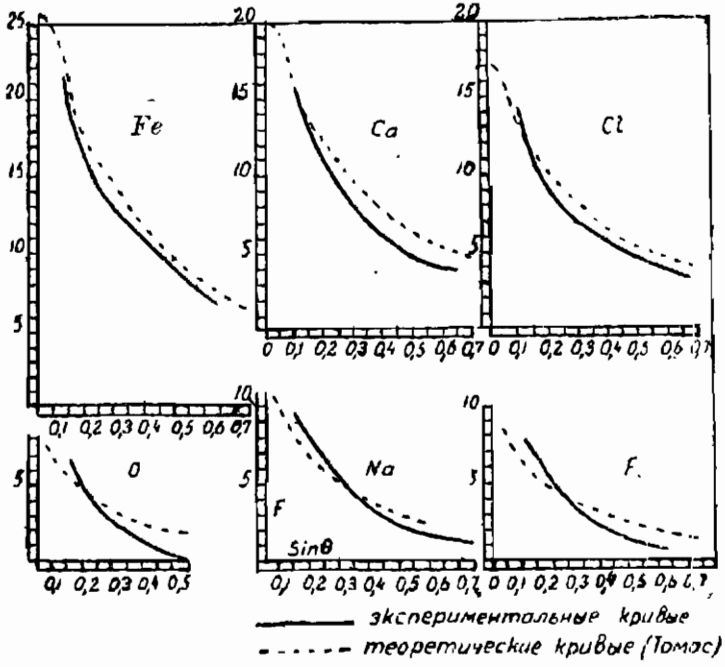
Фиг. 53.

129. Опытные подтверждения и возможное развитие теории

Вся совокупность предыдущих результатов очень интересна и показывает нам, что статистический подход к атому может оказать нам большую услугу, несмотря на свой приближенный и несколько грубый характер. Замечательно, что столь упрощенная точка зрения может привести к таким полным результатам.

Проверка точности статистического метода возможна в следующей области. Томас воспользовался функцией χ, которая определена в § 125, для подсчета плотности электронов, как функции расстояния от ядра (формула [14]). Полученные результаты были широко использованы Брегтом для вычисления интенсивностей диффракционных пятен от рентгеновых лучей в кристаллах.

Данные опыта очень близко подходят к кривой, вычисленной теоретически. Это видно из прилагаемого графика, заимствованного из доклада Брегга на Сольвейском конгрессе в октябре 1928 г. (фиг. 53); здесь мы видим кривые, подсчитанные по методу Томаса и экспериментальные кривые, взятые для Fe, Ca, Cl, O, Na, F. На оси абсцисс отложены синусы углов θ между падающими и отклоненными рентгеновскими лучами. Если бы атом



Фиг. 54.

был точечным, состоящим из n электронов, то интенсивность отклоненных лучей, рассчитанная на атом, не должна была бы зависеть от угла θ; но так как атом занимает некоторый объем, то отклоненные лучи тем менее интенсивны, чем больше угол θ, вследствие интерференции волн, рассеянных разными частями атома. Для каждого угла θ можно тогда определить „число эквивалентных электронов", дающих данную интенсивность отклоненных лучей. Эти то величины и нанесены на ординаты.

На более подробном графике хлора (фиг. 54), показана еще одна кривая, подсчитанная Хартри[1], которая не совсем совпадает с опытными данными.

[1] Phil. Mag. т. 50, (1925), стр. 289.

Резюмируя, мы можем сказать, что метод Ферми и Томаса очень поучителен; он дает результаты весьма близкие к действительности, даже в таких тонких вопросах, как строение атома. Тем больше оснований доверять ему в менее трудных проблемах, как, например, распределении электронов в кристаллической решетке, при учете неравномерностей в распределении потенциальной энергии; посмотрим, что может дать в этом случае статистическая теория.

130. Распределение электронов в металле и на его поверхности

Этот вопрос был изучен с одной стороны Френкелем и с другой Ленард-Джонсом и Вудсом[1]. Подведем итоги полученным результатам. Френкель изучал образование двойного слоя на поверхности металла. Мы видели (§ 85), как может быть исследован этот вопрос с волновой точки зрения. Главную роль здесь играют затухающие волны, но это явление трудно истолковать, вследствие обратного действия электронной плотности на распределение потенциала.

Статистический метод, который мы здесь развили, учитывает это действие, но пренебрегает затухающими волнами. Для случая плоской задачи наше уравнение [6] приводится к виду:

$$\frac{\partial^2 P}{\partial x^2} = \mu P^{3/2}; \qquad \mu = \frac{32\pi^2 \varepsilon}{3h^3}(2m\varepsilon)^{3/2}; \qquad [\text{IX, 22}]$$

предельные условия будут:

$$P = 0; \qquad \frac{\partial P}{\partial x} = 0; \qquad (x \to \infty). \qquad [\text{IX, 23}]$$

Поверхностью металла является плоскость $x=0$, на которой поддерживается некоторый постоянный положительный потенциал P_0. Положим $P' = \frac{dP}{dx}$, тогда наше уравнение [22] можно переписать в виде:

$$\frac{dP'}{dP} P' = \frac{d}{dP}\left(\frac{P'^2}{2}\right) = \mu P^{3/2},$$

откуда:

$$P' = \pm 2\sqrt{\frac{\mu}{4} P^{5/2}}.$$

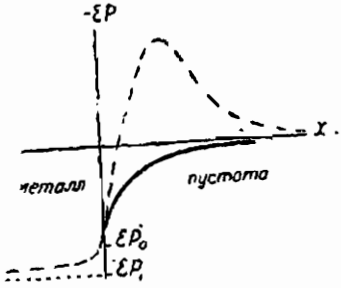
---

[1] *Frenkel, I.*, Z., Phys., 51, 232 (1928); *Lennard-Jones, I. E.*, u. *Woods.*, Proc. Roy. Soc. Lond., **120**, 727 (1928).

Мы должны выбрать знак минус, так как P уменьшается с возрастанием x; получаем:

$$P=\frac{b}{(a+x)^4}; \quad b=16\left(\frac{5}{\mu}\right)^2. \qquad [IX, 24]$$

Это дает нам потенциал, равный нулю на бесконечности и постепенно возрастающий до значения P_0 для $x=0$:



Фиг. 55.

$$P_0=\frac{b}{a^4}; \quad a=2\sqrt{\frac{5}{\mu}}P_0^{-1/4}. \qquad [IX, 25]$$

P_0 имеет порядок величины в несколько вольт, a — порядка $3\cdot10^{-8}$, т. е. меньше, чем расстояние между двумя атомами решетки. Полученная кривая будет иметь ход, показанный на фиг. 55, где на ординате нанесена потенциальная энергия — εP одного электрона.

Возвратимся к фиг. 24 (§ 85); там мы нашли, что кривая — εP должна давать максимум около поверхности металла и иметь вид, аналогичный пунктирной кривой, помещенной здесь.

Постепенное спадание кривой при удалении от металла вызывается присутствием поверхностного заряда, как это следует из главы седьмой.

Внутри металла можно получить *среднее* распределение потенциала, прибавляя к уравнению [22] член, отражающий среднюю плотность положительных ионов n_a с зарядом $Z\varepsilon$:

$$\frac{d^2P}{dx^2}=\mu P^{3/2}-4\pi Z\varepsilon n_a. \qquad [IX, 26]$$

Предельное условие для $x\to-\infty$ будет:

$$P\to P_1=\left(\frac{4\pi\varepsilon Z n_a}{\mu}\right)^{2/3}. \qquad [IX, 27]$$

Надо также написать условие непрерывности для P и $\frac{\partial P}{\partial x}$ на поверхности, ограничивающей металл ($x=0$). Интегрируя, как и раньше, находим:

$$\left(\frac{dP}{dx}\right)^2=\frac{4}{5}\mu P^{5/2}-2\mu_1 P+\mu_2; \quad \mu_1=4\pi Z\varepsilon n_a=\mu P_1^{3/2}.$$

Условие [27] дает нам:

$$\mu_2=\frac{6}{5}\mu P_1^{5/2},$$

откуда:

$$x - a' = -\int_{P}^{P_1} \frac{dP}{\sqrt{\frac{6}{5}\mu P_1^{5/3} - 2\mu_1 P + \frac{4}{5}\mu P^{5/3}}}. \qquad [IX, 28]$$

Условие непрерывности на поверхности, полученное путем сравнения выражений [24] ($x > 0$) и [28] ($x < 0$) определяет постоянные a и a'. Подсчеты эти очень грубы, так как потенциал внутри металлической решетки далеко не постоянен; мы можем даже быть уверены, что этот потенциал будет положителен в той области, где находятся электроны, и отрицателен там, где помещаются ядра. Это, очевидно, вызывает взаимное притяжение; электрон в среднем будет притягиваться группой других зарядов, в общем положительной, а положительный ион точно так же притягивается остальными зарядами.

Мы должны, следовательно, различать средний потенциал P^- для свободных электронов ($P^- > 0$) и средний потенциал P^+ для ионов ($P^+ < 0$). Средняя потенциальная энергия электрона будет $-\varepsilon P^-$, а одновалентного иона εP^+; оба эти выражения отрицательны.

Ленард-Джонс и Вудс пытались доказать и уточнить эти результаты, изучая подробно распределение потенциала внутри решетки; пусть положительные ядра образуют кубическую решетку; поищем решения нашего основного уравнения [6], удовлетворяющее следующим условиям:

$$Pr \to Ze, \qquad r \to 0,$$

где r расстояние до одного из ядер Ze. Сверх того, P должно периодически повторяться в решетке.

Поместим каждое ядро в центр куба так, чтобы ребро куба было равно расстоянию между ядрами; это сводится к тому, что нормальная составляющая $\frac{\partial P}{\partial n}$ должна равняться нулю на всей поверхности куба. К несчастью, вследствие нелинейности уравнения [14], проблема эта трудно разрешима. Авторы удовлетворяются изучением двухмерной задачи. Они допускают, что положительные заряды распределены по прямым, параллельным Oz и образующим квадратную решетку с основаниями, равными $2a$.

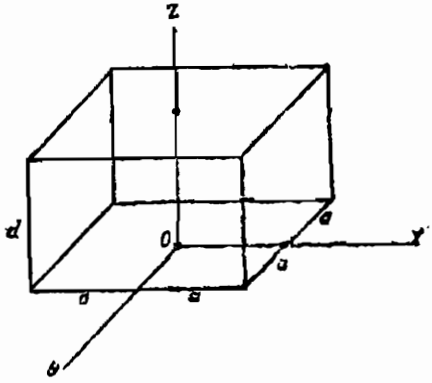
Рассмотрим некоторое сечение этой решетки, заключающееся между двумя плоскостями $z=0$ и $z=d$. Линия положительных зарядов параллельна Oz и проходит через начало координат O, находящееся в центре квадрата со сторонами $2a$.

Мы рассмотрим этот вопрос для случая прямоугольного параллелепипеда с высотой d и квадратным основанием $2a$; для этого нужно переписать условия § 124. Скорость электронов,

движущихся по оси Oz, не играет никакой роли; мы допустим, например, что она квантуется по оси Oz таким образом, что p_z будет равно $\pm\frac{h}{2d}$. По осям x и y мы будем иметь условия, аналогичные [4']:

$$p_x^2+p_y^2 \leqslant 2m\varepsilon P. \qquad [IX, 29]$$

Этим определяется полный объем в фазовом пространстве



Фиг. 56.

$$2\pi(2m\varepsilon P)\frac{h}{2d};$$

деля его на h^3, мы находим число ячеек. Помещая в каждую ячейку по 2 электрона, мы получим число электронов

$$n=\frac{4\pi\varepsilon mP}{dh^2}. \qquad [IX, 30]$$

Эти электроны дадут нам для P уравнение Лапласа:

$$\Delta P=4\pi n\varepsilon=$$

$$=\frac{16\pi^2\varepsilon^2 m}{dh^2}P=k^2P. \qquad [IX, 31]$$

Это уравнение линейно и такого же типа, как и уравнение распространения волн. Оно решается при помощи ряда из бесселевых функций, так как мы решаем задачу только в двух координатах. Налагаемые условия означают, что P стремится к $a\log r$ вблизи одной из линий положительного заряда и $\frac{\partial P}{\partial n}$ равно нулю на поверхности параллелепипеда.

Если r и θ суть полярные координаты плоскости xy, решение может быть дано в виде:

$$P=A_0K_0(r)+\sum_\nu B_\nu I_{4\nu}(kr)\cos 4\nu\theta, \qquad [IX, 32]$$

где ν целое число. K и I суть функции Ганкеля и Бесселя; ряд [32] удовлетворяет условию, наложенному на линию положительных зарядов; чтобы удовлетворить пограничным условиям, нужно правильно выбрать коэфициент B_ν, что требует некоторого искусства. Мы приходим к условиям:

$$2A_0K_{2p+1}(ka)=\sum_\nu B_\nu[I_{4\nu+2p+1}(ka)+I_{4\nu-2p-1}(ka)], \qquad [IX, 33]$$

которые должны удовлетворятся для всех значений p. Эта бесконечная система уравнений может быть решена.

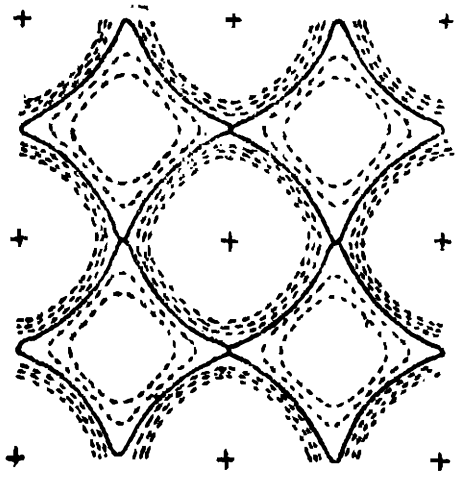
Предыдущий метод дает хорошее приближение вблизи ядер. Около углов квадрата удобнее решать уравнение методом изображений, который дает:

$$P = A_0 \sum K_0(ka) \sqrt{(\xi - 2p)^2 + (\eta - 2q)^2}; \qquad [IX, 34]$$

$$\xi = \frac{x}{a}; \quad \eta = \frac{y}{a},$$

где суммирование распространяется на все целые значения p и q, как положительные, так и отрицательные.

Авторы проделали полный подсчет для частного случая $ka = 2{,}5$. Это соответствует $d = 2a$ и $a = 1{,}66$Å. На фигуре 57 представлены результаты. Крестики показывают линии положительных зарядов или ядер. Вокруг ядра расположены эквипотенциальные линии. Сперва они имеют форму круга, затем деформируются и в пределе мы получаем некоторую линию, которая проходит через всю решетку и делит ее таким образом, что она приобретает вид пчелиных сот. Таким образом, между ядрами находятся замкнутые области, где эквипотенциальные линии окружают вершину квадрата с центром в ядре. Электроны могут быть разбиты на две группы: электроны связанные, остающиеся в области, окружающей ядро, и электроны свободные, которые могут достигать промежуточных областей. Эти свободные электроны образуют род решетки внутри ионной решетки.



Фиг. 57.

По этой теории электроны обладают некоторой кинетической энергией, которая никогда не превосходит энергии, необходимой для выхода из металла. Иными словами, их полная энергия всегда отрицательна, или, самое большее, равна нулю. Пусть теперь P_c будет критический потенциал на эквипотенциальной линии, ограничивающей одну из сот на фиг. 57. Электроны, обладающие полной энергией ниже чем $-eP_c$, будут связанными электронами, вращающимися около ядра без возможности отойти далеко от него. Электроны, обладающие полной энергией, заклю-

ченной между $-eP_c$ и 0, могут циркулировать по всей решетке; эти свободные электроны движутся, не встречая сопротивления; наш металл представляет собой сверхпроводник, так как мы не вводим теплового движения ядер. Это тепловое движение исказило бы всю решетку, размазало бы потенциальную границу P_c между свободными и связанными электронами и допускало бы появление столкновений, которые и обусловливают электрическое сопротивление.

В идеальной решетке, которую мы изучаем, можно подсчитать потенциальную энергию электрона в различных положениях; пусть Ze будет заряд одной из положительных линий (для отрезка длиною d). Энергия электрона соответствует $Z \cdot 1{,}141$ вольта для точки, расположенной посредине между двумя соседними ядрами ($x=0$; $y=a$ или $y=0$, $x=a$); эта энергия уменьшается до $Z \cdot 0{,}713$ вольта для точки, расположенной посреди четырех ядер (т. е. $x=a$, $y=a$). Так как точка, расположенная на половине расстояния между двумя ядрами, находится на критической эквипотенциальной линии, то мы получаем:

$$P_c = Z \cdot 1{,}141$$

в специальном случае, разобранном выше.

Этот пример очень поучителен и заслуживает более детального изучения. Было бы очень интересно сравнить результаты, к которым мы пришли, пользуясь таким методом, с результатами волновой механики, полученными Блохом и цитированными в конце предыдущей главы.

131. Несколько слов о приложениях в астрофизике

Известно, что некоторые звезды имеют плотности, совершенно аномальные по своей величине. Каково может быть состояние материи при таких огромных концентрациях? Некоторые физики[1] искали ответ на этот вопрос при помощи приложения новых статистик и особенно статистики Ферми. В таких плотных звездах невозможно допустить существование атомов в нормальном состоянии, с обычным расположением электронов на орбитах K, L, M. Там нет места для этих орбит, которые и не могут свободно образоваться.

Здесь опять нужно прибегнуть к статистическим методам, для того, чтобы оценить состояние материи и ее распределение под давлением силы тяготения. Некоторые авторы и попытались проделать это довольно произвольным путем; из их работ сле-

[1] *Fowler*, Monthly, Not. R. A. S., т. 87 (1926), стр. 114; *E. C. Stoner*, Phil. Mag., т. 7 (1929), стр. 63; *W. Anderson*, Zts. f. Phys., т. 54 (1929), стр. 433; т. 55 (1929), стр. 386; т. 56 (1929), стр. 851; *I. Frenkel*, Zts. f. Phys. т. 50 (1928), стр. 234.

дует, что при огромных давлениях материя стремится к некоторому состоянию максимальной плотности, превзойти которую невозможно.

Релятивистское увеличение массы становится очень большим, так что электроны, протоны и фотоны приобретают довольно близкие свойства; различие между ними уничтожается. Огромное давление уравнивает их индивидуальные особенности, столь заметные в наших условиях. Мы не имеем возможности входить в детали этих заключений и удовлетворимся лишь упоминанием о них.

X. Квантованный атом; его диссоциация и вероятность различных квантовых состояний

132. Статистика квантованных атомов, постановка вопроса

С точки зрения квантовой статистики атомная модель Бора представляет собой сложную задачу; рассмотрим эту задачу, ограничиваясь сначала наиболее простым случаем атома водорода. Для более сложных атомов главные затруднения остаются те же и лишь усложняются возможностью последовательной ионизации, сопровождающейся отделением 1, 2, 3... электронов. На водороде мы можем попробовать различные методы и сравнивать их результаты. Задача в основном заключается в следующем: нужно найти, при данной температуре, вероятность различных состояний атома и, в частности, долю ионизованных атомов, т. е. разложенных на положительные ионы и свободные электроны. Для получения этого результата нам нужно определить термодинамический потенциал Ψ (или энтропию S).

Рассмотрим сперва один атом водорода (протон $+\varepsilon$, M + электрон $-\varepsilon$, m), находящийся в объеме V. По Бору мы будем иметь следующие уровни энергии:

$$W_n = -\frac{2\pi^2 m\varepsilon^4}{n^2h^2} = -\frac{Rh}{n^2}. \qquad [X, 1]$$

Мы должны подсчитать число элементарных комплексий P_n для каждого уровня; это даст нам квантование в пространстве. Общее квантовое число n может подразделяться на колебательные и вращательные квантовые числа. Пусть k [1]) число вращательных квантов. k может принимать значения: 1, 2,..., n; для более полного определения мы должны фиксировать ориентацию

[1]) Вращательное квантовое число k Бриллюена аналогично обычному азимутальному квантовому числу, соответствующему вращению электрона по орбите. (*Прим. переводчика*).

орбиты в пространстве, задавая квантовое число m, соответствующее вращению вокруг фиксированного направления Oz[1]. m может принимать значения $-k, -k+1, -k+2, \ldots -k+3 \ldots -1, 0, +1 \ldots +k-1$ и k; это дает в общей сумме $2k+1$ возможных значений. В общем, число комплексий равно числу сочетаний из n и k, т. е.

$$\left.\begin{aligned}\prod_n = \sum_{k=1}^{k=n}(2k+1) = 3+5+\ldots+(2n+1) = \\ = (n+1)^2-1 = n(n+2).\end{aligned}\right\} \qquad [X, 2]$$

Но можно считать иначе, следуя часто употребляющемуся правилу, что число m может принимать все целые значения, заключающиеся между $-k$ и $+k$, кроме нуля. Это дает нам $n(n+1)$ комплексий вместо $n(n+2)$. Мы придем к тем же результатам, считая k и m дробными, половинными числами.

В волновой механике получаются несколько иные результаты, так как момент количества движения задается числом:

$$l = (k-1) = 0,\ 1,\ 2, \ldots, (n-1),$$

в то время как m может принимать все целые значения от $-l$ до $+l$; это дает n^2 орбит с одним и тем же главным квантовым числом n. Полученный результат нужно удвоить для того, чтобы учесть собственное вращение электрона, так как на каждой орбите нужно допустить две возможных ориентации электрона.

Итак $$\prod_n = 2n^2. \qquad [X, 2']$$

В дальнейшем мы сохраним коэфициент $\prod_n = n(n+1)$, имеющийся в работах Планка, Фаулера и т. д., чтобы упростить сравнение наших формул с результатами этих авторов; подстановка коэфициента $2n^2$ не изменила бы ничего существенного в наших рассуждениях.

Воспользуемся классическими статистическими методами, выведенными в главе четвертой; вычислим статистическую сумму Z:

$$e^{-\frac{\phi}{kT}} = Z = \sum \prod_n e^{-\frac{W_n}{kT}} = \sum_{n=1}^{n=\infty} n(n+1)\ e^{-\frac{Rh}{n^2kT}}. \qquad [X, 3]$$

Здесь возникает следующее затруднение: когда n неопределенно увеличивается, энергия стремится к нулю, так что показательная функция стремится к единице; но коэфициент $n(n+1)$ тоже неопределенно увеличивается, так что ряд получается расходящийся! Как избежать этого парадокса? Нужно заметить сразу, что для больших квантовых чисел n орбиты имеют значительные размеры. Если объем V, в который помещен атом, не

[1] По обычной терминологии m—магнитное квантовое число. (*Прим. переводчика*).

бесконечен, то для числа возможных траекторий существует предел и на опыте можно наблюдать, даже в очень разреженном газе, только очень малое число линий серии Бальмера; в спектрах звезд число наблюдаемых линий больше, но никогда не превосходит 60; следовательно, число n, действительно, ограничено.

Орбита с энергией W_n представляет собой эллипс, большая полуось которого a определяется уравнением:

$$-W_n = -\frac{\varepsilon E}{2a},$$

где ε заряд электрона, E—заряд ядра. Это дает нам:

$$a = \frac{\varepsilon E}{2W_n} = \frac{\varepsilon E}{2Rh}\, n^2. \qquad [X, 4]$$

В случае атома водорода:

$$\varepsilon = -E = 4{,}77 \times 10^{-10} \text{ в единицах CGS—E;}$$

$$m = 0{,}88 \times 10^{-27};$$

$$h = 6{,}55 \times 10^{-27};$$

$$Rh = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3} = 2{,}16 \times 10^{-11};$$

откуда получаем

$$2a \simeq 10^{-8} n^2.$$

Для n порядка 100 орбита будет иметь диаметр порядка 10^{-4} см, т. е. будет порядка одного микрона. Совершенно очевидно, что такие траектории могут свободно образовываться только для атомов, очень удаленных один от другого, т. е. в исключительно хорошем вакууме.

Кроме того, нужно принять во внимание величины последовательных членов суммы Z; для $n=1$ мы получим первый очень значительный член, затем величина их будет уменьшаться, и только для очень больших значений она вновь начинает возрастать. Минимум получается для $\frac{Rh}{n^2 kT} = 1$ (если заменить для упрощения $n\,(n+1)$ через n^2). Числовой коэфициент $\frac{Rh}{k}$ равен $1{,}6 \times 10^{-5}$ ($k = 1{,}35 \times 10^{-16}$). В нижеприводимой таблице даны $n_m = \sqrt{\frac{Rh}{kT}}$ для членов минимального значения при различных температурах T; последняя строка показывает отношение первого члена к минимальному члену

$$n_m^2 e^{\frac{Rh}{n_m^2 kT}} : e^{\frac{Rh}{kT}} = n_m^2 e : e^{\frac{Rh}{kT}}$$

Для определения значения этих членов было использовано приближение $e^{2,3} \simeq 10$, что дает для $T = 1$:

$$e^{\frac{Rh}{k}} = e^{160000} \simeq 10^{70000}.$$

Абсолютная температура $T =$	1°	10°	100°	1000°	10 000°
Номер минимальн. члена $\begin{cases} n_m^2 = \\ n_m = \end{cases}$	$1{,}6 \times 10^5$ 400	$1{,}6 \times 10^4$ 126	$1{,}6 \times 10^3$ 40	$1{,}6 \times 10^2$ 12,6	$1{,}6 \times 10$ 4
Отношение первого члена к минимальному	$2{,}2 \times 10^{69994}$	$2{,}2 \times 10^{6995}$	$2{,}2 \times 10^{696}$	$2{,}2 \times 10^{67}$	$2{,}2 \times 10^{4}$

Отсюда видно, что при всех обычных температурах члены вблизи минимума необычайно малы. С другой стороны, минимум достигается при не очень больших значениях квантового числа n, т. е. для чисел, мало отличающихся от тех, для которых ограничение предоставленного атому объема пересечет ряд возможных траекторий. Вследствие малости членов, близких к минимальным, довольно безразлично, где оборвать ряд; сумма Z будет иметь достаточно определенное значение и совсем не будет зависеть от условий концентрации.

Герцфельд, первый изучивший этот вопрос, ставит задачу несколько иначе, чем это сделали мы.

Он вычисляет статистическую сумму Z, останавливаясь на числе n, отличающимся тем, что наибольшая его орбита имеет большую полуось, которая меньше некоторого заданного числа R_0; тогда сфера радиуса R_0 составит объем, предоставленный атому; Герцфельд подсчитывает при помощи числовых данных, мало отличающихся от наших, отношение суммы Z, определенной таким образом, к первому члену или к сумме первых двух членов.

Назовем два первые наиболее важные члена A_1 и A_2. Для $R_0 = 1$ см отношение $\frac{A_1}{Z}$ заключено между 1 и 0,999 для температур меньших, чем 3000°. Отношение $\frac{A_1 + A_2}{Z}$ остается практически равным единице еще при 3700°. При меньшем радиусе $R_0 = 10^{-6}$ см отношение $\frac{A_1}{Z}$ будет равно единице, с точностью до $\frac{1}{1000}$, вплоть до температуры в 7500°. С двумя первыми членами можно достигнуть почти 8900°.

До этих температур в обычных условиях атом водорода будет представлен своими двумя квантовыми состояниями: 1 и 2: высшие состояния будут практически отсутствовать, и никакой тепловой ионизации не будет.

Мы можем проверить это утверждение другим путем. В дальнейшем мы вычислим статистическую сумму Z для свободных электронов и убедимся, что при некоторых условиях она может быть представлена приближенно через выражение:

$$\frac{V}{h^3}\,(2\pi m kT)^{3/2},$$

которое мы уже встречали в теории идеальных газов.

Найдем теперь отношение этой величины к статистической сумме для электрона, связанного с атомом, из которой мы используем, однако, только первый член:

$$e^{\frac{Rh}{kT}} \simeq 10^{\frac{70000}{T}}.$$

Положим, что объем V равняется 10^{-20+x}, и найдем числовой результат (в нормальных условиях объем, предоставленный атому, будет порядка 10^{-20}):

$T=$	$1°$	$10°$	$100°$
$\frac{V}{h^3}\,(2\pi mkT)^{3/2} e^{-\frac{Rh}{kT}} =$	$2{,}2\times 10^{x-69971}$	$7\times 10^{x-6976}$	$2{,}2\times 10^{x-674}$
$T=$	$1000°$	$10\,000°$	$100\,000°$
$\frac{V}{h^3}\,(2\pi mkT)^{3/2} e^{-\frac{Rh}{kT}} =$	$7\times 10^{x-43}$	$2{,}2\times 10^{x-5}$	$7\times 10^{x+1}$

Качественно мы получаем те же результаты: не ионизованный атом бесконечно более вероятен, чем атом ионизованный, вплоть до температур в несколько тысяч градусов. При более высоких температурах соотношение превращается в обратное; наше приближение, ограничивающее число состояний атома только одним, уже не будет справедливо, следовательно, будет иметь место тепловая ионизация. Из огромной величины показателя при низких температурах следует, что изменениями объема V (т. е. концентрацией) можно будет пренебречь, хотя теоретически в очень хорошем вакууме диссоциация всегда возможна.

Ничего похожего не получится, если температура будет значительно выше $10\,000°$, что имеет место в звездах. М. Н. Саха первый показал, как изучение состояний ионизации атома может дать нам сведения о температуре звезд. Следовательно, очень важно разработать теорию, позволяющую уточнить условия диссоциации атомов при таких огромных температурах.

133. Метод Планка; один атом водорода в объеме V

Работы Герцфельда и Планка, дополняющие друг друга, позволяют прийти к интересным результатам. Впоследствии мы рассмотрим другие теории—Юрей, Ферми и Фаулера, приводящие к несколько иным выводам.

Рассмотрим прежде всего случай одного атома (один протон и один электрон), заключенного в объеме V. Мы считаем ядро неподвижным—допущение позволительное в виду большой разницы масс протона и электрона. В статистической сумме Z мы будем различать три части:

$$Z=Z_1+Z_2+Z_3. \qquad [X, 5]$$

Z_1 соответствует всем *положительным значениям* энергии, т. е. гиперболическим орбитам свободного электрона, для которого:

$$0<E<+\infty$$

в Z_2 входят все члены, энергия которых заключена между нулем и некоторым предельным значением $-\gamma$:

$$0\geqslant E\geqslant -\gamma;$$

Z_3 содержит все остальные члены, т. е. уровни с отрицательным значением энергии, заключенные между $-\gamma$ и основным термом $-Rh$:

$$-\gamma\geqslant E\geqslant -Rh.$$

Предельное значение γ выбирается так, чтобы

$$\frac{\varepsilon^2}{\rho}<\gamma\ll kT, \qquad [X, 6]$$

так как γ порядка $\frac{\varepsilon^2}{\rho}$ (немного больше этого значения), а ρ—длина порядка $V^{1/3}$. Эти условия, очевидно, требуют, чтобы

$$\rho\gg\frac{\varepsilon^2}{kT};\quad V\gg\left(\frac{\varepsilon^2}{kT}\right)^3; \qquad [X, 6']$$

посмотрим, чему это практически соответствует. Так как

$$\rho=100\,\frac{\varepsilon^2}{kT}\left(\text{приблизительно равно }\frac{0{,}165}{T}\right),$$ то при

$T=$	1	10	100	1000	10 000	10^5	10^6
$\rho=$	0,165	$1{,}65\times10^{-2}$	$1{,}65\times10^{-3}$	$1{,}65\times10^{-4}$	$1{,}65\times10^{-5}$	$1{,}65\times10^{-6}$	$1{,}65\times10^{-7}$

Но при обычных температурах мы имеем одну грамм-молекулу на 22,4 литра, т. е. $2{,}7\times10^{19}$ атомов на 1 см^3, что дает нам объем на один атом $\frac{1}{2{,}7}\times10^{-19}$, т. е. $\rho\approx\frac{1}{3}\ 10^{-5}$. Можно допустить,

что в условиях наиболее совершенного вакуума ρ увеличивается до 10^{-4} и что при очень высоких давлениях ρ уменьшается до 10^{-8}; приближение подсчета Планка соответствует, таким образом, высокому вакууму при обычной температуре; для звездных температур это приближение будет справедливо вплоть до достаточно больших концентраций. Эти условия соответствуют условиям, при которых может произойти диссоциация атома; из наших предыдущих рассуждений следует, что при сильных концентрациях и умеренных температурах диссоциация, практически, не происходит.

Подсчитаем теперь различные статистические суммы, начиная с Z_1; для этого представим себе непрерывное фазовое пространство Ф, которое мы разделим на элементарные ячейки величины h^3:

$$Z_1 = \frac{1}{h^3}\int e^{-\frac{E}{kT}}\, d\Phi, \qquad [X, 7]$$

где

$$d\Phi = m^3 v^2 dv\, d\omega_v\, r^2 dr\, d\omega_r,$$

$$E = \frac{1}{2}\, mv^2 - \frac{\varepsilon^2}{r};$$

v—скорость, r—расстояние электрона от положительного ядра; $d\omega_v$— телесный угол скоростей; $d\omega_r$— телесный угол радиусвекторов.

Введем E, как переменную вместо v.

$$Z_1 = \frac{\sqrt{2m^3}}{h^3}\int\int\int\int e^{-\frac{E}{kT}} \sqrt{E + \frac{\varepsilon^2}{r}}\, r^2 dr\, dE\, d\omega_v\, d\omega_r. \qquad [X, 8]$$

Телесные углы нужно интегрировать от 0 до 2π; E изменяется от 0 до ∞, а r от 0 до r_0, где r_0 расстояние, на котором конус $d\omega_r$ встречает поверхность, ограничивающую объем V. В этих интегралах главную роль играют те члены, для которых E принимает значение близкое к kT и r мало отличается от ρ (или r_0); по условиям принятым выше [6], можно, следовательно, ограничиться случаем $rE \gg \varepsilon^2$; тогда квадратный корень приводится к $\sqrt{E}$, интегрирование значительно облегчается и дает:

$$Z_1 = \frac{V}{h^3}\,(2\pi m kT)^{3/2}. \qquad [X, 9]$$

Подобный же результат получился в § 55 для идеального газа [ур. 37']. В этом нет ничего удивительного, так как гиперболические орбиты принадлежат „свободным“ электронам, которые могут уходить очень далеко от ядра. Поставленные условия таковы, что можно пренебречь потенциальной энергией

электрона, находящегося в поле протона в продолжение большей части его пути. Тогда общая энергия очень мало отличается от энергии кинетической.

Интеграл этот можно подсчитать более точно, но тогда нужно задать форму объема V. Возьмем шар радиуса r_0 и покажем, что сумма Z_1 имеет вид:

$$Z_1 = \frac{V}{h^3}\,(2\pi mkT)^{3/2}\,F(y), \qquad [X, 10]$$

где

$$y = \frac{\varepsilon}{\sqrt{r_0 kT}}.$$

Подсчитаем затем значение функции F для обоих предельных случаев: „y мало“ и „y велико“. Проделаем сначала интегрирование по z и положим [1]:

$$z = \frac{2E}{\varepsilon^2}\,r + 1$$

$$\left.\begin{aligned} \int_0^{r_0} \sqrt{E + \frac{\varepsilon^2}{r}}\; r^2\,dr &= \sqrt{E}\left(\frac{\varepsilon^2}{2E}\right)^3 \int_1^{z_0} \sqrt{z^2-1}\;(z-1)\,dz = \\ &= \frac{\varepsilon^6}{8}\,E^{-3/2}\left[\frac{1}{3}\;(z_0^2-1)^{3/2} - \frac{1}{4}\,\mathrm{sh}\,2\alpha + \frac{\alpha}{2}\right] = \\ &= \frac{\varepsilon^6}{8}\,E^{-3/2}\,f\left(\frac{\varepsilon^2}{Er_0}\right) \end{aligned}\right\} [X, 11]$$

Угол α определяется из условия: $\mathrm{ch}\,\alpha = z_0$.

Теперь мы можем приступить к интегрированию по E, полагая $x = \dfrac{E}{kT}$.

---

[1] Если мы вернемся к формулам § 54, мы увидим, что этот интеграл дает нам число ячеек h^3 фазового пространства для энергии E (определенной с точностью до dE):

$$g = \frac{\sqrt{2m^3}}{h^3}\,2\pi^2\varepsilon^6\,E^{-3/2}\left(\frac{\varepsilon^2}{Er_0}\right)dE.$$

Если потенциальная энергии $U(x, y, z)$ есть функция координат, то более общим методом доказывается, что преобразование, аналогичное тому, которое употреблялось немного выше [8], дает число ячеек:

$$g = \frac{\sqrt{2m^3}}{h^3}\,4\pi \int \sqrt{E - U}\;dx\,dy\,dz\,dE.$$

$$Z_1=\frac{V\sqrt{2m^3}}{h^3}\frac{e^6}{8}\,16\pi^2\int_0^\infty E^{-1/2}e^{-\frac{E}{kT}}f\left(\frac{\varepsilon^2}{Er_0}\right)dE=$$

$$=\frac{V\sqrt{2}}{h^3}\left(\frac{m}{kT}\right)^{3/2}2\pi^2\varepsilon^6\int_0^\infty x^{-3/2}e^{-x}f\left(\frac{\varepsilon^2}{xr_0kT}\right)dx. \qquad [X, 12]$$

Интеграл этот есть функция $\frac{\varepsilon^2}{r_0kT}$; для того, чтобы найти указанный результат, достаточно написать эту функцию в виде

$$\frac{4\sqrt{\pi}}{3}y^{-6}F(y).$$

Герцфельд, идя иным путем, нашел разложение, пригодное для малых значений y, т. е. для высоких температур и малых концентраций (r_0 велико):

$$y\ll 1;\quad F(y)=1+y^2+\frac{1}{2\sqrt{\pi}}y^3+\frac{1}{2}y^4. \qquad [X, 13]$$

Попробуем найти асимптотический вид F для больших значений y. Переменная z_0 будет очень близка к единице:

$$z_0=1+\frac{2E}{\varepsilon^2}r_0=1+\delta.$$

Ряд, написанный выше [11] дает нам:

$$\frac{1}{3}(z_0^2-1)^{3/2}=(2\delta)^{3/2}\left(\frac{1}{3}+\frac{1}{4}\delta+\ldots\right),$$

$$\alpha=\sqrt{2\delta}\left(1-\frac{\delta}{12}\ldots\right),$$

$$\frac{\alpha}{2}-\frac{1}{4}\operatorname{sh}2\alpha=-\frac{\alpha^3}{3}-\frac{\alpha^5}{15}\ldots$$

$$=-\frac{1}{3}(2\delta)^{3/2}-(2\delta)^{3/2}\delta\left(\frac{2}{15}-\frac{1}{12}\right)+\ldots,$$

$$f\left(\frac{\varepsilon^2}{Er_0}\right)=2^{3/2}\delta^{3/2}\left(\frac{1}{4}+\frac{1}{12}-\frac{2}{15}\right)=\frac{2^{3/2}}{5}\delta^{3/2} \qquad X, 14]$$

для Z_1 мы получаем:

$$\left.\begin{aligned} Z_1 &= \frac{\sqrt{2m^3}}{h^3}\ 2\pi^2\varepsilon^6\frac{2^4}{5}\frac{r_0^{5/2}}{\varepsilon^5}\int_0^\infty e^{-\frac{E}{kT}}\,dE = \\ &= \frac{V}{h^3}\ (2\pi mkT)^{3/2}\frac{12}{5\sqrt{\pi}}\frac{\varepsilon}{\sqrt{r_0 kT}}. \end{aligned}\right| \qquad [X, 15]$$

При возрастании y функция F стремится асимптотически к пределу

$$F = \frac{12}{5\sqrt{\pi}}\ y. \qquad [X, 16]$$

134. Подсчет Планка и обсуждение роли внешних орбит

Перейдем теперь к подсчету Z_2. Эта сумма будет представлена интегралом такого же вида, как и Z_1, но с отрицательным значением энергии $E = -\alpha$. Показатель мы можем положить равным нулю без большой ошибки, потому что α всегда очень близко к нулю. Но зато, если объем V имеет произвольную форму, интегрирование будет усложнено. Мы получим:

$$Z_2 = \frac{\sqrt{2m^3}}{h^3}\int\int\int\int\sqrt{\frac{\varepsilon^2}{r} - \alpha}\ r^2 dr\, d\alpha\, d\omega_\varphi\, d\omega_r. \qquad [X, 17]$$

Пределы по r будут 0 и r_0, если $\frac{\varepsilon^2}{r_0} - \alpha$ положительно. В противном случае верхний предел будет задаваться значением $\left(r = \frac{\varepsilon^2}{\alpha}\right)$, обращающим в нуль квадратный корень; это наибольшее расстояние, которое можно достигнуть на эллипсе с энергией $-\alpha$.

Найдем сперва верхний предел Z_2. Мы получим его, пренебрегая α под корнем, что дает нам:

$$\left.\begin{aligned} Z_2 &< \frac{\sqrt{2m^3}}{h^3}\int_0^\rho\int\int\int\varepsilon r^{3/2} dr\, d\alpha\, d\omega_\varphi\, d\omega_r, \\ &\text{т. е.} \\ Z_2 &< \frac{\sqrt{2m^3}}{h^3}\frac{2\varepsilon}{5}\rho^{5/2}\gamma\, 16\pi^2. \end{aligned}\right\} \qquad [X, 18]$$

Мы интегрируем по всем направлениям, до расстояния ρ, которое представляет собой значение немного большее, чем среднее r_0.

Если объем будет сферическим, радиуса r_0, то мы можем проделать интегрирование с совершенной строгостью, как это показал Фаулер. Положим $r=\frac{\varepsilon^2}{\alpha}\sin^2\varphi$ и получим:

$$Z_2=\frac{32\pi^2\sqrt{2m^3}}{h^3}\varepsilon^6\int_0^{\gamma}\frac{d\alpha}{\alpha^{5/2}}\int_0^{a}\sin^4\varphi\cos^2\varphi\,d\varphi. \qquad [X, 19]$$

Предел a будет $\arcsin\frac{\sqrt{ar_0}}{\varepsilon}$, если эта величина вещественна или, в противном случае, $a=\frac{\pi}{2}$. Но мы предположили, что γ больше, чем $\frac{\varepsilon^2}{r_0}$, и потому можем разделить двойной интеграл на части:

$$\int_0^{\frac{\varepsilon^2}{r_0}}\frac{d\alpha}{\alpha^{5/2}}\int_0^{\arcsin\frac{\sqrt{ar_0}}{\varepsilon}}\sin^4\varphi\cos^2 d\varphi+\int_{\frac{\varepsilon^2}{r_0}}^{\gamma}\frac{\pi}{32}\frac{d\alpha}{\alpha^{5/2}}, \qquad [X, 20]$$

так как интегрирование по φ от 0 до $\frac{\pi}{2}$ дает нам $\frac{\pi}{32}$. Первый двойной интеграл может быть преобразован, положим,

$$\theta=\arcsin\frac{\sqrt{ar_0}}{\varepsilon},$$

тогда

$$\frac{2r_0}{\varepsilon^2}^{5/2}\int_0^{\frac{\pi}{2}}\frac{\cos\theta\,d\theta}{\sin^4\theta}\int_0^{\theta}\sin^4\varphi\cos^2\varphi\,d\varphi$$

и интегрирование по частям позволяет вычислить интеграл:

$$-\frac{1}{3}\int_0^{\frac{\pi}{2}}\sin^4\varphi\cos^2\varphi\,d\varphi+\frac{1}{3}\int_0^{\frac{\pi}{2}}\frac{d\theta}{\sin^2\theta}\sin^4\theta\cos^2\theta=\frac{1}{9}-\frac{\pi}{96},$$

следовательно:

$$\left.\begin{aligned}Z_2&=\frac{32\pi^2\sqrt{2m^3}}{h^3}\varepsilon^6\left(\frac{2}{9}\frac{r_0}{\varepsilon^2}^{5/2}-\frac{\pi}{48}\frac{1}{\gamma^{5/2}}\right)=\\&=(Rh)^{3/2}\left(\frac{32}{9\pi}\frac{r_0}{\varepsilon^2}^{5/2}-\frac{1}{3}\frac{1}{\gamma^{5/2}}\right).\end{aligned}\right\} \qquad [X, 21]$$

Мы можем сравнить это точное выражение с приближенным, полученным раньше; допустим, что мы взяли

$$\gamma = a\frac{\varepsilon^2}{r_0} \qquad a \gg 1 \qquad [X, 22]$$

таким образом, чтобы неравенство [6] было удовлетворено; наш точный подсчет дает:

$$Z_2 = \frac{32\pi^2}{h^3}\sqrt{2m^3}\,\varepsilon^3 r_0^{5/2}\left[\frac{2}{9} - \frac{\pi}{48a^{3/2}}\right], \qquad [X, 23]$$

тогда как неравенство написанное раньше, давало

$$Z_2 < \frac{32\pi^2}{h^3}\sqrt{2m^3}\,\frac{1}{5}\,\gamma\varepsilon r_0^{5/2}, \text{ т. е. } \frac{32\pi^2}{h^3}\sqrt{2m^3}\,\varepsilon^3 r_0^{5/2}\frac{a}{5}. \qquad [X, 24]$$

Нам остается только проверить, что для $a \geqslant 1$ значение $\frac{2}{9} - \frac{\pi}{48a^{3/2}}$ меньше $\frac{a}{5}$.

Получаем для $a=1$ $\quad 0{,}157 < 0{,}2;$

$a=2$ $\quad 0{,}2 < 0{,}4.$

Эти числа показывают, что для γ, мало отличающегося от $\frac{\varepsilon^2}{r}$, приближенное вычисление очень близко к истине.

Сумма Z_2 относится ко всем квантованным орбитам, форма которых нарушена тем, что они лежат по соседству со стенкой или даже соответствуют путям электрона, отраженным от граничной стенки. Должны ли мы считать эти орбиты принадлежащими к группе „связанных" электронов или лучше, напротив, отнести их к гиперболическим орбитам свободных электронов? Планк становится на вторую точку зрения и утверждает, что суммой Z_2 можно действительно пренебречь по сравнению с Z_1. В самом деле, по неравенству [18]:

$$\frac{Z_2}{Z_1} < \frac{12}{5\sqrt{\pi}}\left(\frac{\varepsilon^2}{\rho kT}\right)^{3/2}\gamma\sqrt{\frac{\frac{4}{3}\pi\rho^3}{V}}. \qquad [X, 25]$$

Выражение это исключительно мало при поставленных нами условиях [6] и [22].

Для того, чтобы окончить подсчет, нужно вычислить сумму Z_3, относящуюся к связанным электронам (эллиптические орбиты); мы уже имели:

$$Z_2 = \sum_{n=1}^{\frac{Rh}{n^2}=\gamma} n(n+1)\, e^{\frac{Rh}{n^2kT}}. \qquad [X, 26]$$

В этой сумме удобно разделить члены, образующие сходящийся ряд и расходящийся остаток. Напишем общий член суммы:

$$\left.\begin{aligned} n(n+1)\, e^{\frac{Rh}{n^2kT}} = n(n+1)\left(e^{\frac{Rh}{n^2kT}} - 1 - \frac{Rh}{n^2kT}\right) + \\ + n(n+1)\left(1 + \frac{Rh}{n^2kT}\right). \end{aligned}\right\} \qquad [X, 27]$$

Первая группа членов дает сходящийся ряд, так как для больших n она стремится к значению:

$$n(n+1)\frac{1}{2!}\left(\frac{Rh}{n^2kT}\right)^2, \qquad [X, 28]$$

что видно из разложения показательной функции.

Вторая группа членов хотя и образует расходящийся ряд, но легко может быть оценена. Назовем m наибольшее значение n:

$$\frac{Rh}{n^2} \leqslant \gamma \qquad [X, 29]$$

мы найдем:

$$\sum n^2 = \frac{m(m+1)(2m+1)}{6}; \quad \sum n = \frac{m(m+1)}{2}; \quad \sum \frac{1}{n} \simeq \log m,$$

откуда

$$\left.\begin{aligned} \sum_1^m \left(n^2 + n + \frac{Rh}{kT} + \frac{Rh}{nkT}\right) \simeq \frac{m(m+1)(m+2)}{3} + \\ + \frac{Rh}{kT}(m + \log m) \simeq \frac{m^3}{3}. \end{aligned}\right\} \qquad [X, 30]$$

Для Z_2 мы получим, следовательно, легко вычисляемое выражение, содержащее быстро сходящийся ряд, дополненный членами написанными выше:

$$Z_2 \simeq \sum_1^m n(n+1)\left(e^{\frac{Rh}{n^2kT}} - 1 - \frac{Rh}{n^2kT}\right) + \frac{m^3}{3}. \qquad [X, 31]$$

Из первого ряда нужно оставить только первые члены, так как лишь они играют роль, если температура не слишком высока.

Однако Фаулер, в противовес Планку, считает, что для получения членов, относящихся к связанным электронам, нужно взять сумму:

$$Z_2 + Z_3 \simeq \sum_1^m n(n+1)\left(e^{\frac{Rh}{n^2kT}} - 1 - \frac{Rh}{n^2kT}\right) + \\ + \frac{32}{9\pi}\frac{(Rhr_0)^{3/2}}{e^3}. \qquad [X, 32]$$

Член $\frac{m^3}{3}$ из Z_3 компенсируется членом $-\frac{1}{3}\left(\frac{Rh}{\gamma}\right)^{3/2}$ из Z_2 (формула 21). Важна ли эта поправка? Мы можем рассмотреть этот пункт, считая как и выше [22]:

$$\gamma = a\frac{e^3}{r_0}, \qquad (a \geqslant 1).$$

Разница между этими двумя формулами такая же, как и между двумя членами, входящими в выражение Z_2 (уравнение 21); для $a=1$ первый член равен $\frac{2}{9}=0{,}22$, тогда как второй член равен $\frac{\pi}{48}=0{,}065$.

Поправкой далеко нельзя пренебрегать. При высоких температурах последний член Z_3 может стать гораздо более важным, чем суммы сходящихся членов, и поправка Фаулера приобретет серьезное значение. Но в то же время сумма Z_1, относящаяся к свободным электронам, будет несравненно более велика, ибо всегда $Z_2 \ll Z_1$, так что все это сведется к тому, что вероятность существования электронов в свободном состоянии будет гораздо больше, чем вероятность их нахождения на замкнутой орбите.

Подведем итоги: статистическая сумма Z делится на две части:

$$Z = Z_1 + Z_2. \qquad [X, 5']$$

Одна из них Z_1 относится к свободным электронам и имеет приближенное значение:

$$Z_1 = \frac{V}{h^3}(2\pi mkT)^{3/2}, \qquad [X, 9]$$

другая Z_2 относится к электронам, связанным с протоном [1],

$$Z_2 = \sum_1^m n(n+1)\left(e^{\frac{Rh}{n^2kT}} - 1 - \frac{Rh}{n^2kT}\right). \qquad [X, 31']$$

Поправкой Z_{2_1}, относящейся к внешним орбитам, всегда можно пренебречь по сравнению с Z_1 а, следовательно, и с Z в допущенных нами условиях, т. е. при

$$V \gg \left(\frac{\varepsilon^2}{kT}\right)^3 \frac{Rh}{m^2} \leqslant \gamma \ll kT. \qquad [X, 6]$$

Степень диссоциации атома на протон и электрон не изменится серьезно, после того, как учесть Z_2; выражение Z_2 будет велико по сравнению с Z_1 только тогда, когда Z_2 само бесконечно мало по сравнению с Z_1, т. е. когда мы имеем практически полную диссоциацию и когда число неионизованных атомов практически неощутимо.

Если ввести коэфициент $2n^2$ вместо $n(n+1)$, что соответствует волновой механике и понятию вращающегося электрона (§ 132), то формулы [9] и [31] заменятся следующими:

$$Z_1 = 2\,\frac{V}{h^3}\,(2\pi mkT)^{3/2}; \qquad [X, 33]$$

$$Z_2 = 2\sum_1^m n_2\left(e^{\frac{Rh}{n^2kT}} - 1 - \frac{Rh}{n^2kT}\right). \qquad [X, 34]$$

Это изменение не вносит ничего нового в наши формулы. Применение новых статистик не дает никаких ощутимых изменений, вследствие чрезвычайно малой концентрации.

135. Один электрон в поле N протонов, в объеме V

Предыдущий подробный разбор позволит нам быстро обсудить более сложные вопросы. Возьмем один электрон, находящийся в объеме V, который содержит большое число N закрепленных протонов, расположенных как попало. В качестве основного условия примем неравенство:

$$\frac{V}{N} \geqslant \left(\frac{\varepsilon^2}{kT}\right)^3 \qquad [X, 35]$$

---

[1] Говоря, что Z_2 незначительно, мы утверждаем, что член $m^3/_3$, даваемый суммой расходящихся членов из Z_2, незначителен; поэтому я выбросил этот член из написанного выше выражения; нужно не путать массу электрона m с квантовым числом m, входящим в сумму (31).

Только при этом условии можно сказать с уверенностью, будет ли электрон свободен или связан с данным протоном. Энергия будет равна:

$$E=\frac{1}{2}\,mv^2-\frac{\varepsilon^2}{r_1}-\frac{\varepsilon^2}{r_2}\ldots-\frac{\varepsilon^2}{r_N}, \qquad [X, 36]$$

где $r_1, r_2, \ldots, r_N$ суть расстояния между электроном и различными ядрами. Мы поступим попрежнему и составим сперва статистическую сумму Z_1, относящуюся к положительным значениям энергии (свободные электроны); при помощи допущенных приближений мы найдем то же самое значение суммы, что и раньше. Затем возьмем сумму Z_2 членов с малой отрицательной энергией ($-\gamma<E<0$), где

$$\varepsilon^2\sqrt[3]{\frac{N}{V}}<\gamma\ll kT. \qquad [X, 37]$$

Сумма эта очень мала сравнительно с Z_1 (и, следовательно, по сравнению с Z) и ею можно пренебречь. Остается сумма Z_3 членов с отрицательной энергией меньшей, чем γ. Для того, чтобы энергия стала отрицательной и большой по абсолютному значению, надо, чтобы одно из расстояний r_i стало малым по сравнению с $\sqrt[3]{\frac{V}{N}}$, т. е., что то же самое, чтобы электрон был связан с ядром i и обращался вокруг этого ядра. Другие r будут порядка средних расстояний между ядрами (или даже больше них), так что соответствующие члены в выражении для энергии исчезнут. Сумма Z_3 разделится, таким образом, на N отдельных сумм, для которых энергия будет иметь приближенно вид:

$$E=\frac{1}{2}\,mv^2-\frac{\varepsilon^2}{r}, \qquad [X, 38]$$

что снова вернет нас в точности к предыдущему подсчету для одного ядра. В общем получается:

$$Z=Z_1+NZ_2, \qquad [X,39]$$

с прежними обозначениями.

136. N электронов и N протонов в достаточно большом объеме V

Как подойти теперь к вопросу, более близкому к действительности, о N закрепленных протонах и N движущихся электронах в объеме V? В каждом определенном состоянии мы будем иметь N_e свободных электронов и $N-N_e$ электронов, связанных с ядрами. Вычислим статистическую сумму для какого-

либо данного значения N_e, а затем просуммируем от $N_e=0$ до $N_e=N$. С каждым распределением свободных электронов можно связать какое-то одно состояние $N-N_e$ связанных электронов; полная сумма по состояниям получится, следовательно, как произведение суммы, относящейся к N_e свободным электронам, на сумму, соответствующую $N-N_e$ связанным электронам.

Рассмотрим сперва свободные электроны. Пусть N_e-1 из них имеют заданные состояния (положения и скорости) и только один может принимать все возможные значения положений и скоростей; составляя сумму, относящуюся к этому единственному электрону, мы получаем уже написанное выше выражение Z_1; затем проделаем то же для второго, затем для третьего и, наконец, для N_e-того электрона; таким образом получим $Z_1^{N_e}$, в виду того, что каждое состояние одного электрона может быть связано с любым из состояний остальных электронов. В этом вычислении мы допускали, что все электроны a priori различны, но это ошибка, и для того чтобы восстановить их тождественность [1], нам нужно разделить все выражение на $N_e!$. Тогда, применяя формулу Стирлинга, мы получим член:

$$\frac{Z_1^{N_e}}{N_e!} \simeq \left(\frac{Z_1 \mathrm{e}}{N_e}\right)^{N_e}, \qquad \text{[X, 40]}$$

(здесь e—основание натуральных логарифмов).

Для $N-N_e$ связанных электронов мы сперва должны подсчитать число возможных распределений между N ядрами; это очевидно будет:

$$\frac{N!}{(N-N_e)!\ N_e!}.$$

Затем заметим, что для каждого электрона, связанного с ядром, мы получаем сумму Z_2; для совокупности их мы получим $Z_2^{N-N_e}$, так что окончательно:

$$\frac{N!\ Z_2^{N-N_e}}{(N-N_e)!\ N_e!} \simeq \frac{N^N}{N_e^{N_e}} \left(\frac{Z_2}{N-N_e}\right)^{N-N_e}. \qquad \text{[X, 41]}$$

Теперь нам нужно перемножить оба эти результата и просуммировать по всем значениям N_e:

$$Z = \sum_{N_e=0}^{N_e=N} N^N \left(\frac{\mathrm{e}Z_1}{N_e^2}\right)^{N_e} \left(\frac{Z_2}{N-N_e}\right)^{N-N_e}. \qquad \text{[X, 42]}$$

---

[1] На других примерах мы видели (идеальный газ—глава четвертая), что этот способ рассуждений сомнителен. Нужно было бы снова сделать этот подсчет, применяя статистику Паули-Ферми-Дирака (глава пятая). Но пока $\frac{V}{N}$ велико по сравнению с $\left(\frac{s}{kT}\right)^3$, до вырождения очень далеко, и вышеприведенные результаты справедливы.

Назовем долю свободных электронов через x:

$$x=\frac{N_e}{N}$$

и положим[1]

$$\zeta=\frac{Z_1}{N}=\frac{V}{Nh^3}(2\pi m\,kT)^{3/2}, \qquad [X, 43]$$

откуда получается

$$Z=\sum_{N_e=0}^{N_e=N}\left[\left(\frac{e\zeta}{x^2}\right)^x\left(\frac{Z_2}{1-x}\right)^{1-x}\right]^N. \qquad [X, 44]$$

Мы можем преобразовать эту сумму в интеграл, но проще заметить, что, когда N очень велико (порядка постоянной Авогадро), суммируемое выражение имеет чрезвычайно резко выраженный максимум при некотором значении c_1 концентрации x

$$\frac{c_1^2}{1-c_1}=\frac{\zeta}{Z_2}. \qquad [X, 45]$$

Этот максимум настолько значителен, что сумма практически сводится к максимальному члену и может быть написана в таком виде:

$$Z=\left\{\left(\frac{e\zeta}{c_1^2}\right)^{c_1}\left(\frac{Z_2}{1-c_1}\right)^{1-c_1}\right\}^N. \qquad [X, 46]$$

Таков результат для случая неподвижных ядер. Его легко распространить на случай теплового движения ядер или атомов. Вследствие того, что масса ядра m' очень велика по сравнению с массой электрона, мы можем допустить, что общая энергия получается просто путем сложения кинетической энергии ядра и кинетической и потенциальной энергии электронов в системе отсчета, связанной с ядрами. С другой стороны статистическая сумма для N ядер (проблема идеального газа—глава четвертая) будет Z':

$$Z'=\left(\frac{eZ_1'}{N}\right)^N, \qquad [X, 47]$$

где

$$Z_1'=\frac{V}{h^3}(2\pi m'kT)^{3/2}=N\zeta'.$$

---

[1] Если принять во внимание новую механику уравнения [33], [34], то ζ и Z_2 нужно удвоить, что не изменяет, однако, значения c_1.

Полная статистическая сумма получится умножением Z на Z', потому что с каждым состоянием движения электронов (сосчитанным в Z) мы можем связать какое-то состояние движения ядер (входящих в Z').

$$Z_{\text{общ}} = ZZ' = \left[e\zeta' \left(\frac{e\zeta}{c_1^2} \right)^{c_1} \left(\frac{Z_2}{1-c_1} \right)^{1-c_1} \right]^N. \qquad [X, 48]$$

Теперь мы можем вернуться к термодинамическому потенциалу системы:

$$\left.\begin{aligned} \Psi = -kT \log Z_{\text{общ}}' = -NkT \left[\log e\zeta' + c_1 \log \frac{e\zeta}{c_1^2} + \right. \\ \left. + (1-c_1) \log \frac{Z_2}{1-c_1} \right] = \\ = -NkT \left[c_1 \log \frac{e\zeta'}{c_1} + c_1 \log \frac{e\zeta}{c_1} + (1-c_1) \log \frac{e\zeta' Z_2}{1-c_1} \right]. \end{aligned}\right\} \qquad [X, 49]$$

Здесь мы находим сумму трех членов; первый относится к изолированным ядрам (ионам), второй — к свободным электронам и третий — к нейтральным атомам. Перепишем эту формулу немного иначе, чтобы в ней появились средние числа $\overline{N}_a$ нейтральных атомов, $\overline{N}_i$ ионов и $\overline{N}_e (= \overline{N}_i)$ свободных электронов; эти числа определяются соотношением [45]:

$$\frac{\overline{N}_e^2}{N - \overline{N}_e} = \frac{Z_1}{Z_2}; \quad N = N_a + N_e, \qquad [X, 45']$$

что дает

$$-\frac{\Psi}{kT} = \overline{N}_a \log \frac{e Z_1' Z_2}{\overline{N}_a} + \overline{N}_i \log \frac{e Z_1'}{\overline{N}_i} + \overline{N}_e \log \frac{e Z_1}{\overline{N}_e}, \qquad [X, 50]$$

где

$$Z_1' = \frac{V}{h^3} (2\pi m' kT)^{3/2};$$

$$Z_1 = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2}.$$

По принимаемой теперь гипотезе вращающегося электрона для Z_1 и Z_2 нужно взять значения [33] и [34]. Если и ядро вращается, то Z_1 нужно умножить на коэфициент, представляющий собой число различных ориентаций оси вращения ядра.

187. Постановка задачи для больших концентраций

В подсчетах Планка фигурирует, как мы видели, важное допущение, а именно: газ изучается при весьма малом давлении, так как сделанные приближения исходят из неравенства

$$\frac{V}{N} \gg \left(\frac{\varepsilon^2}{kT}\right)^3. \qquad [X, 35]$$

Это условие служит нам для двух целей: прежде всего, оно позволяет вычислить члены, относящиеся к свободным электронам при помощи упрощенной формулы [9]; затем оно необходимо для доказательства того, что ролью членов, относящихся к внешним орбитам, можно пренебречь.

Что же происходит при больших концентрациях? Для изучения этого вопроса нужно прежде всего подсчитать статистическую сумму Z_1 для свободных электронов, принимая во внимание потенциальную энергию электронов; это требует очень сложных вычислений. Мы могли рассмотреть случай замкнутой сферической полости V_0, заключающей один протон в центре и один движущийся электрон и нашли уравнения [10] и [15].

$$Z_1 = \frac{V_0}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} F(y), \qquad [X, 10']$$

где

$$y = \frac{\varepsilon}{\sqrt{r_0 kT}},$$

где r_0 радиус сферы; для больших значений y функцию F можно заменить ее асимптотическим значением:

$$F(y) \simeq \frac{12}{5\sqrt{\pi}}\, y \qquad [X, 16]$$

Это приближение можно применять, как только y превзойдет несколько единиц. При обычных температурах это соответствует давлению немного выше нормального. Как же можно трактовать случай совокупности ядер и большого числа электронов N в конечном объеме V? Это очень трудная задача. Приближенный результат мы получим, вводя в предыдущую формулу среднее значение r_0, определенное, например, из условия:

$$N \frac{4}{3} \pi r_0^3 = NV_0 = V. \qquad [X, 51]$$

Это может дать нам только грубые указания. Свободный электрон не остается в объеме V_0, окружающем ядро, но движется по всему объему V; мы рассмотрим этот вопрос в § 141 по работам Мильнера и Дебая.

С другой стороны нужно вычислить статистическую сумму Z_2 для связанных электронов, при чем возникает затруднение, в связи с тем, что соседство различных атомов заметно искажает орбиты с высокими квантовыми числами. Этот пункт интересно изучить даже независимо от первого вопроса, потому что его можно проверить спектроскопически. При изучении спектров можно определить условия температуры и давления, в которых последовательно наблюдаются линии серии Бальмера; известно, что линии высоких порядков, для которых необходимо существование орбит с большими размерами, видны только при очень слабых давлениях. При помощи теории Юрей, Ферми и Фаулера мы попытаемся учесть эти качественные экспериментальные данные.

Этот вопрос аналогичен проблеме Ван-дер-Ваальса в теории газа, который пытался учесть объем атомов или молекул.

Рассмотрим возбужденный атом в n-квантовом состоянии. Электрон описывает орбиты с большой полуосью:

$$a = \frac{\varepsilon^2}{2Rh} n^2.$$

Очевидно, что электрон не может свободно пробегать по этой орбите, если какой-либо другой атом слишком близко подходит к ней, и, следовательно, мы можем считать, что рассматриваемый атом занимает некоторый объем, размеры которого будут порядка a. В целях уточнения, скажем, что атом занимает сферу радиуса, пропорционального a, и объема $V_1 = An^6$, где A—постоянная порядка $\frac{4}{3}\pi\left(\frac{\varepsilon^2}{2Rh}\right)^3$. Эта „сфера“ играет роль объема атома в теории Ван-дер-Ваальса. Между двумя атомами будут происходить столкновения, т. е. искажения орбит их электронов, если их сферы придут в соприкосновение. Это произойдет тогда, когда центр второго атома достигнет „защитной сферы“ первого. Радиус защитной сферы составляет сумму радиусов двух атомных сфер, так что ее объем будет:

$$u_{12} = A(n_1^2 + n_2^2)^3,$$

если n_1 и n_2—квантовые числа обоих атомов.

Как установится в этих условиях статистика газа? В объеме V у нас N атомов. Состояние атома определяется значением его кинетической энергии движения E_i и его внутренней квантовой энергией W_k. Как видно из предыдущих замечаний, этой энергии W_k соответствует объем v_k. Распределение атомов по различным энергиям задается системой чисел N_{ik} атомов, которые имеют энергию E_i и W_k. Назовем u_{kk} объем защитной сферы при встрече двух атомов с энергией W_k и $u_{kk'}$ объем защитной сферы при столкновении атома с энергией W_k с атомом с энергией $W_{k'}$.

Общее число атомов с внутренней энергией W_k будет

$$N_k = \sum_i N_{ik} \qquad [X, 52]$$

и, очевидно,

$$N = \sum_k N_k = \sum_i \sum_k N_{ik}. \qquad [X, 52']$$

138. Введение в подсчет объема атомов различных квантовых состояний (Ферми)

Вернемся к рассуждениям § 55 и 56, позволившим нам вывести статистику идеальных газов. Мы будем исходить из априорной гипотезы отдельных несвязанных атомов и начнем с распределения их в группы N_{ik}, что может быть сделано

$$\frac{N!}{\prod_{ik} N_{ik}!} \qquad [X, 53]$$

различными способами. Рассмотрим теперь N_1 атомов с внутренней энергией W_1 (квантовое число 1) и найдем их распределение по значениям кинетической энергии E_i; возьмем сперва N_{11} атомов, приписанных к уравнению E_1. Для первого из этих атомов мы имеем в фазовом пространстве

$$g_1 = \frac{V}{h^3} 4\pi p_1^2 \mathrm{d}p_1 = V\gamma_1; \qquad \gamma_i = \frac{4\pi}{h^3} p_i^2 \, \mathrm{d}p_i$$

относящихся к нему ячеек, следовательно, $V\gamma_1$ различных возможных положений. Для второго атома свободный объем будет уже только $V - u_{11}$, где u_{11} объем защитной сферы. Число ячеек будет теперь $(V - u_{11})\gamma_1$; для третьего мы найдем $(V - 2u_{11})\gamma_1$ и т. д. [1]. Число способов, которыми можно распределить N_{11} атомов, приписанных уровню энергии E_1, будет, следовательно:

$$\left.\begin{aligned} V(V-u_{11})(V-2u_{11})\ldots[V-(N_{11}-1)u_{11}]\gamma_1^{N_{11}} = \\ = \frac{\left(\frac{V}{u_{11}}\right)!}{\left(\frac{V}{u_{11}} - N_{11}\right)!} (u_{11}\gamma_1)^{N_{11}}. \end{aligned}\right\} \qquad [X, 54]$$

Употребляя факториал, мы тем самым молча принимаем, что $\frac{V}{u_{11}}$ есть целое число. Но, если это не верно, то нужно заменить $x!$

[1] Мы допускаем, что концентрация не очень велика и что кратными столкновениями, при которых защитные сферы нескольких атомов налагаются друг на друга, можно пренебречь.

через $\Gamma(x+1)$, что ничего не меняет в конечном результате. Выражение [54] заменит член:

$$g_1^{N_{11}} = V^{N_{11}} \gamma_1^{N_{11}},$$

который дал бы нам классическую теорию для атомов с объемом, равным нулю.

Перейдем к задаче размещения N_{21} атомов с внутренней энергией W_1 на уровне E_2 кинетической энергии; для первого из этих атомов мы будем иметь объем $(V-N_{11}u_{11})$ и, следовательно, число ячеек будет $(V-N_{11}u_{11})\gamma_2$; постепенно подвигаясь, как и прежде, мы получим число распределений:

$$(V-N_{11}u_{11})[V-(N_{11}+1)u_{11}]\ldots[V-(N_{11}+N_{21}-1)u_{11}]\gamma_2^{N_{21}} = \frac{\left(\frac{V}{u_{11}}-N_{11}\right)!}{\left[\frac{V}{u_{11}}-(N_{11}+N_{21})\right]!}(u_{11}\gamma_2)^{N_{11}} \qquad [X, 55]$$

Теперь рассмотрим таким же образом уровни E_2, E_3; число распределений N_1 атомов с энергией W_1 между различными уровнями получится при перемножении предыдущих результатов, т. е.

$$\left.\begin{aligned}&\frac{\left(\frac{V}{u_{11}}\right)!}{\left(\frac{V}{u_{11}}-N_{11}\right)!}\,\frac{\left(\frac{V}{u_{11}}-N_{11}\right)!}{\left(\frac{V}{u_{11}}-N_{11}-N_{21}\right)!}\ldots(u_{11}\gamma_1)^{N_{11}}(u_{11}\gamma_2)^{N_{21}}\ldots\\ &=\frac{\left(\frac{V}{u_{11}}\right)!\;u_{11}^{N_1}}{\left(\frac{V}{u_{11}}-N_1\right)!}\prod_i \gamma_i^{N_{i1}}\end{aligned}\right\} \qquad [X, 56]$$

Перейдем к N_2 атомам второго внутреннего уровня W_2. Для первого из них соответствующий объем будет $(V-N_1u_{12})$, потому что u_{12} есть объем защитной сферы при столкновении атомов W_1 с атомами W_2; соответствующие оставшиеся объемы будут:

$$V-N_1u_{12},\quad V-N_1u_{12}-u_{22}\ldots\quad[V-N_1u_{12}-(N_2-1)u_{22}.]$$

Рассуждение, подобное прежнему, приведет нас к вычислению числа распределений:

$$\frac{\left(\frac{V-N_1u_{12}}{u_{22}}\right)!\;u_{22}^{N_2}}{\left(\frac{V-N_1u_{12}}{u_{22}}-N_2\right)!}\prod_i \gamma_i^{N_{i2}} \qquad [X, 57]$$

Дальнейший подсчет для других уровней не представляет никаких затруднений. Общее число распределений получится перемножением всех этих результатов; все в целом нужно умножить на $\frac{N!}{\prod_{ik} N_{ik}!}$ (формула [53]), затем разделить на $N!$ для того, чтобы установить априорную тождественность различных атомов [1]. Окончательно получим:

$$P=\prod_k \left\{ \omega_{kk}^{N_k} \frac{\left(\frac{V-N_1u_{1k}-N_2u_{2k}\ldots-N_{k-1}u_{k-1,\,k}}{u_{kk}}\right)!}{\left(\frac{V-N_1u_{1k}\ldots-N_{k-1}u_{k-1,\,k}-N_k}{u_{kk}}\right)!}\prod_i\left(\frac{\gamma_i^{N_{ik}}}{N_{ik}!}\right)\right\} \qquad [X, 58]$$

Таково будет число комплексий, соответствующих данному распределению N_{ik}. Теперь нужно отыскать наиболее вероятное распределение. Для этого можно использовать уже полученные результаты (§ 55). Если изменять N_{ik} таким образом, что N_k остаются постоянными, то для каждой ячейки будет произведен подсчет подобно подсчету для идеального газа; отсюда наиболее вероятное распределение предстанется в виде:

$$N_{ik}=\gamma\, e^{-\alpha_k-\beta E_i}, \qquad [X, 59]$$

где число α определяется условием:

$$\sum_i N_{ik}=N_k. \qquad [X, 60]$$

Подставляя эти значения в выражения для P, получаем:

$$\log P=\sum_k \log P_k=\sum_k\left\{N_k\left[\log\frac{(2\pi m'kT)^{3/2}}{N_k h^3}+\frac{5}{2}\right]+\right.$$

$$\left.+\log\left[\omega_{kk}^{N_k}\frac{\left(\frac{V-N_1u_{1k}\ldots-N_{k-1}u_{k-1,\,k}}{u_{kk}}\right)!}{\left(\frac{V-N_1u_{1k}\ldots-N_{k-1}u_{k-1,\,k}-N_k}{u_{1k}}\right)!}\right]\right\} \qquad [X, 61]$$

где m' представляет собой массу ядра или атома.

Этот результат легко получается, если исходить из ур. [IV, 34], прилагаемого к каждой группе N_k. Мы позаботились только о замене члена $N_k \log V$ (т. е. $\log V^{N_k}$) более сложным выражением, учитывающим объемы защитных сфер.

---

[1] Это деление на $N!$ здесь вполне законно, так как никогда два атома не могут находиться в одной ячейке: этому препятствует их конечный объем.

Что дают эти новые члены? Это следует изучить подробнее. Положим

$$V_k = V - N_1 u_{1k} - N_2 u_{2k} \ldots - N_{k-1} u_{k-1,\,k}. \qquad [X, 62]$$

Вычислим следующее выражение, пользуясь формулой Стирлинга

$$\log\left[u_{kk}^{N_k}\frac{\left(\frac{V_k}{u_{kk}}\right)!}{\left(\frac{V_k}{u_{kk}}-N_k\right)!}\right] \simeq N_k \log u_{kk} + \frac{V_k}{u_{kk}}\left(\log\frac{V_k}{u_{kk}}-1\right) -$$

$$-\left(\frac{V_k}{u_{kk}}-N_k\right)\left[\log\left(\frac{V_k}{u_{kk}}-N_k\right)-1\right],$$

что дает

$$N_k[-1+\log V_k]+\left(N_k-\frac{V_k}{u_{kk}}\right)\log\left(1-\frac{N_k u_{kk}}{V_k}\right);$$

развернем в ряд логарифм, считая, что объем, занимаемый атомами, всегда мал по сравнению с общим объемом:

$$\log\left(1-\frac{N_k u_{kk}}{V_k}\right) = -\frac{N_k u_{kk}}{V_k} - \frac{1}{2}\left(\frac{N_k u_{kk}}{V_k}\right)^2 - \ldots,$$

и, разворачивая еще в ряд логарифм V_k, мы получаем окончательно:

$$\left.\begin{aligned} &N_k\left(\log V_k - \frac{1}{2}\,N_k\,\frac{u_{kk}}{V_k}\right) \simeq \\ &\simeq N_k\left[\log V - \frac{1}{V}\left(N_1 u_{1k} + N_2 u_{2k} + \ldots + N_{k-1} u_{k-1,\,k} + \frac{1}{2} N_k u_{kk}\right)\right] \end{aligned}\right\} \qquad [X,63]$$

Мы должны просуммировать все эти выражения, в формуле для $\log P$, (уравнение [61]), что дает нам:

$$N\log V - \frac{1}{2V}\sum_k \sum_{k'} N_k N_{k'} u_{kk'};$$

члены $k \neq k'$ подсчитаны при суммировании два раза, что оправдывает наличие множителя $\frac{1}{2}$;

$$\left.\begin{aligned} \log P = N\left[\log\frac{V}{h^3}\,(2\pi m' kT)^{3/2} + \frac{5}{2}\right] - \\ - \sum_k N_k \log N_k - \frac{1}{2V}\sum_k \sum_k^{k'} N_k N_{k'} u_{kk'} \end{aligned}\right\} \qquad [X, 64]$$

Мы могли бы найти выражение объема Ван-дер-Ваальса

$$b=\frac{1}{2}\sum_{k}\sum_{k'}N_k N_{k'}u_{kk'} \qquad [X, 65]$$

и введя приближенное значение логарифма:

$$\log\left(1-\frac{b}{V}\right)\cong-\frac{b}{V}$$

написать этот результат в виде:

$$\log P=N\left[\log\frac{V-b}{h^3}\cdot(2\pi m'kT)^{3/2}+\frac{5}{2}\right]-\sum_{k}N_k\log N_k. \qquad [X, 66]$$

Нас всегда интересует наиболее вероятное распределение по внутренним уровням W_k, т. е. число N_k.

Мы пишем, что $\log P$ достигает максимума, принимая во внимание два добавочных условия

$$N=\sum_{k}N_k \text{ и } U=\sum_{l,k}N_{kl}(E_l+W_k)=\frac{3}{2}NkT+\sum_{k}N_kW_k. \qquad [X, 67]$$

Второе условие дает нам общую энергию, и мы введем туда хорошо известное значение средней кинетической энергии $\frac{3}{2}kT$. Напишем условие максимума:

$$\delta\log P-\alpha\delta N-\beta\delta U=0 \qquad [X, 68]$$

с двумя произвольными множителями α и β для обоих добавочных условий. В $\log P$ первый член не подвергается варьированию (N—постоянно), и мы получаем:

$$\sum_{k}\delta N_k\left[-1-\log N_k-\frac{1}{V}\sum_{k'}N_{k'}u_{kk'}-\alpha-\beta W_k\right]=0. \qquad [X, 69]$$

Приравняем нулю каждый из коэфициентов при δN_k и положим $-1-\alpha=\log C$; мы найдем:

$$N_k=C\,e^{-\beta W_k-\frac{1}{V}\Sigma N_{k'}u_{kk'}}. \qquad [X, 70]$$

Коэфициент C определяется условием $\sum N_k=N$; что касается коэфициента β, то легко видеть, что он имеет значение $\frac{1}{kT}$. Формула [70] представляет собой любопытный результат, полученный Ферми. Здесь видно влияние концентрации окружающих частиц на вероятность данной конфигурации.

Для дополнения этих результатов подсчитаем коэфициент C; мы положим:

$$Z_s' = \sum_k e^{-\frac{W_k}{kT} - \frac{1}{V}\sum N_{k'} u_{kk'}} . \qquad [X, 71]$$

Эта сумма играет роль Z_s, введенной в предыдущих параграфах. Наш прошлый подсчет не учитывал того, что можно смешать несколько внутренних уровней, различающихся квантованием в пространстве, но обладающих одинаковой энергией W_k; Π_k есть статистический вес, определенный в § 131 и равный $n(n+1)$, или $2n^2$, по принятым нами квантовым гипотезам. Если учесть это совпадение уровней, то формула [71] приобретет вид:

$$Z_s' = \sum_k \prod_k e^{-\frac{W_k}{kT} - \frac{1}{V}\sum N_{k'} u_{kk'}} \qquad [X, 72]$$

Мы должны определить C из условия:

$$N = \sum N_k = CZ_s'; \quad \log C = \log N - \log Z_s'. \qquad [X, 73]$$

следуя [70] и [72].

Теперь мы можем снова найти выражение для термодинамического потенциала $\Psi' = U - TS$ в нашей системе атомов, при помощи [64] и [67]:

$$\Psi' = U - kT\log P = -NkT\left[\log\frac{V}{h^3}\ (2\pi m' kT)^{3/2} + 1\right] +$$

$$+ kT\sum_k N_k\left(\frac{W_k}{kT} + \log N_k\right) + \frac{kT}{2V}\sum_k\sum_{k'} N_k N_{k'} u_{kk'};$$

но мы берем $\log N_k$ из соотношения [70], откуда

$$\Psi' = -NkT\left[\log\frac{V}{h^3}\ (2\pi m' kT)^{3/2} + 1 - \log C\right] -$$

$$- \frac{kT}{2V}\sum_k\sum_k N_k N_{k'} u_{kk'};$$

или, пользуясь [73]:

$$\left.\begin{aligned}\Psi' = -NkT\left[\log\frac{V}{Nh^3}\ (2\pi m' kT)^{3/2} + 1 + \log Z_s'\right] - \\ - \frac{kT}{2V}\sum_k\sum_{k'} N_k N_{k'} u_{kk'}.\end{aligned}\right\} \qquad [X, 74]$$

Таков будет термодинамический потенциал для системы атомов, если учесть их различные внутренние энергетические состояния (энергию W_k и статистический вес Π_k), а также их тепловое движение.

Формулу [74] нельзя пока еще сравнить с формулой [50], которую мы получили в теории Планка, так как мы не приняли во внимание вполне ионизованные атомы и свободные электроны. Наша формула [74] соответствовала бы формуле [55], если считать $N_e = N_i = 0$; мы увидим, как нужно дополнить в этом отношении наши формулы.

Назовем N_a общее число атомов, которое заменит N из наших предыдущих формул; N_e и N_i будут числа (равные друг другу) электронов и положительных ионов; назовем $u_{k,e}$ и $u_{k,i}$ объемы защитных сфер при столкновении между атомом и электроном или ионом. Вообще, бесполезно вводить объем $u_{i,e}$, относящийся к столкновению между ионом и электроном. Наш путь будет таков. Прежде всего мы распределим наши N_i ионов и N_e электронов в объеме V; это даст нам для $-\frac{\Psi}{kT}$ долю:

$$N_i \log \frac{e Z_1'}{N_i} + N_e \log \frac{e Z_1}{N_e},$$

где

$$Z_1' = \frac{V}{h^3} (2\pi m' kT)^{3/2};$$

$$Z_1 = \frac{V}{h^3} (2\pi m kT)^{3/2}. \qquad [X, 75]$$

Затем мы поместим в соответствующий остающийся объем наши N_a нейтральных атомов, распределенных по N_k на уровень k; подсчет будет аналогичен тому, который мы уже проделали, но только в суммах

$$\sum_{k'} N_{k'} u_{kk'} \quad \text{и} \quad \sum_{k} \sum_{k'} N_k N_{k'} u_{kk'};$$

мы должны подразумевать, что значки k и k' принимают значения e и i, чтобы учесть объемы u_{ke} и u_{ki}. Окончательно при этих условиях мы получим:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{\Psi}{kT} = N_a \log \frac{e Z_1' Z_2'}{N_a} + N_i \log \frac{e Z_1'}{N_i} + \\ + N_e \log \frac{e Z_1}{N_e} + \frac{1}{2V} \sum_k \sum_{k'} N_k N_{k'} u_{kk'}. \end{aligned}\right\} \qquad [X, 76]$$

Вспомним обозначения:

N_a—число нейтральных атомов;
N_i—число положительных ионов;
$N_e (= N_i)$—число свободных электронов.

Суммирования по k и k' произведены независимо, так что члены kk' должны повторяться два раза, если $k \neq k'$: один раз для kk' и другой для $k'k$. Мы складываем по всем состояниям нейтральных атомов и, кроме того, по ионам (значок i) и электронам (значок e). Следуя гипотезе вращающегося электрона, в Z_s' берут веса П равными $2n^2$, где n главное квантовое число внешнего электрона. Значение Z_i удваивается согласно формуле (75).

139. Обсуждение полученных результатов

Нам необходимо теперь дать себе отчет в практическом значении этих различных формул, чтобы лучше понять их физический смысл. Возьмем формулу [70]:

$$N_k = \frac{N_a}{Z_s'} e^{-\frac{W_k}{kT} - \frac{1}{V}\sum_{k'} N_{k'} u_{kk'}} \qquad [X, 70']$$

и попробуем оценить величину поправки, внесенной нашей теорией в классические результаты. Эта поправка влечет за собой появление множителя

$$G_k = e^{-\frac{1}{V}\sum_k N_{k'} u_{kk'}}. \qquad [X, 77]$$

Множитель G_k даст нам для каждого состояния атома соотношение между числом атомов, обладающих этой конфигурацией при сильной концентрации, и числом атомов, имеющих такую же конфигурацию в очень хорошем вакууме; для очень больших V множитель G_k, действительно, сводится к единице. Мы заметили, что атом водорода в n-квантовом состоянии занимает объем An^6, где A—постоянная порядка $\frac{4}{3}\pi\left(\frac{\varepsilon^2}{2Rh}\right)^3$; следовательно:

$$u_{kk'} = A(n_k^2 + n_{k'}^2)^3. \qquad [X, 78]$$

При температурах, доступных для эксперимента, атомы водорода почти все находятся в одноквантовом состоянии. Стало быть, мы можем упростить формулу [70] и написать:

$$N_k = C e^{-\frac{W_k}{kT} - \frac{1}{V} N_i a_{ik}} \simeq C e^{\frac{Rh}{n^2 kT} - \frac{AN_i}{V}(1+n'^2_k)^3} \qquad [X, 79]$$

По отношению к классическим формулам мы получили, таким образом, поправочный множитель:

$$G_k = e^{-\frac{AN_i}{V}(1+n'^2_k)^3}. \qquad [X, 80]$$

Вычислим его, хотя бы приблизительно, чтобы лучше учесть его роль. Постоянная A—порядка $5\cdot10^{-24}$; концентрация $\frac{N_1}{V}$ в нормальных условиях (273° и 1 атм.) будет $2{,}7\cdot10^{19}$, т. е.

$$G \simeq e^{-0{,}000185(1+n^1)^3} \simeq 10^{-0{,}0006\,(1+n^1)^3},$$

что дает нам следующую таблицу:

$n=$	1	2	3	4	5	6	7	8
$G=$	$10^{-0{,}00048}$	$10^{-0{,}0075}$	$10^{-0{,}06}$	$10^{-0{,}3}$	$10^{-1{,}05}$	10^{-3}	$10^{-7{,}5}$	10^{-18}

В глаза бросается следующий результат: первые квантовые состояния ($n=1$, 2, 3) дают число G, очень близкое к единице, даже при больших концентрациях; следовательно, эти орбиты могут образовываться совсем свободно.

Не то получается для более высоких состояний; начиная с пятиквантовых орбит вероятность образования уменьшается до десятой, для шестиквантовой она будет уже равна тысячной и для более высоких состояний становится совершенно незначительной.

Очевидно, что в нашем вычислении имеются некоторые неточности, вследствие неуверенности в выборе коэфициента; этот коэфициент может быть определен экспериментально из интенсивности спектральных линий при различных концентрациях.

Формулы эти можно применить к проблеме термодинамики атомов. В наших прежних исследованиях, следуя Планку, мы должны были составить сумму:

$$Z_s = \sum_{n=}^{n=m} n\,(n+1)\,e^{\frac{Rh}{n^2kT}} \qquad [X, 26']$$

и отделить сходящиеся члены ряда

$$n(n+1)\left(e^{\frac{Rh}{n^2kT}} - 1 - \frac{Rh}{n^2kT}\right).$$

от части расходящейся

$$n\,(n+1)\left(1+\frac{Rh}{n^2kT}\right).$$

Когда предельное число m было достаточно велико, сумма расходящихся членов давала $\frac{m^3}{3}$. Мы можем итти аналогичным путем, если будем считать концентрацию достаточно малой, чтобы при больших квантовых числах получалось ограничение. Мы должны образовать сумму [72], которую мы напишем так:

$$Z_s' = \sum n\,(n+1)\,e^{\frac{Rh}{n^2kT}}\,e^{-an^6} \qquad [X, 81]$$

заменяя $(1+n^2)^6$ через n^6 и полагая $\nu=\frac{AN_1}{V}$; в этой сумме мы отделяем первые члены, для которых первая показательная функция отлична от единицы. Пусть это даст нам значение n_1; в следующих членах мы можем заменить первую показательную функцию единицей, так что у нас останется:

$$\sum n(n+1)e^{-\alpha n^6} \simeq \sum n^2 e^{-\alpha n^6} \simeq \int n^2 e^{-\alpha n^6}\,dn, \qquad [X, 82]$$

$$= \frac{1}{6}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{a}\right)^{1/3}.$$

Это приближенное вычисление может нам быть полезно. В Планковском случае, изученном выше, суммой расходящихся членов $\frac{m^3}{3}$ можно было всегда пренебречь по сравнению с суммой Z_1, относящейся к свободным электронам; тем более мы можем быть уверены, что суммой этих членов, уменьшенной в виду наличия показательной функции $e^{-\alpha n^6}$, наверно можно пренебречь.

Подсчет Ферми и Юрей, хотя и очень интересный, не дает ничего полезного с этой точки зрения. Он позволяет только изучить диссоциацию атома водорода под большим давлением, но тогда, однако, нельзя удовлетвориться вычислением Z_1 по упрощенной формуле [9] или [75], и теория должна быть уточнена кропотливым изучением трудностей, рассмотренных в § 133.

140. Вариант предыдущей теории по Фаулеру

При подробном изучении этих вопросов, на которые мы часто ссылались, Фаулер [1] предложил вариант теории Ферми-Юрей. После общих рассуждений § 138, речь должна итти об определении объемов u_k защитных сфер. Гипотеза Ферми уподобляет атом (электрон которого описывает орбиту диаметра $2a$) сфере радиуса a. Это, очевидно, вычисление по избытку; если судить по нему, то орбиты электронов двух атомов при столкновении не могут проникнуть друг в друга без взаимного разрушения. Но известно, что различные орбиты одного и того же атома могут пересекаться без всяких затруднений; известно также, что электрон может пройти сквозь атом, проникнуть в орбиты связанных электронов и выйти обратно, претерпев „упругое столкновение“, без изменения своей энергии.

Рассмотрим столкновение электрона (с кинетической энергией η) с атомом и возьмем случай неупругого столкновения, вызывающего изменение в атоме с передачей энергии η_{12}.

[1] Phil. Mag., т. 1. (1926 г.), стр. 863.

Дж. Дж. Томсон определил эффективное сечение для столкновений такого типа и нашел

$$S_{12}(\eta)=\frac{\pi\varepsilon^4}{\eta}\left(\frac{1}{\eta_{12}}-\frac{1}{\eta}\right), \qquad [X, 83]$$

где ε—заряд электрона. При этих условиях среднее сечение S_{12}^* для столкновений электронов всех энергий η будет дано выражением:

$$S_{12}^*=\frac{e^{-\frac{\eta_{12}}{kT}}}{(kT)^2}\int_0^\infty e^{-\frac{\eta'}{kT}}(\eta_{12}+\eta')\,S_{12}(\eta_{12}+\eta')\,d\eta'\simeq\frac{\pi\varepsilon^4}{kT\eta_{12}} \qquad [X, 84$$

где $\eta'=\eta-\eta_{12}$; мы предположили, что энергии электронов η следуют закону Максвелла при температуре T, затем, как приближение, мы положили η_{12} очень малым по сравнению с kT.

После этих допущений мы можем считать $S_{12}^*=\pi R^2$ и брать R за радиус средней защитной сферы, при столкновении атома с электроном. Это будет только среднее значение, потому что точной формулой для каждой скорости электрона будет [83]. Это даст нам защитную сферу порядка

$$u\simeq\frac{4\pi}{3}\frac{\varepsilon^6}{(kT\eta_{12})^{3/2}}. \qquad [X, 85]$$

Для *водорода* последовательность энергетических уровней определяется законом— $-\frac{Rh}{n^2}$, и разность η_{12} между двумя последовательными уровнями составит:

$$\eta_{12}=-\frac{Rh}{n^2}-\frac{Rh}{(n+1)^2}\simeq\frac{2Rh}{n^3}, \qquad [X, 86]$$

так что наш выделенный объем будет определен, как

$$u_n\simeq\frac{4\pi}{3}\frac{\varepsilon^6 n^{9/2}}{(2Rh\,kT)^{3/2}}. \qquad [X, 87]$$

Вместо атома водорода рассмотрим *r—кратно ионизованный атом*; в таком случае оптический электрон движется в поле с центральным зарядом $(r+1)\varepsilon$; положим, что энергетические уровни даются формулой Ритца:

$$-\frac{Rh}{(n-\mu)^2}(r+1)^2.$$

Тогда формула [87] принимает вид:

$$u_n\simeq\frac{4\pi}{3}\frac{\varepsilon^6(n-\mu)^{9/2}}{(2Rh\,kT)^{3/2}(r+1)^3}. \qquad [X, 88]$$

При тех же гипотезах приближение Ферми [78] привелось бы к виду:

$$u_n \simeq A \frac{n^6}{(r+1)^3}. \qquad [X, 89]$$

Мы можем принять эти значения при условиях, приведенных в предыдущем параграфе, т. е. не очень значительных температурах, при которых главная часть атомов (или ионов) находится в нормальном состоянии в малом объеме. В случае столкновения между возбужденным атомом (занимающим объем u_n) и другим атомом можно считать u_n объемом защитной сферы, что сводится к пренебрежению объемом атома в нормальном состоянии.

141. Вычисление Z_i для свободных зарядов с учетом электростатического притяжения (Мильнер, Дебай и Гюккель)

Подсчеты Ферми, приведенные в § 138, интересны в том отношении, что они позволяют изучить диссоциацию атомов при не слишком малых давлениях; но в § 137 мы отметили, что нужно внести еще другую поправку, чтобы принять в расчет члены, относящиеся к свободным электронам. Мы имели возможность внести лишь довольно грубую поправку (формула [51]) пользуясь результатами § 133. Вернемся к этому вопросу и попробуем дать более точное решение.

Такое же затруднение возникает в теории электролитов, где нужно подсчитать электростатическую потенциальную энергию ионов в растворе как функцию концентрации и температуры. В 1912 г. Мильнер очень правильно поставил вопрос, пробуя подсчитать вириал внутренних сил; но сложность явления позволила ему найти только приближенное решение. В настоящее время предпочитается теория Дебая-Гюккеля, которая дает практическое решение и очень хорошо оправдывается на приложениях к растворам сильных электролитов.

Дебай подсчитывает среднюю электростатическую потенциальную энергию системы $U_e(T)$ для данной концентрации ионов и температуры T как функцию этой температуры T. Как можем мы использовать этот подсчет и какой член даст он нам в нашем термодинамическом потенциале Ψ? Наиболее простой путь к достижению цели—это исходить из формулы [IV, 16]:

$$\Psi = U - TS.$$

Если прибавлять к членам, происходящим от кинетической энергии, член с потенциальной энергией U_e, то мы должны принять во внимание, что для повышения температуры системы необходимо иметь дополнительное количество тепла $\frac{\partial U_e}{\partial T} dT$.

В S появится поправочный член $\int \frac{\partial U_e}{T}$, так что, интегрируя по частям, мы увидим, что Ψ увеличится на

$$\Delta\Psi = U_e - T\int \frac{\partial U_e}{\partial T}\cdot\frac{dT}{T} = -T\int \frac{U_e}{T^2}dT, \qquad [X, 90]$$

В § 133 (уравнение [10]) мы нашли, что существование потенциальной энергии влечет за собой умножение функции Z_1 на множитель вида $F(y)$, где y представляет собой $\frac{\varepsilon}{\sqrt{r_0 kT}}$, т. е. величину вида $\frac{e}{V_0^{1/3}(kT)^{1/2}}$, если V_0 — объем, приписываемый атому. В § 17 [уравнение (51)] мы могли предвидеть, в случае N_e ионов и N_e электронов в объеме V, множитель $F(y)$ с y, равным

$$y = \frac{e}{\sqrt{kT}}\left(\frac{N_e}{V}\right)^{1/6} \qquad [X, 91]$$

в $-\frac{\Psi}{kT}$ это должно было дать добавочный член $N_e \log F(y)$ как функцию той же самой переменной y; но наши подсчеты § 133 были совершенно недостаточны для определения этого члена. Для электростатической энергии U_e Дебай получает выражение:

$$U_e = -N_e kT f(y), \qquad [X, 92]$$

что по [90] дает нам в $-\frac{\Psi}{kT}$ добавочный член:

$$-\frac{\Delta\Psi}{kT} = \frac{1}{k}\int U_e \frac{dT}{T^2} = -N_e\int f(y)\frac{dT}{T} =$$

$$= 2N_e\int f(y)\frac{dy}{y} \qquad [X, 93]$$

в согласии с нашими предположениями.

Рассмотрим сперва случай N_e электронов и равного числа положительных ионов в объеме V. Пусть D—диэлектрическая постоянная среды; φ — электростатический потенциал в точке P; энергия электрона в ней будет—$e\varphi$, а энергия положительного иона $+e\varphi$; если $n\left(=\frac{N_e}{V}\right)$ будет средняя концентрация по всему объему, то по Больцману мы должны допустить, что в объеме

окружающем точку P, средние концентрации будут иметь значения:

$$n\,e^{+\frac{e\varphi}{kT}} \qquad \text{для электронов,}$$

$$n\,e^{-\frac{e\varphi}{kT}} \qquad \text{для ионов } +;$$

теперь мы можем сказать, что объем $d\tau$ будет обладать средней электрической плотностью:

$$\rho = n\varepsilon\left(e^{-\frac{e\varphi}{kT}} - e^{+\frac{e\varphi}{kT}}\right) \simeq -2n\varepsilon\frac{e\varphi}{kT}. \qquad [X, 94]$$

Средний электростатический потенциал φ можно определить по формуле Пуассона:

$$\Delta\varphi = -\frac{4\pi}{D}\rho = \frac{8\pi n\varepsilon^2}{DkT}\varphi = \varkappa^2\varphi, \qquad [X, 95]$$

где

$$\varkappa^2 = \frac{8\pi n\varepsilon^2}{DkT} \qquad [X, 95']$$

величина $\varkappa$ имеет размерность обратной длины, и $\frac{1}{\varkappa}$ определяет расстояние, на котором в среднем дает себя чувствовать поле одновалентного иона. Рассмотрим положительный ион по формуле [94] этот ион будет окружен преимущественно электронной атмосферой. Этот род слоя электронов будет компенсировать заряд иона таким образом, что на расстоянии $\frac{1}{\varkappa}$ поле это будет значительно уменьшено. В самом деле, если мы напишем [95] в сферических координатах, мы получим:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\varphi}{dr}\right) = \varkappa^2\varphi; \quad \varphi = A\frac{e^{-\varkappa r}}{r} + A'\frac{e^{\varkappa r}}{r}. \qquad [X, 96]$$

Условие равенства нулю поля на бесконечности дает $A' = 0$ и для того, чтобы определить поле иона, мы должны уточнить значение A.

В подсчете Дебая мы удовлетворимся приближением для не очень больших концентраций; допустим, что вблизи иона потенциал φ сводится к обычному виду $\frac{\varepsilon}{Dr}$, что принуждает нас выбрать для A значение $\frac{\varepsilon}{D}$:

$$\varphi = \frac{\varepsilon}{D}\frac{e^{-\varkappa r}}{r} = \frac{\varepsilon}{Dr} - \frac{\varepsilon}{Dr}(1 - e^{-\varkappa r}). \qquad [X, 97]$$

Электростатический потенциал будет, следовательно, представляться суммой двух членов, из которых первый—обычный потенциал иона в среде, не содержащей никаких свободных зарядов, тогда как второй член представляет собой потенциал отдельных ионов и соседних электронов; его значение будет:

$$\psi' = \frac{\varepsilon}{Dr}\ (1 - e^{-\varkappa r}) \simeq -\frac{\varepsilon}{D}\ \varkappa \qquad [X, 98]$$

для малых значений r. С другой стороны, известна классическая теорема электростатики: пусть у нас есть система зарядов ε_i и потенциал φ_i, производимый в точке, где находится ε, всеми остальными зарядами; общая потенциальная энергия всей совокупности будет $U_e = \frac{1}{2}\sum \varepsilon_i \varphi_i$. Применив эти результаты к нашим N_e ионам с зарядом $+\varepsilon$ и N_e электронам с зарядом $-\varepsilon$, мы получим:

$$U_e = \frac{1}{2}\ N_e \varepsilon \left(\frac{-\varepsilon\varkappa}{D}\right) - \frac{1}{2}\ N_e \varepsilon \left(\frac{\varepsilon\varkappa}{D}\right) = -N_e \frac{\varepsilon^2 \varkappa}{D}, \qquad [X, 99]$$

так как подсчет, который мы проделали для области, окружающей положительный ион, будет совершенно аналогичен подсчету в области окружающей электрон. До сих пор мы рассматривали только один сорт положительных ионов. Допустим теперь, что мы имеем M_r ионов с зарядом re и N_e электронов.

$$N_e = \Sigma r M_r \qquad [X, 100]$$

Аналогичный подсчет даст нам:

$$U_e = -\frac{1}{2}\frac{\varepsilon^2 \varkappa}{D}\ [N_e + \Sigma r^2 M_r], \qquad [X, 101]$$

с коэфициентом $\varkappa$, определяемым по формуле, подобной [95']:

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} \cdot \frac{1}{V}\ (N_e + \Sigma r^2 M_r), \qquad [X, 102]$$

Для получения этого результата нужно точно повторить вышеприведенные рассуждения, принимая во внимание различные заряды ионов.

Поправочный член в выражении термодинамического потенциала Ψ будет найден, если мы воспользуемся формулой [90]; покажем сперва, что выражение [101] совершенно такого же вида, как и [92], что мы отметили уже и прежде; в общем случае мы положим

$$y = \frac{\varepsilon}{V\overline{kT}}\left[\frac{N_e + \Sigma r^2 M_r}{2V}\right]^{1/6};$$

стало-быть [101] и [102] напишутся так:

$$\varkappa^2=\frac{8\pi}{D}y^2\left(\frac{N_e+\Sigma r^3M_r}{2V}\right)^{2/3}; \qquad [X, 103]$$

$$U_e=-(N_e+\Sigma r^3M_r)\frac{kT}{2D}\sqrt{\frac{8\pi}{D}}\,y^2. \qquad [X, 104]$$

Формула [104] есть обобщение [92] для случая одного или нескольких сортов положительных ионов. Функция $f(y)$ [92] будет равна y^3 и формула [93] принимает вид:

$$\left.\begin{aligned}-\frac{\Delta\Psi}{kT}&=\frac{N_e+\Sigma r^3M_r}{D}\sqrt{\frac{8\pi}{D}}\int y^2dy=\\&=2\,\frac{N_e+\Sigma r^3M_r}{3D^{3/2}}\sqrt{2\pi}\,y^3.\end{aligned}\right\} \qquad [X, 105]$$

Уточняя этот результат, мы получим:

$$-\frac{\Delta\Psi}{kT}=\frac{2\sqrt{\pi}\varepsilon^3}{3(DkT)^{3/2}}\frac{(N_e+\Sigma r^3M_r)^{3/2}}{V^{3/2}}. \qquad [X, 106]$$

Дебай и Гюккель разобрали случай больших концентраций, для которых нужно принимать во внимание размеры ионов, и пришли к более сложному результату, приводящемуся к виду [106], если концентрации не очень велики.

Наш результат [106] очевидно, дает только приближенное определение. Фаулер отметил несколько слабых мест подсчета, а Эддингтон указывает на поправку, сводящую числовой множитель[1] примерно к $^1/_8$[1]. Мы ограничимся, однако, приведенным подсчетом.

142. Сложные атомы. Набросок общей теории (Фаулер)

Предыдущая методика может быть применена к случаю и более сложных атомов, содержащих большое число электронов. Если хотя бы один электрон покидает свой нормальный уровень, для того чтобы сесть на более высокую орбиту, теория будет иметь вид, аналогичный теории водородного атома. Достаточно будет заменить член $-\frac{Rh}{n^2}$, относящийся к водородному атому, уровнем, соответствующим оптической серии рассматриваемого элемента. Этот уровень может быть представлен формулой Ритца:

$$-\frac{Rh}{\left(n+\delta_1+\frac{\delta^2}{n^2}\right)^2}. \qquad [X, 107]$$

[1] *Fowler*, Proc. Cambr. phil. Soc., 22, 1925, стр. 881.
Eddington, Monthly, Not., R.A.S. т. 86, 52, 1925, стр. 2.

Но такое приближение будет справедливо только для не очень высоких температур. Если мы хотим создать теорию, справедливую для высоких температур, нам нужно будет учесть возможность кратной ионизации. Это как раз и хотел сделать Фаулер. Посмотрим, как можно вывести его формулы.

Рассмотрим некоторое число атомов, и пусть M^z будет общее число ядер с центральным зарядом $+ze$; назовем среднее число атомов, которые остаются нейтральными (окруженными их z связанными электронами), при температуре T в объеме V, через M_0^z; M_r^z будет среднее число атомов, ионизованных r раз. ($r \leqslant z$) и N_e среднее число свободных электронов. Если вся группа предполагается нейтральной, мы, очевидно, имеем условие:

$$\sum_{r,z} r M_r^z = N_e. \qquad [X, 108]$$

С другой стороны

$$\sum_{r=0}^{z} M_r^z = M^z. \qquad [X, 109]$$

Назовем массу электрона через m и массу ядра с зарядом ze через m_z. Так как масса электрона очень мала, то мы можем пренебречь ею по сравнению с величиной m_z, которая будет представлять собой также и массу ионизованного атома ze.

Рассмотрим теперь различные состояния внутренней энергии ионов. Пусть χ_0^z, $\chi_1^z \ldots \chi_{z-1}^z$ будут энергии последовательных ионизаций атома z и его ионов. Под этим мы будем подразумевать, что для отрыва r электронов от этого атома и приведения его в состояние иона $r_1 z_1$, если вначале он был в нормальном состоянии, нужно затратить энергию, равную:

$$\chi_r^z + \chi_{r+1}^z + \ldots + \chi_{z-1}^z. \qquad [X, 110]$$

Пусть, кроме того, Π_r^z будет статистический вес этого иона в его нормальном состоянии. Вес Π есть число различных траекторий с одной и той же полной энергией. В предыдущей теории эти числа для атома водорода были приняты равными $n(n+1)$; по „новой“ квантовой механике и по гипотезе вращающегося электрона мы должны заменить эти значения через $2n^2$ (§ 132).

M_r^z ионов, находящихся в объеме V, образуют газ, к которому приложены законы идеальных газов; рассуждение, аналогичное приведенному в § 136, приводит нас к допущению, что в статистической сумме Z (которую Фаулер называет „partition function“ F) имеет место множитель

$$Z_r^z = \left[\frac{eV\Pi_r^z}{M_r^z h^3} (2\pi m_z kT)^{3/2} \right]^{M_r^z} e^{M_r^z \frac{\chi_r^z + \ldots + \chi_{z-1}^z}{kT}} \qquad [X, 111]$$

Эта формула представляет собой непосредственное обобщение выражения [47], полученного в § 136. Мы просто прибавили эффект веса Π_r^z и показательную функцию, в которой фигурирует работа, необходимая для ионизации M_r^z ионов согласно нашим предыдущим выводам (формула [110]).

До сих пор мы считали, что все ионы находятся в их нормальном состоянии минимума энергии. Мы должны, однако, принять во внимание высшие уровни энергии, на которые переносится один из электронов иона, при переброске на более внешние орбиты.

Пусть $(\chi_r^z)_s$ будут эти уровни, зависящие от целого числа s (квантовое число орбиты внешнего электрона) и имеющие статистические веса $(\Pi_{r,}^z)_s$. Мы должны образовать следующую сумму, которая представляет собой обобщение нашей суммы Z_s из § 133 и 136:

$$b_r^z(T) = \sum_z \Pi_{r,s}^z \, e^{-\frac{\chi_r^z - \chi_{r,s}^z}{kT}}, \qquad [X, 112]$$

и, действительно, множитель Z_r^z в сумме по состояниям будет представлен предыдущей формулой [111], в которой нужно только заменить Π_r^z через b_r^z. Этот результат есть обобщение[1] формулы [48], в которой пропущен член $\left(\frac{e\zeta}{c_1^2}\right)^{cN}$, относящийся к свободным электронам. Мы снова введем этот член немного далее, в конечной формуле; энергия возбуждения иона будет $\chi_r^z - \chi_{r,s}^z$, если мы назовем $\chi_{r,s}^z$ спектральный терм s иона (r, z).

Полученный нами результат еще недостаточно полон, так как он соответствует приближениям § 133 и 137 и совершенно не учитывает объема, занимаемого различными ионами. Для того, чтобы ввести это новое данное и использовать результаты § 138, мы должны уточнить новые определения.

Пусть $(u_{r,s,})_\varepsilon$ будет исключенный объем или объем защитной сферы во время столкновения между ионом (z, r, s) и электроном. Назовем через $(u_{r,s,})_\beta$ этот исключенный объем во время столкновения между нашим ионом (z, r, s) и любым другим ионом β (значок β символизирует набор трех значков z', r', s'). Из формулы [70] следует, что функцию, стоящую в показателе $-\frac{\chi_r^z - \chi_{r,s}^z}{kT}$ нужно заменить другой функцией, заключающей

[1] Коэфициент $(1-c_1)N$ в формуле (48) представлял число N_a не ионизированных водородных атомов; этот коэфициент замещается здесь автоматически числом ионов M_r^z рассматриваемого типа r.

в себе объемы u; число $M^z_{r,s}$ ионов (r, z) в состоянии s будет представлено формулой аналогичной [70]

$$M^z_{r,s} = C^z_r \Pi^z_{r,s} e^{\left[-\frac{\chi^z_r - \mathcal{L}^z_{r,s}}{kT} - \frac{1}{V}\left(N_e u^z_{r,s,e} + \sum_\beta M_\beta u^z_{r,s,\beta}\right)\right]}. \quad [X, 113]$$

Наше выражение $b^z_r(T)$ будет заменено

$$U^z_r(T) = \sum_s \Pi^z_{r,s} e^{\left[-\frac{\chi^z_r - \mathcal{L}^z_{r,s}}{kT} - \frac{1}{V}\left(N_e u^z_{r,s,e} + \sum_\beta M_\beta u^z_{r,s,\beta}\right)\right]}. \quad [X, 114]$$

числа $M^z_{r,s}$ должны удовлетворять условию:

$$\sum_s M^z_{r,s} = M^z_r, \quad [X, 115]$$

т. е.

$$C^z_r = \frac{M^z_r}{U^z_r}.$$

Эти различные формулы определяют для каждого числа ионов M^z_r наиболее вероятное распределение этих ионов по различным энергетическим состояниям s.

Принимая во внимание эти формулы, мы получим для члена Z^z_r новое значение:

$$Z^z_r(T) = \left[\frac{e}{M^z_r}\zeta^z_r\right]^M, \quad [X, 116]$$

где

$$\zeta^z_r = U^z_r \frac{V}{h^3}(2\pi m_e kT)^{3/2} e^{\frac{\chi^z_r + \ldots + \chi^z_{z-1}}{kT}}.$$

Чтобы облегчить сравнение с формулами § 138 (формулы [74] или [75]), мы подчеркнем, что $U^z_r e^{\frac{\chi^z_r + \ldots + \chi^z_{z-1}}{kT}}$ соответствует нашей сумме Z_s, тогда как ζ^z_r представляет собой эквивалент произведения $Z_1' Z_s'$.

Для свободных электронов мы будем иметь аналогичное выражение:

$$Z_e(T) = \left[\frac{e}{N_e}\zeta_e\right]^N; \quad \zeta_e = \frac{V}{h^3}(2\pi m kT)^{3/2}, \quad [X, 117]$$

По гипотезе вращающегося электрона мы должны принять для ζ_e удвоенное значение [117], согласно [33].

Эти члены вводятся так, как это указано в конце § 138; наше рассуждение ясно показывает, что не нужно было вводить никакой поправки типа Ван-дер-Ваальса для ζ_i (которая эквивалентна нашим членам Z_1, § 138) при условии введения этих поправок на взаимообъем $u_{\alpha\beta}$ в суммы, фигурирующие в уравнениях [112], [114] и [115]. Между прочим, мы знаем, что в выражении ζ_e совершенно не учтено электростатическое взаимодействие между ионами и электронами, которое мы введем немного далее при помощи формул Дебая и Гюккеля.

При настоящем положении вопроса статистическая сумма Z для атомов и ионов различных сортов и электронов задается произведением Z частных сумм, относящихся к различным составляющим. Общий термодинамический потенциал Ψ есть сумма частных потенциалов. Рассуждение, совершенно аналогичное § 137 и 138, дает нам:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{\Psi}{kT} = \log Z = N_e \log\left(\frac{\mathbf{e}\,\zeta_e}{N_e}\right) + \\ + \sum_{r,s} M_r^s \log\left(\frac{\mathbf{e}\,\zeta_r^s}{M_r^s}\right) + \frac{1}{2V}\sum_{\alpha}\sum_{\beta} M_\alpha M_\beta u_{\alpha\beta}. \end{aligned}\right\} \qquad [X, 118]$$

Эта формула есть прямое обобщение формулы [76] § 138; напоминаем, что $\mathbf{e}$ есть основание натуральных логарифмов, каждая буква α и β представляет собой последовательность трех значков (r, s), а значок e относится к электронам. Суммирования по α и β сделаны независимо, так что для двух различных значений α, β одни и те же члены мы получим два раза. Один раз для α, β и другой для β, α.

Для полноты нам остается учесть эффект электростатического притяжения ионов и электронов, что мы и сделали при помощи подсчета Дебая и Гюккеля (§ 141, уравнение [106]), который дал нам соответствующий поправочный член.

Наконец, *при высоких температурах* мы не сможем более пренебрегать плотностью энергии излучения, которую мы должны будем считать подчиняющейся закону Планка, что дает нам плотность энергии aT^4 (по закону Стефана-Больтцмана, § 10). Коэфициент a подсчитывается из констант c, h и k, входящих в формулу Планка.

Плотность энергии, пропорциональная T^4, и плотность энтропии, пропорциональная T^3, дает нам в $\frac{\Psi}{kT}$ член, пропорциональный VT^3, с числовым коэфициентом $\frac{8\pi^5 k^3}{45\, c^3 h^3}$.

Окончательная формула будет иметь вид:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{\Psi}{kT} &= N_e \log\left(\frac{e\zeta_e}{N_e}\right) + \sum_{r,z} M_r^z \log\left(\frac{e\zeta_r^z}{M_r^z}\right) + \\ &+ \frac{1}{2V}\sum_{\alpha}\sum_{\beta} M_\alpha M_\beta u_{\alpha\beta} + \\ &+ \frac{2\sqrt{\pi}\varepsilon^3}{3V^{1/2}(DkT)^{1/2}}\left(N_e + \sum_{r,z} r^2 M_r^z\right)^{3/2} + \frac{8\pi^5 k^3}{45 c^3 h^3} VT^3. \end{aligned}\right\} \quad [X, 119]$$

Для сравнения с Фаулером[1] нужно заметить, что этот автор называет Ψ (характеристическую функцию) величину, которую мы обозначили как $-\frac{\Psi}{T}$.

Следует учесть еще веса $\Pi_{r,s}^z$, соответствующие гипотезе вращающегося электрона, что принуждает нас удвоить выражение [117] для ζ_e.

143. Диссоциация и свойства совокупности атомов

Наиболее вероятное распределение получится при условии максимума термодинамического потенциала Ψ. Допустим, что происходит изменение δM_r^z числа атомов z, ионизированных r раз; так как это изменение даст ионы типа $(r+1)$ и электроны, то мы получим:

$$\delta N_e = \delta M_{r+1}^z = \eta; \quad \delta M_r^z = -\eta. \qquad [X, 120]$$

Мы не будем явно варьировать числа $M_{r,s}^z$, которые дают нам распределение M_r^z ионов по их различным внутренним конфигурациям, определяемым значками s. В самом деле, мы положили, что $M_{r,s}^z$ всегда задается формулой [113], соответствующей наиболее вероятному распределению[2].

Мы допустим изменения типа [120] и напишем, что $\delta\Psi$ будет равно нулю. Комбинируя [113], [114] и [115], можно показать, что

$$\sum_{r,z} \frac{M_r^z}{U_r^z}\frac{\partial U_r^z}{\partial N_e} = -\frac{1}{V}\sum_{\beta} M_\beta u_{\beta,e}; \quad \beta = r, s \text{ и } z. \qquad [X, 121]$$

---

[1] Phil. Mag., т. I (1926), стр. 850, ур. 8.

[2] Непосредственно по [119], [116], [115], [114] и [113] можно установить, что $\frac{\partial\Psi}{\partial M_{r,s}^z}$ всегда равно нулю. Таким образом, если немного изменить распределение M_r^z, $M_{r,s}^z$ ионов по их различным внутренним состояниям s, то Ψ практически не изменяется. Обратно, если увеличивать на $-\eta$ общее число M_r^z, то неважно, как эти $-\eta$ ионов распределятся по различным конфигурациям s. Только вариация $\delta M_r^z = -\eta$ будет играть роль

В подсчете δ используются формулы [119], [116] и [121] и получается

$$\left.\begin{aligned}\frac{N_e M^s_{r+1}}{M^s_r} = \frac{V}{h^3}(2\pi mkT)^{3/2}\frac{U^s_{r+1}(T)}{U^s_r(T)}\times\\ \times e^{\left\{-\frac{\chi^z_r}{kT}-\frac{1}{V}\sum_\beta M_\beta u_{\beta,e}+\frac{2\sqrt{\pi}e^3}{V^{1/2}(DkT)^{3/4}}(r+1)\left[N_e+\sum_{r,z}r^2M^z_r\right]^{1/2}\right\}}\end{aligned}\right\}\quad[X,\ 122]$$

Это условие вместе с соотношениями [108] и [109] определяет состояние ионизации для статистического равновесия при заданных V и T. Давление будет дано выражением:

$$\left.\begin{aligned}p=-\frac{\partial\Psi}{\partial V}=kT\left[\frac{N_e+\sum_{r,z}M^z_r}{V}+\frac{8\pi^5k^3T^3}{45\,c^3h^3}+\frac{1}{V^2}\left(N_e\sum_\beta M_\beta u_{\beta,e}+\right.\right.\\ \left.\left.+\sum_{\alpha,\beta}M_\alpha M_\beta u_{\alpha\beta}\right)-\frac{\sqrt{\pi}e^3}{3(VDkT)^{3/4}}\left(N_e+\sum_{r,z}r^2M^z_r\right)^{3/4}\right]=\\ =p_e+p_a+p_{изл}+p_{об}+p_{эс},\end{aligned}\right\}\quad[X,123]$$

где: p_e — парциальное давление электронов, которые мы считаем за идеальный газ;

p_a — парциальное давление ионов и атомов, также образующих идеальный газ;

$p_{изл}$ — давление излучения;

$p_{об}$ — член, вводящий поправку на взаимообъемы ионов (Ферми);

$p_{эс}$ — поправочный член для электростатических взаимодействий (Дебай—Гюккель).

Формула [122], представляющая обобщенный закон действия масс, может быть написана также следующим образом:

$$\frac{M^s_{r+1}}{M^s_r}p_e=\frac{(2\pi m)^{3/2}(kT)^{5/2}}{h^3}\frac{U^s_{r+1}}{U^s_r}e^{-\frac{\chi^z_r}{kT}-J+L}\qquad[X,123']$$

где J — поправочные члены на взаимообъем, а L — электростатическая поправка

$$J=\frac{1}{V}\sum_\beta M_\beta u_{\beta,e};\qquad L=\frac{2\sqrt{\pi}e^3}{V^{1/2}(DkT)^{3/4}}(r+1)\left(N_e+\sum_{r,z}r^2M^z_r\right)^{1/2}.$$

Эти очень общие формулы содержат как частный случай все то, что мы изучили в предыдущих параграфах.

Для применения этих результатов нам нужно знать для каждого изучаемого атома: энергии последовательных ионизаций χ^z_r; последовательные уровни энергии $\chi^z_{r,s}$ иона (r, z); веса $\Pi^z_{r,s}$, относящиеся к этим уровням.

Теория атома дает нам достаточное число этих данных; веса $\Pi_{r,s}^{s}$ различных внутренних конфигураций иона очень хорошо известны по эффекту Зеемана и по атомным моделям, позволяющим интерпретировать это явление при помощи вращающегося электрона и принципа Паули.

С другой стороны, практически достаточно знать уровни энергии χ_r^s или $\chi_{r,s}^{s}$ достижимые в условиях выбранной температуры, т. е. порядка kT; для состояний с меньшей энергией ($\chi \ll kT$) показательная функция сводится практически к единице; состояния же большей энергии ($\chi \gg kT$) будут отсутствовать, так как показательная функция будет равна нулю.

Для атомов, наблюдаемых при температурах, достижимых в лаборатории, знания оптических термов будет совершенно достаточно. Для звездных температур и концентраций большая часть атомов будет постоянно сильно ионизована. Нужно будет подсчитать энергию этих ионов путем экстраполяции оптических законов или законов рентгеновских уровней, что, однако, немного рискованно.

Тем не менее, были проделаны многочисленные подсчеты, которые позволили привести интересные числовые суждения относительно температур и давлений, имеющих место в звездах. Помимо общих библиографических указаний, приведенных в конце этой книги, мы отметим здесь несколько главнейших работ в этой области [1].

144. Методы приближенных расчетов и сравнение различных теорий

Очень общие формулы, выведенные в § 142 и 143, приложимы и в различных специальных теориях, которые мы уже рассматривали. Сохраняя формулу [119]—общий результат всех методов, мы получим:

1) результаты Планка, если пренебрежем поправкою на взаимообъем $u_{\alpha\beta}$ и если подсчитаем член U_r^s [114], фигурирующий в ζ_r^s [116], при помощи приближений, указанных в § 134; так как U_r^s соответствует непосредственно выражению Z_s, введенному Планком, этот метод приложим только для случая хорошего вакуума и высоких температур;

---

[1] *M. N. Saha*, Phil. Mag., т. 40 (1920), стр. 472 и 809; Phil. Mag., т. 41 (1921), стр. 267; т. 44, (1922), стр. 1128; Proc. Roy. Soc., т. 141 (1921), стр. 135;
Milne, Observatory, т. 44 (1921), стр. 135;
Russel, Astrophys. Journ., т. 55 (1922), стр. 119 и 354;
Guntner и *Saha*, Jena. Kongressber. (1921);
Noyes и *Wilson*, Astrophys. Journ., т. 57 (1923), стр. 20. Phys. Rev. т. 4, (1923), стр. 900; а также работы Эри, Ферми, Фаулера, Фаулера и Гуггенгейма, отмеченные в общем списке. Можно указать также превосходный обзор, опубликованный *Бослером* в Conférences-rapports в 1923 г. под названием „Эволюция звезд" (Presses Universitaires).

2) гипотезы Ферми и Юрея, которые соответствуют вычислению поправки на взаимообъем по приближениям к § 139;

3) вариант Фаулера, о котором упоминалось в § 140 и который легко обобщается.

Для сравнения этих различных категорий гипотез нам всегда нужно вычислять функцию U_r^s [114]. Покажем, как может быть проделан приближенно этот подсчет.

Рассмотрим ион типа (r, z) с зарядом ядра $+ze$, окруженный $(z-r)$ электронами. Допустим, что между этими $(z-r)$ электронами имеется q электронов, обращающихся на внешних, „возбужденных" орбитах; $(z-r-q)$ остающихся электронов образуют компактную структуру вокруг ядра, ион с зарядом $(r+q)$; q внешних электронов находятся на орбитах, удаленных от ядра. Эти орбиты соответствуют энергиям связи очень близким к нулю или, иначе говоря, общая энергия этого иона будет немного меньше энергии иона $(r+q, z)$. Мы удовлетворимся пока этим вычислением и допустим, что эта структура обладает энергией $\chi^2_{r,s}$, равной энергии иона $(r+q, z)$:

$$\chi_r^s - \chi^2_{r,s} = \chi_r^z + \chi^z_{r+1} + \ldots + \chi^z_{r+q-1}. \qquad [X, 124]$$

Подставим это значение в формулу [114]. Теперь рассмотрим наши q возбужденных электронов, и пусть $n_1, n_2, \ldots, n_q$ будут главные квантовые числа описываемых ими орбит. Назовем n самое большое из чисел n_i. Теперь мы сможем использовать приближение Ферми (§ 139 и § 140, уравнение [89]) допустив, что при всех столкновениях объем иона эквивалентен объему сферы с размерами, соответствующими орбите с квантовым числом n. Эта орбита n в самом деле наибольшая из орбит, описываемых внешним электроном. Показательная функция, относящаяся к этим объемам в [114] напишется тогда, как

$$e^{-\alpha \frac{n^6}{(r+1)^2}}, \qquad [X, 125]$$

где

$$\alpha = \frac{4\pi}{3} \frac{(N_e + \sum_\beta' M_\beta)}{V} a^3 \qquad [X, 126]$$

и a — радиус одноквантовой орбиты водорода. Состояния с q внешними электронами дают следующую долю в сумме [114]:

$$e^{-\frac{\chi_r^z + \chi^z_{r+1} + \ldots + \chi^z_{r+q-1}}{kT}} \sum_n e^{-\alpha \frac{n^6}{(r+1)^2}} \sum \Pi, \qquad [X, 127]$$

где $\sum \Pi$ представляет собой сумму статистических весов всех конфигураций с q возбужденными электронами, находящимися на орбитах, среди которых имеются одна n-квантовая, а все прочие будут с квантовыми числами $n_i \leqslant n$.

Эта сумма весов вычисляется без большого труда; в нашем ионе имеется прежде всего центральный остов с $z-r-q$

электронами (ион $r+q$, z), вес которых будет Π'_{r+q}. Рассмотрим теперь q возбужденных электронов; первый находится на орбите с n_1-квантовым числом, т. е. вес его $2n_1^2$, по [X, 2'], основанной на гипотезе вращающегося электрона; общий вес получится применением той же формулы к другим электронам:

$$\Pi = \Pi^z_{r+q}\, 2^q\, n_1^2\, n_2^2 \ldots n_q^2. \qquad [X, 128]$$

Теперь нам нужно найти сумму весов $\Sigma\Pi$ в условиях, уточненных выше. Допустим сперва, что именно последний электрон q обладает $n_q = n$; тогда для всех других электронов мы примем:

$$\sum n_1^2 \ldots n_{q-1}^2 \simeq \frac{n^{3(q-1)}}{3^{q-1}}.$$

Сумма берется на этот раз для всех значений n_i от 1 до n; этот случай дает нам долю электронов:

$$\Pi^z_{r+q}\, 2^q\, n^2\, \frac{n^{3q-3}}{3^{q-1}} = \Pi^z_{r+q}\, 2^q\, \frac{n^{3q-1}}{3^{q-1}}.$$

Но мы можем заставить 1-й, 2-й,... любой электрон играть ту роль, которую мы приписываем q-ому, т. е. посадить его на орбиту n; точный результат будет, следовательно, в q раз больше:

$$\sum \Pi = \Pi^z_{r+q}\, \frac{2^q}{3^{q-1}}\, q\, n^{3q-1}. \qquad [X, 129]$$

Пройдя этот этап, мы должны составить в [127] сумму для всех значений n:

$$\Pi^z_{r+q}\, \frac{2^q}{3^{q-1}}\, q \sum n^{3q-1} e^{-\frac{q n^2}{(r+1)^2}}.$$

Сумма преобразуется (приближенно) в интеграл

$$\int_0^\infty n^{3q-1}\, e^{-\frac{\alpha n^2}{(r+1)^2}}\, dn = \frac{1}{6}\, \Gamma\left(\frac{q}{2}\right) \left[\frac{(r+1)^2}{a}\right]^{q/2} \qquad [X, 130]$$

при помощи формул для функции Γ (приложение II, уравнение [II', 19]). Доля электронов в сумме [114] будет, следовательно:

$$\Pi^z_{r+q}\, \frac{q}{2}\, \Gamma\left(\frac{q}{2}\right) \left(\frac{2}{3}\right)^q \frac{(r+1)^{\frac{3q}{2}}}{a^{q/4}}\, e^{-\frac{\chi_r^2 + \ldots + \chi^2_{r+q-1}}{kT}}. \qquad [X, 131]$$

Функция U^z_r получается суммированием по всем значениям q, что дает: [1]

[1] По хорошо известной формуле $x\Gamma(x) = \Gamma(x+1)$.

$$U_r^z = \Pi_r^z + \sum_{q=1}^{q=z-r} \Pi_{r+q}^z \Gamma\left(\frac{q}{2}+1\right) \times \times \left[\frac{2(r+1)^{3/2}}{3\sqrt{\alpha}}\right]^q e^{-\frac{\chi_r^z+\ldots+\chi_{r+q-1}^z}{kT}}. \quad [X, 132]$$

Этот остроумный метод приближенного подсчета был предложен Фаулером, и мы покажем несколько других его применений.

В самом деле, тот же метод применяется при всех других гипотезах, позволяющих вычислить поправку на взаимообъемы ионов; возьмем, например, специальную гипотезу Фаулера (§ 140, уравнение [84]) и в целях упрощения пренебрежем коэфициентом μ в формуле Ритца. Мы будем повторять предыдущие заключения, заменив [130] через:

$$\int_0^\infty n^{3q-1} e^{-\frac{N_e}{V}\frac{4\pi}{3}\frac{a^3 n^{3/2}}{[2Rh\,kT\,(r+1)^2]^{1/2}}} dn. \quad [X, 133]$$

Введем в показательную функцию лишь N_e вместо $N_e + \sum_\beta M_\beta$ в [126]. Мы допускаем, действительно, что атомы или их связанные электроны не обладают энергией, достаточной для ионизации. Затем, гипотезы § 140 вводятся специально для столкновений между свободными электронами и атомами, и нет уверенности в том, что их можно обобщить для столкновений между атомами. Интеграл [133] дает функцию Γ, и мы получаем:

$$\frac{2}{9}\left(\frac{4\pi N_e e^6}{3V}\right)^{-\frac{2q}{3}} (2\,Rh\,kT)^q (r+1)^{2q}\,\Gamma\left(\frac{2}{3}q\right).$$

Формула [132] заменяется, следовательно, такой:

$$U_r^z = \Pi_r^z + \sum_{q=1}^{q=z-r} \Pi_{r+q}^z \Gamma\left(1+\frac{2}{3}q\right) \left[\frac{4}{3} Rh\,kT(r+1)^2 e^{-4}\left(\frac{4\pi N_e}{8V}\right)^{-2/3}\right]^q e^{-\frac{\chi_r^z+\ldots+\chi_{r+q-1}^z}{kT}} \quad [X, 134]$$

Допустим, что температуры не очень высоки; в таком случае мы должны будем в уравнениях [132] или [134] принять во внимание только конфигурации, допускающие один возбужденный электрон на внешней орбите ($q=1$); другие конфигурации исчезнут, так как показательная функция $e^{-\frac{\Sigma\chi}{kT}}$ будет для них крайне мала.

При этих условиях останется:

$$U_r^z = \Pi_r^z + \Pi_{r+1}^z\, \Gamma\left(\frac{3}{2}\right)\frac{2}{3}\frac{(r+1)^3}{V\alpha}\, e^{-\frac{\chi_r^z}{kT}} \qquad [X, 132']$$

$$U_r^z = \Pi_r^z + \Pi_{r+1}^z\, \Gamma\left(\frac{5}{3}\right)\frac{4}{3}\, Rh\, kT\, (r+1)^3 \times$$

$$\times\, \alpha^{-4}\left(\frac{4\pi N_e}{3V}\right)^{-4/3} e^{-\frac{\chi_r^z}{kT}}. \qquad [X, 134']$$

Числовой подсчет коэфициентов приводит по теории Ферми-Юрей к следующим значениям:

$$U_r^z = \Pi_r^z + 7{,}4 \cdot 10^{11}\, \Pi_{r+1}^z\, (r+1)^{5/3}\left(\frac{V}{N_e + \sum_\beta M_\beta}\right)^{2/3} e^{-\frac{\chi_r^z}{kT}}, \qquad [X, 132'']$$

а по теории Фаулера:

$$U_r^z = \Pi_r^z + 2{,}9 \cdot 10^{10}\, \Pi_{r+1}^z\, (r+1)^3\, T\left(\frac{V}{N_e}\right)^{2/3} e^{-\frac{\chi_r^z}{kT}}. \qquad [X, 134'']$$

Сравним эти формулы с формулами теории Планка (§ 133 и 134) Мы пойдем по пути, несколько отличному от планковского, и введем приближения аналогичные тем, которыми мы пользовались. В сумме Z_3 Планка мы сохраним только первый член, что приведет нас к выбору предела — γ (уравнения [5] и [6]), т. е. к энергии порядка энергии двухквантовой орбиты. Пусть, кроме того, имеется ядро с центральным зарядом $z\varepsilon$ (вместо ε § 133). Мы получим:

$$Z_3 = 2\, e^{\frac{Rhz^2}{kT}}, \qquad \gamma > \frac{Rhz^2}{2^2}. \qquad [X, 135]$$

При этих условиях мы не сможем более пренебрегать суммой Z_2, относящейся ко всем орбитам с 2, 3, ..., n квантовыми числами, но мы примем приближенные значения Фаулера, подсчитанные[1] для сферического объема V радиуса r_0 (уравнение [21])

$$Z_2 = 2\,(Rhz)^{3/2}\left[\frac{32\, r_0^{3/2}}{9\pi\, e^\gamma} - \frac{z^{3/2}}{3\,\gamma^{3/2}}\right]. \qquad [X, 136]$$

Статистическая сумма, относящаяся к связанным электронам, будет задаваться $Z_2 + Z_3$ и будет соответствовать нашей функции U_{z-1}^z:

$$U_{z-1}^z\, e^{\frac{\chi_{z-1}^z}{kT}} = Z_2 + Z_3; \quad \chi_{z-1}^z = Rh\, z^2. \qquad [X, 137]$$

[1] Согласно гипотезе вращающегося электрона статистические веса будут $2n^2$ вместо $n(n+1)$ у Планка; это не меняет веса одноквантовой орбиты, который всегда равен 2; но веса более удаленных орбит удваиваются, что заставляет удваивать Z_2.

Эти формулы приводят в соответствие наши обозначения с планковскими. Посмотрим теперь порядки величин; энергия $-\gamma$ двухквантовой орбиты будет равна $\left(-\frac{1}{2}\right)$ потенциальной энергии этой орбиты; т. е., вводя радиус a_2 двухквантовой орбиты, получаем:

$$\gamma=\frac{1}{2}\frac{ze^2}{a_2}=\frac{z^3e^2}{8a_{1(\text{н})}}, \text{ так как } a_2=\frac{2^2}{z^2}a_{1(\text{н})},$$

где $a_{1(\text{н})}$ — радиус одноквантовой водородной орбиты; тогда второй член [136] принимает значение:

$$\frac{1}{3}\frac{[8\,a_{1(\text{н})}]^{3/2}}{z^3\,e^3}=\frac{2^{3/2}}{3}\frac{a_2^{3/2}}{\varepsilon^3}$$

и будет совершенно ничтожен по сравнению с первым членом (136), если радиус r_0 объема V велик по сравнению с радиусом a_2 двухквантовой орбиты. Мы полагаем, следовательно,

$$U_{z-1}^z(T)\,e^{-\frac{\chi_{z-1}^z}{kT}}=2e^{-\frac{\chi_{z-1}^z}{kT}}+2\frac{32}{9\pi}\frac{(Rhzr_0)^{3/2}}{\varepsilon^3}. \qquad [\text{X, 138}]$$

Как мы перейдем от этой формулы, выведенной для ядра в объеме $\frac{4}{3}\pi r_0^3$, к случаю M ядер в объеме V? Допускаем, в первом приближении, что прежние результаты справедливы, при условии определения r_0 из соотношения

$$M\frac{4}{3}\pi r_0^3=V.$$

Самой существенной из гипотез Планка было неравенство [35], которое приобретет здесь такой вид:

$$ze^2\left(\frac{M}{V}\right)^{1/3}\ll kT. \qquad [\text{X, 139}]$$

Возьмем теперь ряд различных ядер с разрядами $z_1, z_2, \ldots$ для чисел $M_1, M_2, \ldots$; мы определим радиусы $r_1\,r_2\ldots$, приписываемые каждому из них таким образом, что неравенство [139] будет удовлетворяться для всех них с одним и тем же приближением. Возьмем радиус A

$$\frac{4}{3}\pi A^3\sum z^3 M_s=V$$

и припишем ядру с зарядом z_1 радиус

$$r_1=z_1 A; \quad r_1^3=\frac{3}{4\pi}\frac{z_1^3 V}{\sum z^3 M_s}. \qquad [\text{X, 140}]$$

Наша формула [138] перепишется, следовательно, в этом случае так:

$$U^{z_1}_{z_1-1}(T)=2+B\frac{z_1^{3}\,V^{1/2}}{\left(\sum_i z^{3}\,M_s\right)^{1/2}}\,e^{-\frac{\chi^{z_1}_{z_1-1}}{kT}}, \qquad [X, 141]$$

где B—числовой коэфициент.

$$B=2\frac{32}{9\pi}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\frac{(Rh)^{1/2}}{e^{3}}\simeq 10{,}2\cdot 10^{11}. \qquad [X, 142]$$

Перейдем к случаю иона (r, z) с $(z-r)$ связанными электронами; мы допустим, что между этими электронами $(z-r-1)$ электронов сидят на орбитах, компактно расположенных вокруг ядра, и только один находится на внешней орбите; мы можем в таком случае принять формулу, подобную [141], со следующими поправками.

Вес 2, относящийся к случаю, когда последний электрон находится на наиболее близкой к ядру орбите, будет замещен через Π^z_r согласно нашим обозначениям. Члены при B в [141] будут получены для иона с одним электроном на внешней орбите. Нужно будет учесть вес Π^z_{r+1} центральной группы, похожей на ион $r+1$, z; коэфициенты z_1 будут заменены через $z+1$, которые представляют собой общий заряд центральной группы, и мы получим:

$$U^z_r(T)=\Pi^z_r+B\,\Pi^z_{r+1}\frac{(r+1)^{3}\,V^{1/2}}{\left[\sum(r+1)^{3}\,M^z_r\right]^{1/2}}\,e^{-\frac{\chi^z_r}{kT}}. \qquad [X, 143]$$

Чтобы вычислить, довольно грубо впрочем, член, фигурирующий в знаменателе, мы введем число s, представляющее собой среднее число свободных электронов, приходящихся на атом:

$$\sum_{r,z} r\,M^z_r=s\sum_{r,z}M^z_r=N_e,$$

и напишем:

$$\sum(r+1)^3M^z_r\simeq(s+1)^3\sum r\,M^z_r=(s+1)^3N_e,$$

где N_e есть всегда число свободных электронов. При этом условии наша формула [143] принимает вид (Планк):

$$U^z_r(T)=\Pi^z_r+10{,}2\cdot 10^{11}\,\Pi^z_{r+1}\frac{(r+1)^3}{s+1}\left(\frac{V}{N_e}\right)^{1/2}e^{-\frac{\chi^z_r}{kT}}. \qquad [X, 144]$$

Эту формулу можно уже непосредственно сравнивать с выражениями [132] и [134], полученными в тех же упрощенных условиях на основании гипотез Ферми-Юрей или Фаулера.

В астрофизических приложениях T будет порядка от 10^6 до $5 \cdot 10^7$ и $\left(\frac{N_e}{V}\right)^{1/6}$ не будет сильно отличаться от $10^3 - 10^4$. Формулы Планка и Ферми приводят к очень близким результатам, тогда как формула Фаулера [134*] содержит числовой множитель в 50 раз больший прежнего; но функции U_r^s служат нам только для определения наиболее вероятной ионизации атомов, т. е. для подсчета отношений $\frac{M_{r+1}^s}{M_r^s}$, которые выражаются посредством $\frac{U_{r+1}^s}{U_r^s}$ (уравнение [122]). Практически, с этой точки зрения, результаты всех трех теорий будут полностью совпадать. Выбор теории имеет, следовательно, второстепенное значение до тех пор, пока можно для каждого типа ионов допускать существование одного только возбужденного электрона на внешней орбите. Резюмируя, следует признать, что нет оснований отдать предпочтение той или другой теории, так как экспериментальные факты слишком сложны для того, чтобы позволить точное их сравнение.

I. Формулы, относящиеся к диспергирующей среде

Рассмотрим среду, содержащую на 1 см³ N элементарных осцилляторов массы m с электрическим зарядом e и собственной частотой ω_0; обозначим через $\vec{s}$ смещение движущейся частицы из ее положения равновесия и $-2\rho m\dot{\vec{s}}$ — силу трения, вызывающую затухание. Уравнение движения частицы будет:

$$\ddot{\vec{s}}+2\rho\dot{\vec{s}}+\omega_0^2\vec{s}=\frac{e}{m}\vec{F}, \qquad [I', 1]$$

где $\vec{F}$ — электрическое поле; точки означают производные по времени.

Осциллятор, определенный выше, начинает совершать вынужденные колебания, когда на него действует синусоидальное поле частоты ω:

$$\vec{F}=\mathrm{Re}\,\vec{A}\,e^{-i\omega t}=\vec{A}\cos\omega t. \qquad [I', 2)$$

Знак Re означает, что мы берем действительную часть комплексного выражения. Перемещение $\vec{s}$ будет направлено по вектору $\vec{A}$ и будет иметь вид:

$$\vec{s}=\mathrm{Re}\,\vec{B}\,e^{-i\omega t}, \qquad [I', 3]$$

где B — комплексная величина, которую можно определить без труда при помощи уравнения движения:

$$B(\omega_0^2-i\,2\rho\omega-\omega^2)=A\frac{e}{m}. \qquad [I', 4]$$

Нам важно разделить члены, представляющие модуль вектора $\vec{B}$ и его фазу φ; при этом получается:

$$B=A\frac{e}{m}\frac{\omega_0^2-\omega^2+i\,2\rho\omega}{(\omega_0^2-\omega^2)^2+4\rho^2\omega^2}=\frac{A\frac{e}{m}}{\sqrt{(\omega_0^2-\omega^2)^2+4\rho^2\omega^2}}e^{i\varphi}, \qquad [I', 5]$$

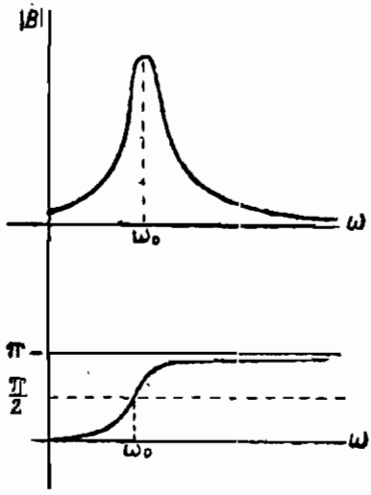
где

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{2\rho\omega}{\omega_0^2 - \omega^2}$$

и

$$|B| = \frac{A\frac{e}{m}}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\rho^2\omega^2}}. \qquad [\text{I}', 6]$$

Законы изменения φ и $|B|$ очень хорошо известны и представляют собой классические результаты изучения явлений резонанса. Приводимые кривые дают ход этих изменений.



Фиг. 58.

Изучив движение осциллятора, находящегося под действием синусоидального электрического поля, нужно посмотреть, как эти осцилляторы изменяют законы распространения волны. Уравнение распространения в среде, содержащей N осцилляторов на единицу объема, получит следующий вид:

$$\left.\begin{aligned} -\mu_0\dot{\vec{H}} &= \operatorname{rot}\vec{F};\\ k_0\vec{F} + 4\pi N_e\vec{s} &= \operatorname{rot}\vec{H};\\ k_0\mu_0 c^2 &= 1; \end{aligned}\right\} \qquad [\text{I}, 7]$$

где μ_0 и k_0 — проницаемость и диэлектрическая постоянная пустоты, H — магнитное поле, c — скорость света в пустоте.

Для поля $\vec{F}$ синусоидальной формы мы найдем по уравнению [I′, 1]

$$\vec{F} = \vec{A}e^{-i\omega t}; \qquad \vec{s} = \vec{B}e^{i\omega t}; \qquad [\text{I}', 3']$$

$$B = \frac{\frac{e}{m}}{\omega_0^2 - 2i\omega\rho - \omega^2} A = |B|\, e^{i\varphi}, \qquad [\text{I}'\ 4']$$

подставив это значение s в уравнение распространения, мы получим:

$$-\mu_0\dot{\vec{H}} = \operatorname{rot}\vec{F}; \qquad K\vec{F} = \operatorname{rot}\vec{H}, \qquad [\text{I}', 8]$$

где

$$K=k_0+\frac{4\pi N\frac{e^2}{m}}{\omega_0^2-2i\omega\rho-\omega^2}=k_0+4\pi Ne\frac{|B|}{A}e^{i\varphi}=|K|e^{i\psi}; \qquad [I', 9]$$

$$|K|^2=\left(k_0+4\pi Ne\frac{|B|}{A}\cos\varphi\right)^2+\left(4\pi Ne\frac{|B|}{A}\sin\varphi\right)^2;$$

$$\operatorname{tg}\psi=\frac{4\pi Ne\frac{|B|}{A}\sin\varphi}{k_0+4\pi Ne\frac{|B|}{A}\cos\varphi}.$$

Уравнения принимают вид формул для пустоты, но с комплексным коэфициентом K, зависящим от частоты.

Что означают уравнения распространения [I', 8]? Они дают нам комплексную скорость распространения V:

$$\frac{c}{V}=\sqrt{\frac{K}{k_0}};$$

это значит, что на ряду с распространением волны имеется ее поглощение; если n есть показатель преломления и $\varkappa$ коэфициент поглощения, то

$$n=\operatorname{Re}\sqrt{\frac{K}{k_0}}=\sqrt{\frac{|K|}{k_0}}\cos\frac{\psi}{2} \qquad [I' 10]$$

и

$$\varkappa=\frac{\omega}{c}\operatorname{Im}\sqrt{\frac{K}{k_0}}=\frac{\omega}{c}\sqrt{\frac{|K|}{k_0}}\sin\frac{\psi}{2}.$$

Обе эти величины мы получаем, следовательно, из вещественной и мнимой части $\sqrt{K}$.

Я подчеркну, что кривая для n в функции от ω пересекает прямую $n=1$ вблизи $\omega=\omega_0$ и дает в этом месте очень резкое изменение, что непосредственно связано с очень быстрым изменением фазы осцилляторов φ для этого значения ω_0.

Мы снова пришли к классической кривой, дающей изменение показателя преломления в полосе поглощения, что мы отметили в тексте (фиг. 2). Кривая для величины обратной групповой скорости легко получается из предыдущей графическим методом. В самом деле,

$$\frac{c}{U}=\frac{\mathrm{d}\frac{\omega c}{V}}{\mathrm{d}\omega}=\frac{\mathrm{d}n\omega}{\mathrm{d}\omega}=n+\omega\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\omega}; \quad \left(n=\frac{c}{V}\right). \qquad [I', 11]$$

Для значений, немного отличных от значений в полосе поглощения, n можно выразить следующей приближенной формулой, получаемой, если пренебречь членами с ρ:

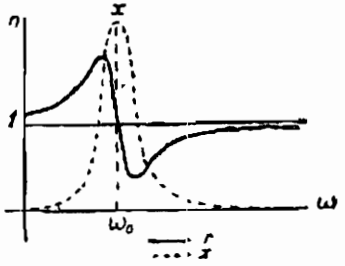
$$K=k_0+\frac{4\pi N\dfrac{e^2}{m}}{\omega_0^2-\omega^2}; \qquad n=\sqrt{\frac{K}{k_0}}. \qquad [\text{I}', 12]$$

Чтобы найти формулу [I, 19], достаточно написать:

$$\frac{V}{U}=1+\frac{\omega}{\dfrac{1}{V}}\frac{\mathrm{d}\dfrac{1}{V}}{\mathrm{d}\omega}=1+\omega\frac{\mathrm{d}\log\dfrac{1}{V}}{\mathrm{d}\omega}=$$

$$=1+\frac{\omega}{2}\frac{\mathrm{d}\log K}{\mathrm{d}\omega}=1+\frac{\omega}{2K}\frac{\mathrm{d}K}{\mathrm{d}\omega},$$

$$\frac{V}{U}=1+\frac{4\pi Ne^2}{Km}\frac{\omega^2}{(\omega_0^2-\omega^2)^2}. \qquad [\text{I}', 13]$$



Фиг. 59.

Вернемся к нашим формулам для закона распространения; мы видели, что для данной частоты $\nu\left(=\dfrac{\omega}{2\pi}\right)$ они имеют точно такой же вид, как и для среды с удельной диэлектрической постоянной K. Способ построения плоских, сферических и т. п. волн в такой среде хорошо известен. Введение запаздывающих потенциалов легко дает волны общего вида.

Посмотрим теперь, как получается *плотность энергии* в волне; ее значение будет:

$$E=\frac{k_0\overline{F^2}}{8\pi}+\frac{\mu_0\overline{H^2}}{8\pi}+N\left(\frac{1}{2}m\overline{\dot{s}^2}+\frac{1}{2}m\omega_0^2\overline{s^2}\right); \quad F=A\cos\omega t. \qquad [\text{I}', 14]$$

Черточки означают среднее значение; различные члены представляют собой соответственно электрическую и магнитную энергию и кинетическую и потенциальную энергию N осцилляторов [1].

---

[1] В этом пункте *я* взял в своей заметке в Comptes Rendus [C. R., т. 172 (1921), стр. 116] неверный член; *я* прибавил—$N_e\,Fds$, как работу, производимую электрической силой над диполем. Но эта работа, очевидно, равна по уравнению движения (*l*) изменению потенциальной и кинетической энергии диполя. Таким образом, *я* ввел два раза один и тот же член с разными знаками, что не имеет смысла.

С другой стороны, легко проверить соотношение:

$$\frac{\mu_0 \overline{H^2}}{8\pi} = \frac{K_r \overline{F^2}}{8\pi} \qquad [I', 15]$$

$$K_r = \mathrm{Re}\, K = k_0 + 4\pi N \frac{e^2}{m} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\rho^2\omega^2},$$

означающее равенство средних электрической и магнитной энергий в среде с диэлектрической постоянной K_r, что выводится непосредственно из уравнений распространения. Мы можем преобразовать выражение для E и ввести в качестве множителя член $\frac{K_r A^2}{8\pi}$, имея в виду, что $\overline{F^2} = \frac{1}{2} A^2$; тогда получается:

$$E = \frac{K_r A^2}{8\pi}\left(1 - \frac{1}{2}\frac{(K_r - k_0)}{K_r} + \frac{1}{2}\frac{4\pi N e^2}{K_r m}\frac{(\omega^2 + \omega_0^2)}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\rho^2\omega^2]}\right). \qquad [I', 16]$$

Член с $\frac{K_r - k_0}{K_r}$, происходящий из $\frac{k_0 F^2}{8\pi}$, вычисляется без затруднений:

$$K_r - k_0 = \frac{4\pi N e^2}{m} \cdot \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\rho^2\omega^2]}. \qquad [I', 17]$$

Последний член разложения E получается при замещении $\overline{s^2}$ и $\overline{\dot{s}^2}$ его значением, выведенным из уравнения движения (формулы [1] и [3]). Произведя сокращения, получим:

$$E = \frac{K_r A^2}{8\pi}\left(1 + \frac{4\pi N e^2}{K_r m}\frac{\omega^2}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\rho^2\omega^2]}\right), \qquad [I', 18]$$

откуда скорость распространения энергии U_1 по нашим определениям § 4, будет:

$$\frac{V}{U_1} = 1 + \frac{4\pi N_s^2}{K_r m} \cdot \frac{\omega^2}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\rho^2\omega^2]}. \qquad [I', 19]$$

Эта формула справедлива даже в области аномального поглощения; на фиг. 2 я показал приближенную кривую изменения $\frac{1}{U_1}$, выведенную из этой формулы.

Если же мы находимся далеко от аномальной области, то можно пренебречь ρ и отождествить K с ее действительной частью K_r; тогда, сравнивая формулы (I', 13) и (I', 19), получаем:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{U_1}.$$

Следовательно, скорость переноса энергии равна групповой скорости.

II. Некоторые сведения из комбинаторного анализа

1. Простые перестановки без повторений

Образовать простые перестановки из n различных элементов — это значить образовать всеми возможными способами совокупности из этих элементов, взятых в различной последовательности. Каждый элемент может быть употреблен только один раз.

С двумя элементами a и b можно образовать две перестановки ab и ba; если прибавить еще третий элемент c, его можно поместить в одно из трех различных мест каждой перестановки a и b. Из ab можно получить, например, перестановки cab, acb, abc; следовательно:

пер. $(2)=2=2!$

пер. $(3)=3$ пер. $(2)=3\,.\,2=3!$

пер. $(n)=n$ пер. $(n-1)=n\,(n-1)$ пер. $(n-2)\ldots=n!$ [II′, 1]

Известно, что $0!$ принимается равным 1.

2. Простые размещения без повторений

Простые размещения из n различных элементов, взятых по p, суть совокупности, которые можно образовать всеми возможными способами из p элементов для того, чтобы расставить их в определенном порядке. Каждый элемент участвует в размещении только один раз. Размещения могут различаться по порядку или по характеру элементов.

Пусть существуют n букв $a, b, c, \ldots, l$; беря их одну за другой, можно образовать n различных групп:

$$\mathrm{Ar}_1\,(n)=n.$$

Возьмем одну из букв a; мы можем образовать $n-1$ размещений из двух букв, начинающихся на a; это будут $ab, ac, \ldots, al$; то же самое для размещений из двух букв по две, начинающихся любой другой буквой. Стало-быть:

$$\mathrm{Ar}_2\,(n)=(n-1)\,\mathrm{Ar}_1\,(n)=n\,(n-1),$$

и постепенно, получаем:

$$\mathrm{Ar}_p\,(n)=(n-p+1)\,\mathrm{Ar}_{p-1}\,(n)=\ldots=n\,(n-1)\ldots(n-p+1). \quad [\mathrm{II}', 2$$

Для $p=n$ мы опять придем к перестановке; предыдущая формула приобретет вид:

$$\mathrm{Ar}_p\,(n)=\frac{n!}{(n-p)!} \qquad [\mathrm{II}', 3]$$

3. Простые сочетания без повторений

Простые сочетания из n различных элементов по p суть группы, которые можно образовать, соединяя всеми различными способами „p из этих n элементов". Каждый элемент входит в группу только один раз. Обратно тому, что было в размещениях, порядок элементов здесь не учитывается. Число сочетаний можно получить, если разделить число размещений по p на число перестановок p элементов:

$$C_p(n)=\frac{\text{Ar}_p(n)}{\text{пер.}(p)}=\frac{n!}{p!\,(n-p)!}=\binom{n}{p}. \qquad [\text{II}, 4]$$

Символ $\binom{n}{p}$, введенный Эйлером, читается как „n binominal p". Это будет также p-тый коэфициент в разложении бинома n-ной степени. Известны простые соотношения:

$$\binom{n}{p}=\binom{n}{n-p};\quad \binom{n}{-a}=\binom{n}{n+a}=0;\quad \binom{n}{0}=\binom{n}{n}=1, \qquad [\text{II}, 5]$$

где n, p, a—целые и положительные числа.

4. Перестановки с повторениями

Пусть имеется n элементов, из коих некоторые одинаковы Допустим, что a из них тождественны с величиной A, b с величиной $B\ldots$ и t с величиной T. Величины $A, B, \ldots, T$ различны. Мы получим:

$$n=a+b+c+\ldots+t, \qquad [\text{II}', 6]$$

Перестановки, которые можно образовать из этих элементов, называются *перестановками с повторениями*. Число их напишется так:

$$\text{Пер}_{\text{пов}}(n)=\frac{n!}{a!\;b!\;c!\ldots t!}. \qquad [\text{II}', 7]$$

Будем исходить из $n!$ перестановок для n различных элементов; положим теперь, что a будут равны между собой, тогда $a!$ перестановок будут идентичны, потому что в каждой из них можно переставить a величин, ничего не меняя. Число перестановок приводится, таким образом, к $\frac{n!}{a!}$. Повторяя это рассуждение для других групп b, $c,\ldots$, t приходим к формуле [17].

Пример. Допустим, что устанавливается распределение n различных объектов в некотором числе ячеек, так чтобы a объектов находилось в ячейке A, b в ячейке $B\ldots$ Число распределений будет задаваться формулой [7]. Тождественность a объектов в ячейке A будет здесь тождественностью в их конечном положении, а не тождественностью a priori.

5. Размещения с повторениями

Размещения с повторениями n различных элементов по p суть группы, которые можно образовать, беря всеми возможными способами p из этих элементов, идентичных или неидентичных, и располагая их в определенном порядке. Каждый элемент может входить в группу до p раз. Группы различаются по порядку элементов. Очевидно, будет иметь место соотношение:

$$^{r}\mathrm{Ar}_{p}(n)=n^{p}, \qquad [\mathrm{II}', 8]$$

так как каждое из p мест группы может быть занято одним каким-либо из n объектов, причем нет необходимости учитывать то, что какой-либо подобный объект уже фигурирует в другом месте.

6. Сочетания с повторениями

Сочетания с повторениями из n различных элементов по p суть группы, которые можно образовать, соединяя всеми возможными способами p из этих элементов различных или одинаковых; каждый элемент может входить в данную группу до p раз. Порядок элементов не является характерным различием группы.

Из трех букв a, b, c можно образовать шесть сочетаний с повторениями по два (aa, ab, ac, bb, bc, cc) и десять сочетаний с повторением по три (aaa, aab, aac, abb, abc, acc, bbb, bbc, bcc, ccc) и т. д. Таким образом, проверяется справедливость формул:

$$^{r}C_{2}(3)=6; \quad ^{r}C_{3}(3)=10=\frac{3+2}{3}\cdot 6; \quad ^{r}C_{4}(3)=15=\frac{4+2}{4}\cdot 10.$$

Мы видим появление рекуррентной формулы:

$$^{r}C_{s}(n)=\frac{s+n-1}{s}\,^{r}C_{s-1}(n), \qquad [\mathrm{II}', 9]$$

вывод которой очень прост.

Подсчитаем, сколько раз появляется один из объектов „A“ в группе сочетаний с повторениями. Так как общее число этих объектов будет $s\,^{r}C_{s}(n)$ во всех сочетаниях, то наш объект A войдет сюда:

$$\frac{s}{n}\,^{r}C_{s}(n) \qquad \text{раз}, \qquad [\mathrm{II}', 10]$$

потому что столько шансов имеется для каждого из n начальных объектов. Если мы возьмем теперь все сочетания по $s-1$, то тот же объект A войдет

$$\frac{s-1}{n}\,^{r}C_{(s-1)}(n) \qquad \text{раз}.$$

Прибавляя объект A к каждому из ${}^rC_{(s-1)}(n)$ сочетаний, мы получим, очевидно, все такие сочетания по s, в которые A входит по крайней мере один раз. Таким образом, мы видим, что число случаев, когда объект A появляется в сочетаниях по s будет

$$\frac{s-1}{n}\ {}^rC_{(s-1)}(n)+{}^rC_{(s-1)}(n). \qquad [\text{II}', 11]$$

Приравняем этот результат результату [10], полученному непосредственно; находим:

$$\frac{s}{n}\ {}^rC_s(n)=\left(1+\frac{s-1}{n}\right)\ {}^rC_{(s-1)}(n),$$

что снова дает нам формулу [9].

Будем брать последовательно $s=1, 2, \ldots, p$; перемножив между собой рекуррентные формулы, мы получим:

$${}^rC_p(n)=\frac{n(n+1),\ldots,(n+p-1)}{1, 2, \ldots, p}=\frac{(n+p-1)!}{p!\ (n-1)!}. \qquad [\text{II}', 12]$$

В размещениях или сочетаниях с повторениями число элементов группы может быть больше числа различных элементов.

7. Приложения

Пусть нам нужно разместить p одинаковых шаров по n различным ящикам. В каждом из этих распределений каждый ящик может или оставаться пустым или содержать некоторое число шаров; это распределение может состоять, например, из m_1 шаров в ящике a_1; m_2 шаров в ящике $a_2, \ldots$, m_n шаров в ящике a_n; некоторые числа m_i могут быть равны нулю, и в таком случае:

$$m_1+m_2+\ldots+m_n=p.$$

С таким распределением можно сопоставить одно из сочетаний с повторением из n элементов (ящики $a_1\ a_2, \ldots, a_n$) по p. Это будет сочетание, в котором объект a_1 фигурирует m_1 раз, объект a_2 — m_2 раз и т. д. Такое сочетание может быть только одно; число распределений будет, следовательно, даваться формулой [12].

Этот результат может быть найден иначе. Расположим на одной линии в любом порядке p шаров и $(n-1)$ ящиков в перемежку. Поместим n-ный ящик в конце ряда направо. Таким образом, мы получим $(n+p-1)!$ перестановок наших $(n+p-1)$ объектов. Если мы условимся не различать между собой различные шары, число перестановок с повторениями будет:

$$\frac{(n+p-1)!}{p!}.$$

Поместим теперь в каждый ящик все шары, которые находятся влево от него, между этим ящиком и предыдущим; n-ный ящик, поставленный в конце, получает, таким образом, шары, которые могут находиться вправо от $(n-1)$-го. Мы получаем распределение шаров по ящикам, но здесь еще играет роль порядок $n-1$ первых ящиков. Чтобы уничтожить это бесполезное различие, мы должны разделить число перестановок из $(n-1)$ ящиков, распределенных на прямой, на $(n-1)!$, и опять получим формулу [12], косвенное доказательство которой мы и дали таким образом.

Эту проблему и ставит как раз статистика Планка, Бозе и Эйнштейна.

8. Формула Стирлинга

С увеличением числа n факториал увеличивается очень быстро: 30! пишется с 33 знаками и 400! с 869 знаками. Необходимо иметь приближенную формулу для подсчетов с подобными числами; наиболее известная формула Стирлинга:

$$n! \simeq \frac{n^n}{e^n}\sqrt{2\pi n}\left(1+\frac{1}{12n}+\frac{1}{288n^2}-\frac{139}{51840n^3}+\dots\right). \quad [\text{II}', 13]$$

Абсолютная ошибка, совершаемая при употреблении приближенного разложения, возрастает с увеличением n, но относительная ошибка быстро уменьшается; для $n=20$ она равна 0,004; для $n=100$ она равна 0,0008.

Переходя к натуральным логарифмам, получим:

$$\log n! \simeq \left(n+\frac{1}{2}\right)\log n - n + \frac{1}{2}\log(2\pi) + \frac{1}{12n} - \frac{1}{360n^3}+\dots \quad [\text{II}', 14]$$

В этой формуле часто можно удовлетвориться первыми членами, заменяя приближенно $\log n!$ через приближение $n(\log n - 1)$.

9. Несколько необходимых интегралов; функция Г

Некоторые формулы часто встречаются в подсчетах. Отметим главные:

$$J = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}\,dx = 2\int_0^{\infty} e^{-x^2}\,dx = \sqrt{\pi}. \quad [\text{II}', 15]$$

Известно классическое доказательство; при помощи двух интегралов в прямоугольных координатах x, y образовывают J^2 и затем переходят к полярным координатам $(x^2+y^2=\rho^2)$:

$$J^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}\,dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2}\,dy = \int_0^{\infty} e^{-\rho^2}\,2\pi\rho\,d\rho = \pi\int_0^{\infty} e^{-\rho^2}\,d(\rho^2) = \pi.$$

Интегрируя по частям, покажем также, что:

$$\int_0^\infty x^2 e^{-x^2}\,dx = -\frac{1}{2}\left[x e^{-x^2}\right]_0^\infty + \frac{1}{2}\int_0^\infty e^{-x^2}\,dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4}; \quad [II', 16]$$

$$\int_0^\infty x^4 e^{-x^2}\,dx = -\frac{1}{2}\left[x^3 e^{-x^2}\right]_0^\infty + \frac{3}{2}\int_0^\infty x^2 e^{-x^2}\,dx = \frac{3}{8}\sqrt{\pi}. \quad [II', 17]$$

Из формулы [16] выводится следствие ($x^2 = ay^2$):

$$\int_0^\infty y^2 e^{-ay^2}\,dy = a^{-3/2}\int x^2 e^{-x^2}\,dx = \frac{1}{2a}\int e^{-ay^2}\,dy, \quad [II', 18]$$

где

$$\bar{y}^2 = \frac{1}{2a}.$$

Эти различные интегралы суть частные случаи функции Γ, которая может быть определена выражением Эйлера:

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty t^{z-1} e^{-t}\,dt, \quad [II', 19]$$

где аргумент z имеет положительную мнимую часть; общим определением, справедливым для любого z, будет определение Вейерштрасса:

$$\frac{1}{\Gamma(z)} = z e^{\gamma z}\prod_{n=1}^{n=\infty}\left[\left(1+\frac{z}{n}\right)e^{-\frac{z}{n}}\right], \quad [II', 20]$$

n—целое число и γ — константа Эйлера или Маскерони.

$$\gamma = \lim_{m\to\infty}\left[1+\frac{1}{2}+\ldots\frac{1}{m}-\log m\right]_{m\to\infty} \doteq 0{,}5772157\ldots$$

Из формулы [20] видно, что $\Gamma(z)$ будет бесконечна, когда z принимает некоторое целое отрицательное значение. С другой стороны можно привести соотношения:

$$\Gamma(z+1) = z\,\Gamma(z); \quad \Gamma(1) = \Gamma(0) = 1; \quad [II', 21]$$

$$\Gamma(z)\,\Gamma(1-z) = \frac{\pi}{\sin \pi z}. \quad [II', 22]$$

Из [21] следует, что для z целого и положительного

$$\Gamma(z+1) = z! \quad [II', 23]$$

Формула Стирлинга применима для функций $\Gamma(z)$, когда модуль $|z|$ очень велик:

$$\log\Gamma(z)=\left(z-\frac{1}{2}\right)\log z-z+\frac{1}{2}\log(2\pi)+\frac{1}{12z}-\frac{1}{360z^3}+\dots \quad [\text{II}', 24]$$

В соединении с соотношением [21] эта формула позволяет найти формулу [14], относящуюся к $n!$

10. Некоторые интегралы, встречающиеся в статистике Ферми

Нам нужно взять интегралы следующего типа:

$$U_\rho=\frac{1}{\Gamma(\rho+1)}\int_0^\infty\frac{z^\rho\,dz}{e^{\alpha+z}+1}. \quad [\text{II}', 25]$$

Для $\rho=\frac{1}{2}$ и $\frac{3}{2}$ мы получаем функции $F(\alpha)$ и $H(\alpha)$, введенные Ферми (§ 61). Когда α положительно и велико по абсолютному значению, простое разложение в ряд дает:

$$\left.\begin{aligned}U_\rho&=\frac{1}{\Gamma(\rho+1)}\int_0^\infty z^\rho\,dz\sum_k(-1)^{k-1}\,e^{-k(\alpha+z)}=\\&=e^{-\alpha}-\frac{e^{-2\alpha}}{2^{\rho+1}}+\frac{e^{-3\alpha}}{3^{\rho+1}}-\frac{e^{-4\alpha}}{4^{\rho+1}}+\dots\end{aligned}\right\} \quad [\text{II}', 26]$$

Общий член разложения будет:

$$(-1)^{k-1}\frac{e^{-k\alpha}}{\Gamma(\rho+1)}\int z^\rho\,e^{-kz}\,dz=\frac{(-1)^{k-1}\,e^{-k\alpha}}{\Gamma(\rho+1)\,k^{\rho+1}}\int t^\rho\,e^{-t}\,dt=$$
$$=\frac{(-1)^{k-1}\,e^{-k\alpha}}{k^{\rho+1}},$$

применяя определение [19] функции Γ.

Задача будет более сложной, если α отрицательно и велико по абсолютному значению, что соответствует сильно вырожденному газу. Заменим переменные:

$$\alpha=-a;\quad \alpha+z=z-a=ay;$$

$$U_\rho=\frac{a^{\rho+1}}{\Gamma(\rho+1)}\int_{-1}^\infty\frac{(1+y)^\rho\,dy}{e^{ay}+1}. \quad [\text{II}', 27]$$

В этом интеграле мы рассмотрим отдельно интервалы от -1 до 0 и от 0 до $+\infty$.

Заменяя интегрирование по y от -1 до 0 интегрированием от 0 до 1 с изменением знака y, получим:

$$\left.\begin{aligned} U_\rho &= \frac{a^{\rho+1}}{\Gamma(\rho+1)}\left[\int_{-1}^{0}\frac{(1+y)^\rho}{e^{ay}+1}\,dy+\int_{0}^{\infty}\frac{(1+y)^\rho}{e^{ay}+1}\,dy\right]= \\ &= \frac{a^{\rho+1}}{\Gamma(\rho+1)}\left[\int_{0}^{1}\frac{(1-y)^\rho}{1+e^{-ay}}\,dy+\int_{0}^{\infty}\frac{(1+y)^\rho}{e^{ay}+1}\,dy\right]. \end{aligned}\right\} \quad [\text{II}', 28]$$

Но мы можем написать:

$$\frac{1}{1+e^{-ay}}=1-\frac{e^{-ay}}{1+e^{-ay}}.$$

Применим это выражение к первому интегралу. Получим:

$$\left.\begin{aligned} \int_0^1\frac{(1-y)^\rho}{1+e^{-ay}}\,dy &= \int_0^1(1-y)^\rho\,dy-\int_0^1(1-y)^\rho\,\frac{e^{-ay}}{1+e^{-ay}}\,dy= \\ &= \frac{1}{\rho+1}-\int_0^1\frac{(1-y)^\rho}{e^{ay}+1}\,dy. \end{aligned}\right\} \quad [\text{II}', 29]$$

Перегруппируем [28] и [29]:

$$U_\rho=\frac{a^{\rho+1}}{(\rho+1)\Gamma(\rho+1)}+\frac{a^{\rho+1}}{\Gamma(\rho+1)}\int_0^\infty[(1+y)^\rho-(1-y)^\rho]\,\frac{dy}{e^{ay}+1}; \quad [\text{II}'\ 30]$$

в [30] мы заменили интегрирование от 0 до 1 интегрированием от 0 до ∞.

Это легко оправдывается, если a велико, как мы и предположили, потому что при $y>1$ знаменатель довольно велик и интегрирование от 1 до ∞ практически ничего не дает.

Как вычислить интеграл [30]? Заметим, что величина, которую нужно интегрировать, равна нулю для $y=0$ и становится ничтожно малой для не очень малых величин y. Единственными важными будут значения y, близкие к $\frac{1}{a}$. Раскроем скобки; пользуясь уравнением [4], мы можем написать:

$$\left.\begin{aligned} &(1+y)^\rho-(1-y)^\rho= \\ &\quad=2\left[\rho y+\frac{\rho(\rho+1)(\rho+2)}{3!}y^3+\cdots+\binom{\rho}{2k+1}y^{2k+1}+\cdots\right]. \end{aligned}\right\} \quad [\text{II}', 31]$$

В таком случае:

$$\int_0^\infty [(1+y)^\rho - (1-y)^\rho]\,\frac{dy}{e^{ay}+1} = 2\int_0^\infty \frac{dy}{e^{ay}+1}\sum_k \binom{\rho}{2k+1} y^{2k+1} \quad [II', 32]$$

но, так как e^{-ay} всегда меньше единицы, то мы можем разложить:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{e^{ay}+1} = \frac{e^{-ay}}{1+e^{-ay}} = e^{-ay}\Big[\,1 - e^{-ay} + e^{-2ay} + \\ + \ldots (-1)^n e^{-nay} \ldots\Big] = \sum_n (-1)^n e^{-(n+1)ay}, \end{aligned}\right\} \quad [II', 33]$$

что дает нам для интеграла [32] выражение:

$$\left.\begin{aligned} 2\int_0^\infty dy \sum_{kn} \binom{\rho}{2k+1} (-1)^n y^{2k+1} e^{-(n+1)ay} = \\ = 2\sum_{kn} (-1) \binom{\rho}{2k+1} \frac{1}{(n+1)^{2k+2} a^{2k+2}} \int_0^\infty t^{2k+1} e^{-t}\, dt. \end{aligned}\right\} \quad [II', 34]$$

Интеграл приводится к функции $\Gamma(2k+2) = (2k+1)!$
Но для биномиального коэфициента мы имеем значение:

$$\binom{\rho}{2k+1} \frac{\Gamma(\rho+1)}{\Gamma(2k+2)\,\Gamma(\rho-2k)};$$

введем коэфициенты c_ν, определенные следующим образом:

$$c_\nu = 1 - \frac{1}{2^\nu} + \frac{1}{3^\nu} + \ldots \frac{(-1)^n}{(n+1)^\nu}, + \ldots,$$

Наше разложение [34] принимает вид:

$$2\Gamma(\rho+1) \sum_k \frac{c_{2k+2}}{a^{2k+2}} \frac{1}{\Gamma(\rho-2k)}; \quad [II', 35]$$

так что наша функция U_ρ напишется по [30] и [35]:

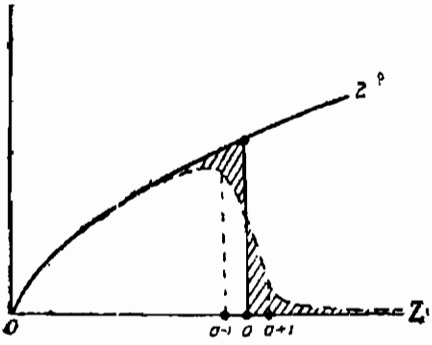
$$U_\rho = \frac{a^{\rho+1}}{\Gamma(\rho+2)} + 2a^{\rho+1}\left(\frac{c_2}{a^2\Gamma(\rho)} + \right.$$

$$\left. + \frac{c_4}{a^4\Gamma(\rho-2)} + \ldots + \frac{c_{2k+2}}{a^{2k+2}\Gamma(\rho-2k)} + \ldots\right) \quad [II', 36]$$

Определения, данные Ферми для функции F и G ([V, 35] и [V, 36])—частные случаи формулы [36], соответствующие $\rho=\frac{1}{2}$ и $\frac{3}{2}$. Там использовано точное значение коэфициента c_2:

$$c_2=1-\frac{1}{2^2}+\frac{1}{3^2}-\frac{1}{4^2}+\ldots=\frac{\pi^2}{12}. \qquad [II', 37]$$

Разложение [36] верно с точностью до $e^{\alpha}=e^{-\alpha}$; эта ошибка возникает при переходе от уравнения [29] к [30], когда мы интегрируем от 0 до $+\infty$ вместо интегрирования от 0 до 1.



Фиг. 60.

Эти подсчеты легко понять из фиг. 60. В виде сплошной линии на ней нанесена кривая z^ρ, прерывистой — величина $\frac{z^\rho}{e^{\alpha+z}+1}$, которую нужно интегрировать. Это выражение совпадает с z^ρ для малых значений z, а затем заметно отличается от него вблизи $z=\alpha=a$; в этой же точке оно достигает значения $\frac{1}{2}z^\rho$. Для больших значений z получается очень быстрое спадание по показательному закону. В первом приближении (первый член в уравнении [30]) подсчет интеграла заменяется подсчетом площади, заключенной между z^ρ и прямой $z=a$; следовательно, приближения (уравнения [31]—[35]) соответствуют подсчету разности заштрихованных площадей. В этом подсчете главную роль играют области, соседние с точкой $y=\frac{1}{a}$ ($z=a-1$ или $a+1$)

Этот результат можно обобщить для интеграла:

$$V=\int_0^\infty \frac{dz}{e^{\alpha+z}+1}\,\frac{\partial\varphi(z)}{\partial z}. \qquad [II', 38]$$

Предположим, что функция φ исчезает для $z=0$ и может быть разложена в ряд:

$$\left.\begin{aligned}\varphi&=\sum_\rho A_\rho\frac{z^{\rho+1}}{(\rho+1)!};\\ (\rho+1)!&=\Gamma(\rho+2)\end{aligned}\right\} \qquad (II', 39)$$

в нужном промежутке, т. е. между $z=0$ и точкой, расположенной немного выше $z=a$, ν-тая производная по φ будет

$$\varphi^{(\nu)}=\sum_{\rho} A_\rho \frac{z^{\rho+1-\nu}}{(\rho+1-\nu)!}. \qquad [II', 40].$$

Пользуясь разложением [39], можно преобразовать V в ряд членов, содержащих интегралы типа U_ρ:

$$V=\sum_{\rho} A_\rho U_\rho = \varphi(a)+2\left[c_2\varphi^{II}(a)+c_4\varphi^{IV}(a)+c_6\varphi^{VI}(a)+\ldots\right]. \qquad [II', 41).$$

Разложение [41] получается применением формулы [36] после перегруппировки членов с различными U_ρ по формуле [40].

Как приложение этой формулы подсчитаем следующие функции:

$$\left.\begin{aligned} V_0&=\int_0^\infty \frac{\partial L_1}{\partial z}\,\frac{dz}{e^{\alpha+z}+1};\\ V_1&=\frac{1}{2!}\int_0^\infty \frac{\partial L_2}{\partial z}\,\frac{dz}{e^{\alpha+z}+1};\\ V_2&=\frac{1}{3!}\int_0^\infty \frac{\partial L_3}{\partial z}\,\frac{dz}{e^{\alpha+z}+1}; \end{aligned}\right\} \qquad [II', 42]$$

где

$$L_1=zL(z); \quad L_2=z^2L(z); \quad L_3=z^3L(z). \qquad [II', 43].$$

В теории металлов Зоммерфельда $L(z)$ представляет собой длину свободного пробега электронов, как функцию их скорости:

$$z=\frac{p^2}{2mkT}.$$

Когда α отрицательно или велико по абсолютному значению ($\alpha=-a$), мы получаем:

$$\left.\begin{aligned} V_0&=L_1(a)+\frac{\pi^2}{6}\,\frac{\partial^2 L_1}{\partial z^2}+\ldots=\\ &=aL(a)+\frac{\pi^2}{6}\left(2\,\frac{\partial L}{\partial z}+z\,\frac{\partial^2 L}{\partial z^2}\right)_{z=a}+\ldots,\\ V_1&=\frac{1}{2}\left[L_2(a)+\frac{\pi^2}{6}\,\frac{\partial^2 L_2}{\partial z^2}+\ldots\right]=\\ &=\frac{a^2}{2}\,L(a)+\frac{\pi^2}{12}\left(2L+4z\,\frac{\partial L}{\partial z}+z^2\,\frac{\partial^2 L}{\partial z^2}\right)_{z=a}+\ldots, \end{aligned}\right\} \qquad [II', 44]$$

$$V_2 = \frac{1}{6}\left[L_3(a) + \frac{\pi^2}{6}\frac{\partial^2 L_3}{\partial z^2} + \ldots\right] =$$
$$= \frac{a^3}{6}L(a) + \frac{\pi^2}{36}\left(6zL + 6z^2\frac{\partial L}{\partial z} + z^3\frac{\partial^2 L}{\partial z^2}\right)_{z=a} + \ldots \quad [II',44]$$

Следующие члены—только малые поправки; они приводятся к

$$\frac{V_1}{V_0} = \frac{a}{2}\left[1 + \frac{\pi^2}{3a^2}\left(1 + a\frac{\partial \log L}{\partial z}\right)_{z=a} + \ldots\right],$$
$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{a}{3}\left[1 + \frac{\pi^2}{3a^2}\left(2 + a\frac{\partial \log L}{\partial z}\right)_{z=a} + \ldots\right]. \quad [II', 45]$$

11. Некоторые интегралы, встречающиеся в статистике Бозе-Эйнштейна

При применении формулы Планка и статистики Бозе-Эйнштейна встречаются следующие интегралы

$$I_m = \int_0^\infty \frac{\xi^m d\xi}{e^\xi - 1} = \sum_{p=1}^{p=\infty}\int_0^\infty \xi^m e^{-p\xi} d\xi = m! \sum_{p=1}^{p=\infty}\frac{1}{p^{m+1}} = m!\, s_{m+1}. \quad [II', 46]$$

Решение вытекает из формулы [19] для Г-функции. Через s_m обозначается сумма—m-тых степеней обратных целым числам от 1 до ∞. Эти суммы вычислены. Мы приведем здесь некоторые из них:

$$1 + \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} + \ldots = s_2 = 1{,}6449340668 = \frac{\pi^2}{6},$$
$$1 + \frac{1}{2^3} + \frac{1}{3^3} + \ldots = s_3 = 1{,}2020569031,$$
$$s_4 = 1{,}0823232337 = \frac{\pi^4}{90}$$
$$s_5 = 1{,}0369277551,$$
$$s_6 = 1{,}0178430619 = \frac{\pi^6}{945} \quad [II', 47]$$
$$s_7 = 1{,}0083492773,$$
$$s_8 = 1{,}0040773561 = \frac{\pi^8}{9450}$$
$$s_9 = 1{,}0020083928,$$
$$s_{10} = 1{,}0009945751 = \frac{\pi^{10}}{93555}$$

Интегралы с нечетными индексами находятся в простом соотношении с числами Бернулли:

$$I_{2k-1}=\frac{2^{2k-1}\pi^{2k}}{k}B_k. \qquad [\text{II}', 48]$$

Следующие интегралы интегрированием по частям сводятся к вышеуказанному типу:

$$I_m=\int_0^\infty \frac{e^\xi}{(e^\xi-1)^2}\xi^m\,d\xi=-\left|\frac{\xi^m}{e^\xi-1}\right|_0^\infty+mI_{m-1}=m!\,s_m. \qquad [\text{II}', 49]$$

III. О новой работе Нордгейма по электронной теории металлов. О процессах переброса Пейерльса

I.

Когда эта книга была уже закончена, появилась очень интересная работа Нордгейма [1] об электронной теории металлов. Мне хотелось бы сделать здесь несколько указаний, которые должны облегчить читателю сравнение результатов Нордгейма с выводами, данными в восьмой главе этой книги. Прежде всего сопоставим обозначения:

Настоящее издание		Нордгейм	Значение	
d	=	a	постоянная решетки;	[III', 1]
Gd	=	K	ребро куба в циклической решетке;	
$\vec{a}_1\,(a_1\ b_1\ c_1)$	=	$\frac{\mathfrak{k}}{K}\left(\frac{k_x}{K}, \frac{k_y}{K}, \frac{k_z}{K}\right)$	волновое число падающей электронной волны;	
$\vec{a}_2\,(a_2\ b_2\ c_2)$	=	$\frac{\mathfrak{k}'}{K}\left(\frac{k_x'}{K}, \frac{k_y'}{K}, \frac{k_z'}{K}\right)$	волновое число рассеянной электронной волны;	
$\vec{a}\,(abc)$	=	$\frac{\mathfrak{f}}{K}\left(\frac{f_x}{K}, \frac{f_y}{K}, \frac{f_z}{K}\right)$	волновое число упругой волны;	
		$\omega=\frac{h^2}{2mK^2}=\frac{h^2}{2mG^2d^2}$	(m=масса электрона).	

Энергия электронов $=\omega|k|^2$

$1/A=e^\varkappa$ в формуле Ферми.

[1] *Nordheim, L.*, Ann. d. Phys. 9, 607 (1931).

В первой главе своей статьи Нордгейм исследует, опираясь на Блоха, Морзе и Пейерльса, природу электронных волн в кристаллической решетке. Результаты, к которым он приходит, менее полны и точны, чем полученные в этой книге (§ 94—103). Особенно следует подчеркнуть, что Морзе, рассмотрев случай одномерной решетки (уравнения Матье и Хилла, § 95 и 96), делает попытку перенести эти результаты на трехмерную решетку. При этом он просто складывает три периодических потенциала по x, y и z:

$$P(x, y, z)=P_1(x)+P_2(y)+P_3(z). \qquad [\text{III}'\ 2]$$

Но такое наложение ни в коем случае не дает картины действительной пространственной решетки, так как в разложении потенциала [2] в тройной ряд Фурье (сравн. [VIII, 42]) будут встречаться только члены $P_{\alpha 00}$, $P_{0\beta 0}$, $P_{00\gamma}$, но нет членов $P_{\alpha\beta\gamma}$; это значит, что решетка [2] обладает только тремя взаимно перпендикулярными плоскостями, но не имеет ни одной из многочисленных наклонных плоскостей, неизбежно встречающихся в действительном кристалле.

Морзе находит, что энергию электронов можно представить уравнением:

$$E=E_1(k_x^2)+E_2(k_y^2)E_3(k_z^2); \qquad [\text{III}',\ 3]$$

но этот результат не имеет общего значения и основывается исключительно на только что упомянутом предположении. Таким образом объясняется разница между фиг. 2 Нордгейма (стр. 612) и более правильною нашею фиг. 33.

Во второй главе Нордгейм исследует в очень общем виде уравнения, которые описывают равновесие электронов в решетке.

Мы изложим сначала содержание третьей главы работы Нордгейма и затем вернемся ко второй главе.

В третьей главе рассмотрены различные процессы, которые могут повести к рассеянию электронных волн; Нордгейм имеет в виду следующие три процесса этого рода.

1. Тепловое движение решетки. Это движение может быть разложено на систему упругих волн. Взаимодействие электронных волн с такими упругими волнами представляет собой основное явление, рассмотренное в восьмой главе этой книги.

2. Искажение решетки. Сюда принадлежат, например, неравномерности микрокристаллического строения, упругие деформации и т. д.

3. Образование сплавов. При смеси двух или более компонентов твердый раствор характеризуется тем, что отдельные решетки, получающиеся одни из другого в результате трансляции, занимаются попеременно различными ионами. Это главная причина так называемого „добавочного сопротивления“ сплавов.

Эффекты 2 и 3—в противоположность динамическому возмущению 1—чисто статического рода и потому не зависят от температуры.

Нордгейм очень искусно вводит в вычисление пренебреженные нами эффекты 2 и 3. При этом он получает вполне правильный вывод правила Маттисена [1] (сложение обыкновенного и обусловленного примесями сопротивления). Он дает также полное описание изменения сопротивления сплавов и твердых растворов в зависимости от их состава; соответствующие законы основываются по существу на эффектах интерференции электронных волн. Вся эта часть работы Нордгейма содержит оригинальные результаты и представляет особый интерес.

Рассмотрение взаимодействия электронных и упругих волн (эффект 1) проведено в работе Нордгейма методом, совершенно аналогичным тому, которым пользовались мы в § 106—111. В нашем § 106 вычисление было произведено в предположении, что отдельные ионы тверды и не деформируются под действием упругих волн. Напротив, Нордгейм пользуется представлением о ионах, способных деформироваться; по его предположениям, каждая часть иона перемещается так, как-будто двигалась непрерывная среда, через которую распространяется волна:

$$u = l\, e^{-2\pi i(\nu t - ax - by - cz)}.$$

Мне кажется, что ни одно из обоих крайних представлений не соответствует действительности. Борн показал в своей „Динамике кристаллических решеток", что в решетке с базисом (т. е. в такой, где каждая элементарная ячейка содержит несколько частиц α, β, γ...), каждая частица перемещается упругой волной в отдельности по особому закону:

$$u_\alpha = l_\alpha\, e^{-2\pi i(\nu t - ax - by - cz)}$$

$$u_\beta = \ldots.$$

коэфициенты $l_\alpha, l_\beta, l_\gamma, \ldots$ суть отличные друг от друга комплексные величины, и движения частиц α, β, γ,...не имеют ни общей амплитуды, ни одинаковых фаз.

Впрочем, не особенно важно, какое из упомянутых представлений о природе ионов решетки применяется при рассмотрении электрической проводимости; вычисление Нордгейма приводит к тому же результату, что и вычисление Блоха, который оперирует с твердыми ионами (формулы [VIII, 137], [VIII, 138], и [VIII, 139]. Совершенно сырая теория, приведенная нами в § 104, дает тот же результат. В окончательных формулах всегда остается произвольный коэфициент C (уравнение [VIII, 136]);

[1] Сравн. конец § 82, а также § 117.

различные основные гипотезы отличаются только значением, которое они дают этому коэфициенту. Во всех случаях действуют почти исключительно продольные упругие волны.

Во всем своем вычислении Нордгейм совершенно пренебрегает процессами переброса Пейерльса; он принимает вместе с Блохом, что упругие колебания после взаимодействия с электронами достаточно быстро снова достигают термического равновесия, так что и в присутствии электрического поля или температурного градиента везде можно с достаточным приближением считаться с существованием такого равновесия.

Возвращаемся ко второй главе работы Нордгейма. В ней рассматривается общая форма интегрального уравнения, которая определяет распределение электронов. Нордгейм обозначает через $\mathfrak{W}(\mathfrak{k}\mathfrak{k}')$ вероятность перехода $\mathfrak{k}\to\mathfrak{k}'$ при температуре T и через a и b число электронов вида $\mathfrak{k}$, которые создаются и разрушаются при таких переходах (это обозначение Лорентца, которым пользовались и мы, § 80 и 111). При этих определениях Нордгейм получает соотношение [уравнение (3,10) на стр. 620 его работы], аналогичное нашим уравнениям [168] u [169].

$$-b+a=-\int\int\int\{\mathfrak{W}(\mathfrak{k}\mathfrak{k}')f(1-f')-\mathfrak{W}(\mathfrak{k}'\mathfrak{k})f'(1-f)\}\,dk_x'\,dk_y'\,dk_z'.$$

При отсутствии возмущения это выражение должно обращаться в нуль. Если f ($u\,f'$) суть функции Ферми f_0 ($u\,f_0'$),

$$\frac{f_0}{(1-f_0')}=e^{-\frac{E}{kT}};\qquad \frac{f_0'}{(1-f_0')}=e^{-\frac{E'}{kT}},$$

и мы находим [уравнение (3, 12) Нордгейма]:

$$W(\mathfrak{k}\mathfrak{k}')=e^{\frac{E}{kT}}\,\mathfrak{W}(\mathfrak{k}\mathfrak{k}')=e^{\frac{E'}{kT}}\,\mathfrak{W}(\mathfrak{k}'\mathfrak{k})=W(\mathfrak{k}'\mathfrak{k});$$

выражение W представляет собою, следовательно, симметрическую функцию $\mathfrak{k}$ и $\mathfrak{k}'$.

Следует иметь в виду, что в уравнении (3, 10) не было проведено никакого подготовительного интегрирования; чтобы сравнивать это уравнение с нашими формулами, нужно, следовательно, привлечь уравнение [VIII, 158], которое предшествует интегрированию, произведенному на последующих страницах.

Следует также вспомнить о том, что в наших формулах был принят во внимание только эффект 1 Нордгейма (тепловое движение решетки), но не эффекты 2 и 3.

При таких условиях из сравнения формул Нордгейма с нашими получаются следующие тождества:

Нордгейма	Настоящее издание	
$\mathfrak{W}(\mathfrak{k}\mathfrak{k}')=\dfrac{C^2h^2\nu}{4\pi^2Mm^2W^2}$	$\dfrac{\sin 2\pi(\nu_1+\nu-\nu_2)t}{2\pi(\nu_1+\nu-\nu_2)}N,$	[III', 4]
$\mathfrak{W}(\mathfrak{k}'\mathfrak{k})=\dfrac{C^2h^2\nu}{4\pi^2Mm^2W^2}$	$\dfrac{\sin 2\pi(\nu_1+\nu-\nu_2)t}{2\pi(\nu_1+\nu-\nu_2)}(N+1).$	

N означает в [4] число колебательных квантов $h\nu$, которое определяется выражениями:

$$N = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}; \qquad N+1 = \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Из [4] получается формула:

$$\left.\begin{aligned} W(\mathfrak{k}\mathfrak{k}') = W(\mathfrak{k}'\mathfrak{k}) = \mathfrak{W}(\mathfrak{k}\mathfrak{k}')\, e^{\frac{E'}{kT}} = \mathfrak{W}(\mathfrak{k}'\mathfrak{k})\, e^{\frac{E}{kT}} = \\ = \frac{C^2 h^2 \nu}{4\pi^2 M m^2 W^2} \cdot \frac{\sin 2\pi(\nu_1 + \nu - \nu_2)\, t}{2\pi(\nu_1 + \nu - \nu_2)} \cdot \frac{e^{\frac{E'}{kT}}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \end{aligned}\right\} \quad [\text{III}', 5]$$

если принять во внимание соотношение[1]

$$E' - E \simeq h\nu.$$

Формула Нордгейма (3,12) дает возможность привести основное интегральное уравнение к виду Фредгольма (с двумя переменными и бесконечными пределами). Нордгейм принимает, что $W(\mathfrak{k}\mathfrak{k}')$ зависит не от абсолютной ориентировки обоих векторов $\mathfrak{k}_1 \mathfrak{k}_1'$, а только от угла ϑ между этими векторами; это предположение является вероятным и оправдывается нижеприводимыми формулами. Окончательный результат [уравнение (3) 22 на стр. 624 у Нордгейма] гласит теперь:

$$\left.\begin{aligned} \int_{k'} \mathfrak{W}' \frac{f_0 f_0'}{AkT} \frac{k'^3}{k} 2\pi \int_{\vartheta} W \cos\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta\, dk' \\ - \mathfrak{W} \int_{k'} \frac{f_0 f_0'}{AkT} k'^2 2\pi \int_{\vartheta} W \sin\vartheta\, d\vartheta\, dk' = \\ = \frac{2\omega K}{h} \frac{\partial f_0}{\partial E} \left[eF - \frac{kT}{A} \frac{\partial A}{\partial x} - \frac{E}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right] \end{aligned}\right\} \quad [\text{III}', 6]$$

[1] Здесь есть небольшое затруднение: в нашей формуле (VIII, 158), до всякого интегрирования нет никакого прямого соотношения между величинами ν, ν_1 и ν_2, т. е. между ν, E и E'. Фактор резонанса $\frac{\sin 2\pi(\nu_1 + \nu - \nu_2)t}{2\pi(\nu_1 + \nu - \nu_2)}$ действует только в том направлении, что из всех мыслимых переходов заметную вероятность имеют только те, для которых $h\nu$ мало отличается от $E' - E$.

В этой формуле k в выражении $\frac{k'^2}{k}$ есть абсолютная величина вектора волнового числа падающей электронной волны, тогда как k в выражении $\frac{1}{kT}$ означает фактор Больтцмана; k' есть абсолютная величина вектора волнового числа рассеянной электронной волны. Следовательно, по k' нужно интегрировать от 0 до ∞. Второй член в этой формуле тождественен с нашими выражениями [VIII, 176] и другими аналогичными формулами, если принять во внимание разницу в обозначениях. Электрическое поле F обозначено у нас через E_1; и в наших формулах стоит выражение $\left(eE+kT\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right)$, которое может быть преобразовано следующим образом:

$$\left.\begin{aligned} eE+kT\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}=eE+kT\frac{\partial \alpha}{\partial x}-\frac{E_1}{T}\frac{\partial T}{\partial x}= \\ e=F-\frac{kT}{A}\frac{\partial A}{\partial x}-\frac{E}{T}\frac{\partial T}{\partial x}. \end{aligned}\right\} \quad [\text{III}', 7]$$

(в обозначении Нордгейма), так как по [VIII, 171]:

$$\varepsilon=\alpha+\frac{E_1}{kT}=-\log A+\frac{E}{kT}$$

(по Нордгейму); с другой стороны, отношение $\frac{\partial f_0}{\partial E}$ у Нордгейма соответствует (не считая числового множителя) выражению $-\frac{e^\varepsilon}{(e^\varepsilon+1)^2}$ по нашему обозначению.

Выражение $\mathfrak{M}(k)$ у Нордгейма имеет значение [сравн. его формулы (3, 20) и (3, 15)]:

$$\mathfrak{M}=-\frac{\chi}{\frac{\partial f_0}{\partial E}},$$

где χ, не считая постоянного множителя, тождественно с нашей функцией X из §168], которая входит в функцию возмущенного распределения электронов.

Интегральное уравнение (3, 22), Нордгейма есть уравнение Фредгольма с двумя переменными ϑ и k', из которых второе изменяется от 0 до ∞. После всех приведений остается, вследствие симметричности функции W (II'), симметричное ядро. Можно было бы без труда перейти от этого уравнения Фредгольма к нашему уравнению Вольтерра (§ 112), дополнив интегрирование по ϑ. В самом деле, уравнения Нордгейма (стр. 644—647) весьма сходны с формулами, употребленными в настоящей книге.

Подчеркнутое нами в § 112 затруднение, которое вызывается существованием двух полюсов, остается, таким образом и в фредгольмовском уравнении Нордгейма, только там оно скрыто глубже. Предполагая существование решающего ядра Нордгейм дает ряд очень изящных строгих выводов соотношений, которые должны существовать между различными термоэлектрическими эффектами (приложение II к его работе). Было бы очень желательно дополнить эти красивые вычисления окончательным доказательством существования решающего ядра. Мы убеждены, что получить такое строгое доказательство возможно.

Дальнейшие выводы Нордгейма относительно электрической и тепловой проводимости при низких и высоких температурах очень похожи на наши рассуждения из восьмой главы. На стр. 661—669 у Нордгейма приводятся интересные сравнения с экспериментальными фактами, как для чистых металлов, так и для сплавов.

II.

Автор получил от Р. Пейерльса письмо, в котором дана более точная формулировка некоторых предположений, подразумевавшихся, но не высказанных ясно в опубликованных до сих пор работах Пейерльса по теории сопротивления. При этом важнейшим является вопрос о вероятности „процессов переброса“. Для нормальных столкновений имеет место (уравнение [VIII, 137]).

$$W(a_1\ a_2\ a) = \frac{h^2 i}{2\pi m} C\ |l|\ |a|. \qquad [III'\ 8]$$

Для аномальных столкновений мы получили из общей формулы [VIII, 136]:

$$W(a_1\ a_2\ a) = \frac{h^2 i}{2\pi m} C \sum_{\substack{\alpha \\ d=x,\ y,\ z.}} l_\alpha \left(a_\alpha + \frac{m_\alpha}{d} \right) \Bigg| \qquad [III',\ 9]$$

Вместо этой формулы Пейерльс хочет считать формулу [8] действительной и для столкновений, при которых числа m не обращаются в нуль. Эта гипотеза казалась нам очень произвольной; в оригинальной статье Пейерльса не было дано ее обоснования. В письме он пишет об этом следующее:

„Вы утверждаете уравнением [136], что вероятность процесса переброса не исчезает и тогда, когда волновое число участвующих упругих волн делается очень малым (следовательно, a, b, $c \to 0$). Но этот результат зависит существенно от вашего предположения, что функция амплитуд A не зависит от вектора $\vec{a}_1$. Однако это предположение, которое в общем допустимо для почти свободных электронов, как раз не дозволено для „процессов переброса“, так как там функция амплитуд вследствие сильного возмущения собственной функции сильно зависит от $\vec{a}_1$. Что [136] с постоянным c может быть неправильно, вы видите лучше всего из того, что векторы $\vec{a}$, $\vec{a}_1$... были нормированы

ведь произвольно и определены сами по себе только Mod $1/d$; следовательно, при различном выборе $\vec{a}$ получались бы различные результаты. Но в действительности $W(a_1\, a_2\, a)$ обращается в нуль как раз тогда, когда обращается в нуль вектор распространения упругой волны. Правда, этого нельзя прямо видеть из ваших выводов, но об этом легко заключить из следующего аргумента: если вектор упругой волны точно равен нулю, то оба состояния электронов будут связаны между собою бреггов-скими соотношениями:

$$a_2 - a_1 = \frac{m_1}{d}; \quad b_2 - b_1 = \frac{m_2}{d}; \quad c_2 - c_1 = \frac{m_3}{d}. \qquad [\text{III}', 10]$$

Но в этом случае из вашей формулы [60] можно заключить, что уже собственные функции „нулевого приближения" представляют стоячие волны, так что соответствующая плотность при отражении от атома будет четная. Но, с другой стороны, и потенциал при отражении будет четный, а следовательно, его градиент нечетный. Наряду с этим интеграл

$$\int \text{град}\, P\, \psi\, \bar{\psi}\, d\tau \qquad [\text{III}', 11]$$

всегда обращается в нуль, а вместе с ним и ваш интеграл [131], который ведь тождественен с вышестоящим, не считаясь с интегрированием по частям.

Этот результат по Гейзенбергу физически может быть формулирован так: в предельном случае бесконечно длинных электронных волн собственные функции для начального и конечного состояния электрона становятся тождественными между собою, элемент матрицы делается, следовательно, здесь диагональным элементом и означает изменение энергии, которое испытывает электрон, если производится перемещение, относящееся к соответственной волне решетки. Но в предельном случае бесконечно длинных упругих волн это перемещение есть равномерное перемещение всей решетки и потому не может, конечно, вызвать никакого изменения энергии.

Но коль скоро интеграл $W(a_1\, a_2\, a)$ обращается в нуль при $a=0$, то он должен, разумеется, становиться малым, если a мало, так как он непрерывно зависит от a; тогда нетрудно доказать, что он обращается в нуль пропорционально величине вектора $\vec{a}$. Он зависит еще, конечно, от направления, но не в такой простой форме, как косинус-фактор в [274]; впрочем, зависимость от направления не имеет значения для рассмотрения зависимости от температуры.

Если считаться с этими элементами матрицы, получается закон пропорциональности T^4... У меня создалось впечатление, что из ваших возражений обосновано только одно: именно (стр. 395), что рассмотрение процессов переброса как небольшого возмущения является необоснованным приближением

Я очень благодарен вам за констатирование этой ошибки в моих рассуждениях; я обдумал в это время ваше замечание и решил, что в таком случае получается закон пропорциональности T^6, что в виду эмпирических результатов очень приятно.

Однако это возражение затрагивает также и метод вычисления, который вы применяете и который в существенном тождественен с моим. Ведь если вычислять только величину Q_x, исходя из распределения [277], то в этом заключается скрытое предположение, что это распределение приблизительно стационарно... Но вы ведь сами замечаете (стр. 396), что нельзя доказать стационарное состояние вашего распределения [277]."

Это письмо Пейерльса содержит много интересных замечаний. В некоторых пунктах мы с ним расходимся, но зато во многих других соглашаемся. Начнем с конца: в § 119, 120 и 121 нашей книги и нами было отмечено, что приводимые там вычисления представляют только очень грубое приближение и не претендуют на точную теорию.

Теперь мы хотели бы возвратиться к важнейшему пункту: существуют ли процессы переброса или их нет? И если да, то какова их вероятность?

Если сравнить написанное в письме Пейерльса с нашим параграфом 121, то можно ясно рассмотреть проблему и видеть, что для ее разработки необходимо рассмотреть первые основные предположения теории. Нужно решить, какие основные формулы желательно рассматривать как имеющие точное значение и какие как приближения.

I. Можно построить теорию, исходя в первом приближении из совершенно свободных электронов. В этой теории нужно будет рассматривать следующие уравнения как имеющие точное значение:

$$\left.\begin{aligned}
&\text{a) энергия: } E_1 = \frac{h^2}{2m}(a_1^2+b_1^2+c_1^2) = h\nu_1,\\
&\text{b) } \psi\text{-волна: } \psi = Ae^{-2\pi i(\nu t - a_1 x - b_1 y - c_1 z)},\\
&\text{c) электрический ток: } J_x = eA_1^2\frac{h}{m}a_1,\\
&\quad [A_1 \text{ есть постоянная из (69) стр. 279}]\\
&\text{d) поток: } Q_{s(\text{электр})} = A_1^2 a_1 = \frac{m}{he}J_x\\
&\text{(в [255], [256] стр. 377 и 378).}
\end{aligned}\right\} \text{[III', 12]}$$

В качестве возмущений в этой теории должны являться: брегговские отражения, действие упругих волн („нормальные столкновения") и процессы переброса Пейерльса.

Поступая по способу, изложенному в § 106, действительно находим опять нормальные столкновения с вероятностью [VIII, 137]; другими словами приходим к уравнению [III′, 8]; последнее содержит произвольный коэфициент C.

Далее, находим также аномальные столкновения с вероятностью [VIII, 138, т. е. формулу [III′, 9]. Возможны два специальных случая таких столкновений:

1. $\vec{a}=0$—простые брегговские отражения. На основании уравнения [III′, 10] для таких отражений совершенно естественно, что в формулах этих столкновений появляется коэфициент $\frac{\vec{m}}{d}$, квадрат которого определяется так:

$$\frac{|m|^2}{d^2}=\frac{1}{\delta^2},$$

где δ обозначает расстояние между плоскостями сеток в решетке.

2. $\vec{a}\neq 0$—процессы переброса Пейерльса с коэфициентом вероятности [III′, 9]. Как видно из уравнения [VIII, 232], эти процессы представляют собою наложение нормальных столкновений и брегговских отражений.

Предложенная теория охватывает таким образом брегговские отражения и процессы переброса; именно ее мы рассматривали в § 119, 120 и 121, не имея тогда достаточно ясного представления о предположениях этой теории, составленных в [12].

Эта теория, конечно, не точна (она приводит также к невозможному закону пропорциональности T^2!); она рассматривает брегговские отражения как возмущения, вместо того, чтобы с самого начала ввести их в структуру волн, как это было сделано в § 94—102.

II. Необходимо, следовательно, исходить из основных положений, формулированных в § 94—102 и вместо формул [12] принять следующие основные уравнения:

a) энергия: $E_1=f(a_1\ b_1\ c_1)$;

b) ψ—волна: $\psi=A_1(x\ y\ z)\,e^{-2\pi i(\nu t-a_1 x-b_1 y-c_1 z)}$;

c) средний электрический ток:

$$J_x=\frac{1}{V}\int_V \frac{e\hbar}{4\pi m i}\left(\bar{\psi}\frac{\partial\psi}{\partial x}-\psi\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial x}\right)dx\,dy\,dz;$$

[III′, 13]

d) поток: $Q_{x\,(\text{электр})}=A_1^2\,a_1\neq J_x$.

Энергия представляет собою сложную функцию трех чисел

$a_1\, b_1\, c_1$; если они малы, то для этой функции можно принять *приблизительно* выражение [VIII, 101]:

$$\frac{h^2}{2m^*}(a_1^2+b_1^2+c_1^2);$$

это выражение, однако, более не годится, если конец вектора $\vec{a_1}$ находится вблизи одной из поверхностей многогранника, изображенного на фиг. 37. Мы показали в восьмой главе, что амплитуда $A_i(xyz)$ таких аномальных волн зависит от трех координат и какие это дает результаты. Надо подчеркнуть, что при таких условиях J_x не представляет более диагональной матрицы (относительно величин $a_1\, b_1\, c_1$, которые играют роль квантовых чисел). Напротив, имеются члены $J_x(a_1\, b_1\, c_1, a'\, b'_1\, c'_1)$, отличные от нуля:

$$J_x(a_1\, a'_1) = \frac{1}{V}\frac{eh}{4\pi m i}\int_V \left[\bar{\psi}(a_1)\frac{\partial\psi(a'_1)}{\partial x} - \right.$$
$$\left. - \psi(a_1)\frac{\partial\bar{\psi}(a'_1)}{\partial x}\right] dx\, dy\, dz. \qquad \text{[III', 14]}$$

В § 98 мы упомянули о существовании таких элементов матрицы, но не проследили ближе за их значением. Впрочем, нужно было бы исследовать, не влияют ли эти слагающие J_x на формулы § 111.

Полная теория, исходящая из основных положений, формулированных в [13], еще не разработана; изложенная нами в § 109 — 118 теория Ф. Блоха (разработка которой недавно была продолжена Нордгеймом) представляет собою лишь довольно грубое приближение, так как она совершенно пренебрегает брегговскими отражениями.

Но совершенная теория такого рода, если она будет построена, будет содержать в качестве единственного возмущения действие упругих волн; брегговские отражения исчезнут из этой теории как особые процессы, и мы думаем, что и процессы переброса постигнет та же участь, так как они тесно связаны с брегговскими отражениями.

Действительно, что доказывают замечания Пейерльса в вышеприведенном письме? Только то, что коэфициент вероятности процессов переброса при приближении $\vec{a_1}$ к нулю также должен стремиться к нулю. Пейерльс затем предполагает, что этот коэфициент имеет вид:

$$W(a_1\, a_2\, a) \simeq C_a\, |l|\, |a| \qquad \text{[III', 15]}$$

с добавочной неизвестной зависимостью от углов ориентировки. В этой гипотетической формуле [15] Пейерльс принимает еще

тождество фактора C_u для процессов переброса с факторами C для нормальных столкновений:

$$C_u = C. \qquad [\text{III}', 16]$$

Гипотеза [15] кажется вероятной; однако ее следовало бы сначала строго доказать. Зато предположение [16] кажется совершенно произвольным; мы думаем, что коэфициент C_u в действительности очень мал или даже равен нулю. В этом вся разница между нашим представлением и мнением Пейерльса.

Мы хотим формулировать точнее еще одну мысль, которая была высказана несколько вскользь в конце § 121. Почему Пейерльс принимал в своей работе, на которую мы многократно ссылались[1], что процессы переброса должны иметь важнейшее значение?—На том основании, что для нормальных столкновений имеет место принцип сохранения, который был рассмотрен в § 107:

$$Q_{\text{(колеб)}} + Q_{\text{(электр)}} = \text{const}.$$

Пейерльс думал, что из этого принципа должно следовать исчезновение сопротивления, обусловленного нормальными столкновениями. Нам это заключение кажется неточным; ведь из [13b] и [13c] ясно видно, что Q_ε отлично от электрического тока J_ε; для аномальных волн (брегговские аномалии); как показано в § 98, эта разница становится очень значительной.

В предложенной точной теории нужно будет произвести подробное исследование нормальных столкновений при аномальных волнах, и нам кажется теперь, что таким образом, быть может, все же будут получены важные эффекты, которыми должна быть дополнена теория Блоха; однако, мы полагаем, что процессы переброса не будут играть заметной роли в полной теории. Исследование этих трудных пунктов еще предстоит, так же как и замена несколько неопределенных предположений точными доказательствами. Во избежание недоразумений я хочу еще раз отметить в заключение, что считаю исследования Пейерльса очень важными и достойными всяческого поощрения; они привели к ясной постановке проблемы, которая является основной для всей теории проводимости. Если наши мнения относительно решения этой проблемы не совсем совпадают, то это отнюдь не значит, что тем самым понижается моя оценка его работы.

---

[1] *Peierls, R.* Ann. Physik, 4. 121 (1930).

Указатель литературы

1. Труды общего характера по статистической термодинамике

Boltzmann L., Vorlesungen über Gastheorie, Leipzig, J. A. Barth, 1896.
Planck, M., Thermodynamik, 5. Aufl., Leipzig. Veit u. Co, 1917.— Wärmestrahlung, 5. Aufl., Leipzig. J. A. Barth, 1923.
Lorentz, H. A., Abhandlungen über theoretische Physik **1**, Nr 11, 301, Leipzig, B. C. Teubner, 1907. Les théories statistiques en Thérmodinamique, Vorlesungen im Collège de France, 1913, Leipzig, B. G. Teubner 1916.
Nernst, W., Theoretische und experimentelle Grundlagen des neuen Wärmesatzes, 2. Aufl. Halle, W. Knapp. 1927.
Ehrenfest P. u. *T.*, in der „Mathematischen Enzyklopädie". *4*, 4.
Borel, E. u. *Fr. Ferrin*, Mécanique statistique classique, Paris, Gauthier-Villars. 1925.
Gibbs, J. W., Elementare Grundlagen der statistischen Mechanik. Leipzig, J. A. Barth, 1905.
Jeans, J. H., Report on radiation and quantum theory, Physic. Soc. Lond, 1914.
Reiche, F., Quantentheorie, Berlin, Julius Springer, 1921.
Berichte des 1., 2., 3., 4., 5. Solvay-Kongresses, Paris, Gauthier-Villars.
Herzfeld, K. F., Kinetische Theorie der Wärme, Braunschweig, V. Vieweg 1925.
Uhlenbeck, G. E., Over statistische Methoden in der theorie der quanta, Haag M. Nyhoff, 1927.
Fowler, R. H., Statistical mechanics, Cambridge Univ. Press, 1929.
Tolman, R. C., Statistical mechanics. New York, Chemical Catalog Co;
Und alle Lehr, und Handbücher der Physik.

2. Исследования по квантовой статистике

1. *Einstein, A.*, Ann. Physik **9**, 417 (1902).
2. *Einstein, A.*, Ann. Physik **11**, 170 (1903).
3. *Einstein, A.*, Ann. Physik **14**, 354 (1904).
4. *Ehrenfest, P.* u. *T.*, Wiener Ber. **115**, 89 (1906).
5. *Ehrenfest, P.* u *T*, Physik. Z. **8**, 311 (1907).
6. *Hertz, P.*, Ann. Physik **33**, 225, 537 (1910).
7. *Sackur O.*, Ann. Physik **36**, 958 (1911).
8. *Milner, S. R.*, Philosophic. Mag. **23**, 551 (1912); **25**, 742 (1913).
9. *Sackur, O.*, Nernst-Festschrift, **1912**, 405.
10. *Tetrode, H.*, Ann, Physik **39**, 434 (**1912**).
11. *Sackur O.*, Physik **14**, 67 (1913).
12. *Stern O.*, Physik. Z. **14**, 629 (1913).
13. *Tetrode, H.*, Physik. Z. **14**. 212 (1913).
14. *Planck, M.*, Physik. Z. **14**, 258 (1913).
15. *Lenz, W.*, Vorträge der Wolfskehlstiftung 1913 in Göttingen, Teubner 1914.
16. *Planck, M.*, ebenda.
17. *Ehrenfest, P.*, Physik Z. **15**, 657 (1914).
18. *Tetrode, H.*, Proc. Amsterdam Acad., **17**. 1167 (1915).
19. *Planck, M.*, Sitzgsber, preuss. Akad. Wiss., Physik.-math., Kl. **1916**, 653.

20. *Herzfeld, K.*, Ann. Physik, **51**, 261 (1916).
21. *Ehrenfest, P.*, Ann. Physik **51**, 327 (1916).
22. *Ehrenfest, P.*, Proc. Amsterdam Acad. **19**, 576 (1916).
23. *Einstein, A.*, Physik. Z. **18**, 121 (1917).
24. *Lorentz, H. A.*, Proc. Amsterdam Acad. **19**, 737 (1917).
25. *Stern, O.*, Z. Electrochem. **25**, 79 (1919).
26. *v. Mises, R.*, Physik. Z. **21**, 225, 256 (1920).
27. *Ehrenfest, P.* u. *Trkal, V.*, Proc. Amsterdam Acad. **23**, 162 (1920). Ann. Physik 65, 609 (1921).
28. *Brillouin, L.*, J. Physique et Radium **2**, 65 (1921).
29. *Schottky, W.*, Physik. Z. **22**, 1 (1921).
30. *Planck, M.*, Ann. Physik **66**, 365 (1921).
31. *Broglie, L.* de, J. Physique et Radium **3**, 33, 422 (1922).
32. *Planck, M.*, Sitzgsber. preuss. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl. **1922**, 63.
33. *Darwin, M. A.* u. *Fowrel R. H.*, Philosophic. Mag. **44**, 450, 823 (1922).
34. *Enskog, D.*, Ann. Physik **72**, 321 (1923).
35. *Planck, M.*, Sitzgsber. preuss. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl. **1923**, 350, 355
36. *Fowler, R. H.*, Philosophic. Mag. **45**, 1, 497 (1923).
37. *Becker, R.*, Z. Physik **18**, 325 (1923).
38. *Debye, P.* u. *Hückel, E.*, Physik. Z. **24**, 185, 305 (1923).
39. *Pauli, M.*, Z. Physik **18**, 272 (1923).
40. *Bothe, W.*, Z. Physik **20**, 145 (1923).
41. *Ornstein, L.-S.*, u. *Burger, H.-C.*, Z. Physik **20**, 345, 351 (1923).
42. *Einstein, A.* u. *Ehrenfest, P.*, Z. Physik **19**, 301 (1923).
43. *Fermi, E.*, Physik. Z. **24**, 261 (1923).
44. *Fermi, E.*, Rend. R. Accad. Lincei **32**, 493 (1923); Z. Physik **26**, 54 (1924).
45. *Urbanski, W.*, Physik. Z. **25**, 47 (1924).
46. *Fermi, E.*, Nuovo Cim. **1**, 158 (1924).
47. *Cherri, T.-M.*, Trans. Cambr. Phil. Soc. **23**, 48 (1924).
48. *Nordheim, L.*, Z. Physik **27**, 65 (1924).
49. *Planck, M.*, Ann. Physik **73**, 272 (1924).
50. *Planck, M.*, Ann. Physik **75**, 673 (1924).
51. *Schrödinger, E.*, Physik. Z. **25**, 41 (1924).
52. *Bothe, W.*, Z. Physik **23**, 214, (1924).
53. *Pauli, W.*, Z. Physik **22**, 251 (1924).
54. *Bose, S.-N.*, Z. Physik **26**, 178 (1924).
55. *Bose, S.-N.*, Z. Physik **27**, 384 (1924).
56. *Einstein, A.*, Sitzgsber. preuss. Akad. Wiss., Physik-math. Kl. **1924**, 261.
57. *Schidlof, A.*, Arch. de Genève **6**, 281, 391 (1924).
58. *Fowrel, R. H.*, Philosophic. Mag. **47**, 257 (1924).
59. *Urey, H. C.*, Astrophys. J. **59**, 1 (1924).
60. *Planck, M.*, Z. Physik **35**, 155 (1925).
61. *Planck M.*, Sitzgsber. preuss. Akad. Wiss., Physik-math. Kl., **1925**, 49.
62. *Planck, M.*, Sitzgsber. preuss. Akad. Wiss., Physik-math. Kl., **1925**, 442.
63. *Lewis, G. N.* Proc. Nat. Acad. Sci, U. S. A. **11**, 179, 422 (1925); **13**, 307, 471 (1927).
64. *Fowler, R. H.* Proc. Cambridge philos. Soc. **22**, 861 (1925).
65. *Fowler, R. H.* u. *Guggenheim*, Monthly Not. R. A. S. **25**, 939 (1925).
66. *Pauli, W.*, Z. Physik **31**, 765 (1925).
67. *Landé, A.*, Z. Physik **33**, 571 (1925)
68. *Schrödinger, E.*, Sitzgsber. preuss. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl., **1925**, 434.
69. *Einstein, A.*, Sitzgsber, preuss. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl., **1925**, 3, 18.
70. *Ehrenfest, P.*, Z. Physik **34**, 362 (1925).
71. *Heitler, W.*, Z. Physik **34**, 526 (1925).
72. *Jordan, P.*, Z. Physik **33**, 649 (1925).
73. *Stern, O.*, Z. Elektrochem. **31**, 448 (1925).
74. *Stern, O.*, Z. Physik. Chem. **120**, 60 (1926).
75. *Fermi, E.*, Z. Physik **36**, 383, 902 (1926).
76. *Fermi, E.*, Atti Accad. Lincei (6) **3**, 145 (1926).
77. *Fowler, R. H.*, Philosophic. Mag. **1**, 845 (1926).

78. *Fowler, R. H.*, Proc. Roy. Soc. Lond. A **113**, 432 (1926); Monthly Not. R. A. S. **87**, 114 (1926).
79. *Heisenberg, W.*, Z. Physik **38**, 411 (1926).
80. *Schrödinger, E.*, Sitzgsber. preuss. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl., **1926**, 28.
81. *Schrödinger, E.*, Physik. Z. **27**, 95, (1926).
82. *Dirac, P. A. M.*, Proc. Soc. Lond. A **112**, 661 (1926).
83. *Jauncey, G. E. M.*, u. *Hughes, A. L.*, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. **12**, 169 (1926).
84. *Lenz, W.*, Physik Z. **27**, 642 (1926).
85. *Bothe, W.*, Z. Physik **41**, 345 (1927).
86. *Jordan, P.*, Z. Physik **41**, 711 (1927).
87. *Ehrenfest, P.*, u. *Uhlenbeck, G. E.*, Z. Physik **41**, 24 1927).
88. *Brillouin, L.*, C. r. Acad. Sci, Paris. **184**, 589 (1927); Ann. Physique **7**, 315 (1927).
89. *Thomas, L. H.* Proc. Cambridge philos. Soc. **23**, 542 (1927).
90. *Pauli, W.*, Z. Physik **41**, 81 (1927).
91. *Ornstein, L. S.*, u. *Kramers, N. A.*, Z. Physik **42**, 481 (1927).
92. *Bothe, W.*, Z. Physik **46**, 327 (1927).
93. *Rosenfeld, L.* u. *Wimer, E. E.*, Z. Physik **47**, 517 (1928); **48**, 580 (1928; **44**, 534 (1928).
94. *Jüttner*, Z. Physik, **4**', 542 (1928).
95. *Sommerfeld, A.*, Naturwiss. **15**, 825 (1927); **16**, 374 (1928).
96. *Sommerfeld, A.* Z. Physik **47**, 1, 43 (1928).
97. *Mitchell, A. C. G.* Z. Physik **50**, 570 (1928).
98. *Fürth, R.*, Z. Physik **48**, 323 (1928); **50**, 310 (1929).
99. *Nordheim, L.*, Z. Physik **46**, 833 (1928).
100. *Nordheim, L.*, Proc. Roy. Soc. Lond. A **119**, 689 (1928); A **121**, 626 (1928).
101. *Nordheim, L.*, Naturwiss. **16**, 1042 (1928).
102. *Oppenheimer, J. R.*, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. **14**, 363 (1928).
103. *Pauli, W.*, Probleme der modernen Physik, S. 30, Hirzel, 1928.
104. *Richardson, O. W.*, Proc. Roy. Soc. Lond. A **117**, 719 (1928).
105. *Ruedy, R.*, Physic. Rev. **32**, 974 (1928).
106. *Wentzel, G.*, Probleme der modernen Physik, S. 79, Hirzel 1928.
107. *Bartlett, R. S.*, Proc. Roy. Soc. Lond. A **121**, 456 (1928).
108. *Bieler, E. S.*, J. Franklin Inst. **206**, 65 (1928).
109. *Biggs, H. F.*, Nature (Lond.) **121**, 503 (1928).
110. *Fermi, E.*, Z. Physik **48**, 73 (1928) — Rend. R. Accad. Lincei **6**, 602 (1927); Z. Physik **49**, 550 (1928); Leipziger Vorträge **1928**, 95.
111. *Rasetti, F.*, Rend. R. Accad. Lincei **7**, 915 (1928); Z. Physik **49**, 596 (1928).
112. *Gentile, G.* u. *Majorana, E.*, Rend. R. Accad. Lincei **8**, 229 (1928).
113. *Fock, V.*, Z. Physik **49**, 339 (1928).
114. *Fowrel, R. H.*, Proc. Roy. Soc. Lond. A **117**, 549 (1928).
115. *Fowrel, R. H.*, u. *Nordheim, L.*, Proc. Roy. Soc. Lond. A **119**, 173 (1928).
116. *Fowrel, R. H.*, Proc. Roy. Soc. Lond. A **118** 229 (1928).
117. *Frenkel, J.*, Z. Physik **49**, 31 (1928).
118. *Frenkel, J.* u *Mirolubow, N.*, Z. Physik **49**, 885 (1928).
119. *Frenkel, J.*, Z. Physik **50**, 234 (1928); **51**, 232 (1928).
120. *Gibson, G. E.*, u. *Heitler, W.*, Z. Physik **49**, 465 (1928).
121. *Hall., E. H.*, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. **14**, 366, 802 (1928).
122. *Houston, W. V.*, Z. Physik **47**, 33, (1928).
123. *Houston, W. V.* Z. Physik **48**, 449 (1928).
124. *Kretschmann, E.*, Z. Physik **48**, 739 (1928).
125. *Lennard-Jones, J. E.*, Proc. Phys. Soc. Lond. **40**, 320 (1928).
126. *Lennard-Jones, J. E.*, u. *Woods, H. E.*, Proc. Roy. Soc. Lond. A. **120**, 727 (1928).
127. *Lewis, G. N.*, u. *Mayer, J. E.*, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. **14**, 569 (1928); **15**, 127, 208 (1929).
128. *Houston, W. V.*, Physic. Rev. (2) **33**, 361 (1929).
129. *Klein, O.*, Z. Physik **53**, 157 (1929).
130. *Fowler, R. H.*, Proc. Roy. Soc. Lond. A **122**, 36 (1929).

131. *Bloch, F.*, Z. Physik **52**, 555 (1929).
132. *Bloch, F.*, Z. Physik **53**, 216 (1929).
133. *Nordheim, L.*, Physik. Z. **30**, 177 (1929).
134. *Uhlenbeck, G. E.*, J. Frankl. Inst. **207**, 539 (1929).
135. *Houston, W. V.*, Physic. Rev. **34**, 279 (1929).
136. *Darrow, K. K.*, Revue of Modern Physics **1** (1929); Einführung in die physikalische Statistik, Hirzel 1931.
137. *Lenz, W.*, Z. Physik **56**, 778 (1929).
138. *Bloch, F.*, Z. Physik **57**, 545 (1929).
139. *Peierls, R.*, Z. Physik. **53**, 255 (1929) — Physik. Z. **30**, 279 (1929).
140. *Frank, N. H.*, Z. Physik **63**, 596 (1930).
141. *Milne, E. A.*, Monthly Not. R. A. S. **90**, 769 (1930).
142. *Stern, T. E.*, Proc. Roy. Soc. Lond. **126**, 570 (1930).
143. *Frank, N. H.*, Z. Physik **64**, 650 (1930); Naturwiss. **18**, 751 (1930).
144. *Bloch, F.*, Z. Physik **59**, 208 (1930).
145 *Peierls R.*, In Leipziger Vorträge (1930).
146. *Bloch, F.*, ebenda.
147. *Grüneisen, E.*, ebenda.
148. *Peierls, R.*, Ann. Physik **3**, 1055 (1930); **4**, 121 (1930); **5**, 244 (1930).
149. *Brillouin, L.*, C. r. Acad. Sci. Paris. **191**, 198, 292 (1930), J. Physique **1** 377 (1930).
150. *Kronig R.* de *L.*, u. *Penney W. G.*, Proc. Roy. Soc. Lond. **130**, 499 (1931).
151. *Frank, N. H.*, u. *Sommerfeld, A.*, Rev. of Modern Physics **3**, 1 (1931).
152. *Nordheim, L.*, Ann. Physik **9**, 607 (1931).

Предметный указатель

Абсолютно черное тело — 7
Адиабатический процесс — 38, 40.
Адиабатическая инвариантность — 99.
Амплитуда вероятности — 75.
Аномальное столкновение — см. Брегговское отражение.
Антисимметрические собственные функции — 80.
Астрофизические проблемы — 420.

Брегговское отражение в решетке — 277, 281, 299, 499.

Вероятность — 94.
Взаимодействие ψ-волн с тепловыми колебаниями — 303.
Волновая механика — 57.
Вырождение газов — 152.
Вырождение — 141, 176, 187.

Г-функция — 481.
Гамильтоновская функция — 72, 74.
Гармонический осциллятор — 77, 107, 109, 127, 162.
Групповая скорость — 10, 474.

Давление излучения — 20, 48, 90.
Диамагнетизм свободных электронов — 155.
Двойной электрический слой — 225.
Диспергирующая среда — 9, 11, 472.
Диссоциация атомов — 462.
Дифракция фотонов в решетке —

Закон Видемана-Франца — 202, 355.
Законы Вина — 23, 36, 41.
Закон Кирхгоффа — 16, 18.
Закон Ламберта — 16.
Закон Релея — 42.
Закон Стефана-Больцмана — 22.

Идеальный газ — 116.
Изотермическое излучение — 8.
Интегральное уравнение Блоха — 335, 491.
Интенсивность излучения — 8.
Испускание, спонтанное — 176.
Испускание света атомом — 178.

Излучательная способность — 15

Каноническое множество Гиббса — 102.
Кажущаяся масса электрона — 397
Квази-эргодическая гипотеза — 98.
Квантовая статистика — 126,
Квантование электромагнитных волн — 88.
Квантовые условия Бора — 67.
Количество тепла — 92.
Комплексин — 94.
Контактная разность потенциалов — 223.
„Коэфициент отражения" электронов — 220.
Кривая упругости насыщенного пара — 144.

Магнитизм газов — 152.
Магнитная воспримчивость — 154.
Магнитно-электрические эффекты — 230.
Матрицы — 74.
Метод вариации постоянных — 72.
Метод Дарвина и Фаулера — 109.

Нечувствительность формулы Больцмана — 182.
Нормальные столкновения — 322.
Нулевая энергия — 89.
Нумерация электронных волн — 289.

Обратная решетка — 269.
Одномерная проблема — 260.
Осциллятор Планка — 25, 160.

Перестановки — 109, 477.
„ с повторениями — 478.
Планковская статистика осцилляторов — 160.
Поляризация света — 65.
Принцип детального равновесия (равновесие элементарных процессов) 176.
Принцип Паули — 89, 138, 149.
Принцип неопределенности — 19.
Проводимость, теория Лорентца — 194.

Проводимость, теория Зоммерфельда — 191.
Проводимость, новая теория (Блох и др.) — 335.
Проводимость при высоких температурах — 342, 349.
Проводимость при низких температурах — 357.
Процессы обмена — 399.
Процессы переброса — 385.
Поглощательная способность — 15.
Поглощение света атомом — 173.
Размещения — 477.
Равновесие соприкасающихся тел — 100.
Работа вырывания — 215.
Распределение потенциала (Fermi-Thomas) — 402.
Рассеяние ψ-волн — 250.
„ рентгеновых лучей — 250.
Редкие земли — 412.
Сверхпроводимость — 359.
Световые кванты — 45.
Свободные электроны в металле — 186.
Связанные электроны в решетке — 284.
Сигнал — 10.
Скорость переноса энергии — 11.
Симметрические функции — 80.
Собственные функции — 67.
„ значения — 67.
„ частоты — 80.
„ частоты упругих волн в решетке — 253.
„ объемы атомов, учет в статистике 164.
Спектральные термы, статистический расчет — 409.
Сочетания — 478.
„ с повторениями — 479.
Статистика излучения — 156.
Статистическая сумма — 426, 452, см. также Сумма по состояниям.
Статистическая термодинамика — 91.
Статистическое определение энтропии — 94.
Статистика, классическая — 91.
„ Бозе-Эйнштейна — 129.
„ Ферми-Дирака — 133.
Строение атома, статистическое изучение — 241.
Средняя длина свободного пробега — 249.
Стационарные ψ-волны — 257.
Сумма по состояниям Планка — 101 см. также Статистическая сумма
Температура — 93.
Теория возмущения — 70.
Теория Дебая и Гюккеля — 453.
Теория Пейерльса — 373, 489.
Теорема Лиувилля — 96.
Теорема-*H* Больцмана — 182.
Теплопроводность, см. Проводимость.
Тепловое излучение — 23.
Термостат — 102.
Тепло Томсона — 206.
Термодинамика новых статистик — 134.
Термоэлектричество — 204.
Термодинамические потенциалы — 104, 122, 139, 160.
Уравнение Томаса и Ферми — 402.
Уравнение Шредингера — 57.
Уравнение Матье — 260.
Уравнение Хилла — 267.
Фазовая скорость — 9.
Фазовое пространство — 96.
Фазовые ячейки — 126.
Флюктуации энергии — 112
Флюктуации излучения — 114.
Формула Планка — 44, 107, 158, 162
Формула Ричардсона — 217.
Формула де-Брогля — 58.
Формула Больцмана — 37.
Формула Гордона — 279.
Ферромагнитизм — 190, 401.
Формула Стирлинга — 481.
Фото-эффект — 44.
Фотоны — 44.
Химические постоянные — 146.
Химические потенциалы — 108, 125, 140.
Холодное испускание электронов металлами — 187.
Циклическое пространство — 35.
Электронный спин — 80.
Электронные слои — 405.
Электронное сродство — 412.
Элементарные процессы, статистика — 163.
Энтропия — 93, 159.
Эргодическая гипотеза — 98.
Эффект Допплера — 48.
„ Комптона — 191.
„ Бенедикса — 211.
„ Томсона — 204.
„ Пельтье — 211.
„ Ричардсона — 215.
„ Холла — 242.
„ Эттингсгаузена — 242.
„ Нернста — 244.
„ Риги-Ледюка — 244.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к русскому переводу 3
Предисловие автора к русскому изданию 5

I. Тепловое излучение. Общие определения. Законы Кирхгоффа и Стефана

1. Черное тело 7
2. Изотермическое излучение в пустоте 8
3. Диспергирующая среда 9
4. Интенсивность и плотность энергии в диспергирующей среде. Скорость энергии 11
5. Излучение и поглощение 15
6. Излучательная способность черного тела 15
7. Законы Ламберта и Кирхгоффа 16
8. Доказательство закона Кирхгоффа 18
9. Давление излучения 20
10. Закон Стефана-Больтцмана 22

II. Изотермическое излучение и энергия осциллятора при тепловом излучении. Закон Вина

11. Общие формулы 23
12. Осциллятор Планка в пустоте 25
13. Применение к материальной среде. Обсуждение вопроса 27
14. Случай произвольного осциллятора 28
15. Собственные частоты сосуда 30
16. Вычисление собственных колебаний прямоугольного параллелепипеда 31
17. Зодсчет собственных колебаний данной частоты 33
18. Закон Вина 36
19. Адиабатическое преобразование 38
20. Адиабатическое расширение излучения 39
21. Следствие из закона Вина 41
22. Перемещение максимума энергии в спектре 42
23. Закон Релея и Планка; формула Вина 42

III. Кванты и гипотеза фотонов

24. Общие замечания. Фото-электрический эффект 44
25. Возвращение к корпускулярной теории света 45
26. Фотоны и релятивистская механика 46
27. Давление излучения; элементарные рассуждения 47
28. Эффект Допплера 48
29. Эффект Комптона 50
30. Случаи применения гипотезы фотонов 53

31. Диффракция фотонов решеткой 55
32. Волны и электроны 57
33. Принцип неопределенности Гейзенберга 59
34. Фотоны и поляризация света 65
35. Собственные значения и собственные функции; гармонический осциллятор 67
36. Проблемы возмущения 70
37. Зависящая от времени функция Гамильтона. Метод изменения постоянных (Дирак) 72
38. Изображение наблюдаемой величины при помощи матрицы 74
39. Примеры применения выведенных формул 75
40. Системы со многими одинаковыми частицами. Симметрические и антисимметрические волновые функции 80
41. Квантование осцилляторов излучения 84
42. Можно ли наблюдать энергию нулевого состояния 89

IV. Статистическая термодинамика. Общие определения

43. Постановка вопроса 91
44. Основные термодинамические определения 92
45. Статистическое определение энтропии 94
46. Непрерывные вероятности; классическая статистическая механика; теорема Лиувилля 96
47. Эргодическая гипотеза 98
48. Адиабатическая инвариантность Ф. Определение энтропии 99
49. Равновесие двух соприкасающихся тел; равенство температур . . 100
50. Термостат. Каноническое множество Гиббса 102
51. Средняя энергия системы при данной температуре 106
52. Способ Дарвина и Фаулера 109
53. Флюктуация энергии 112
54. Флюктуация излучения 114
55. Пример классической статистики. Идеальный газ 116
56. Идеальный газ; наиболее вероятное состояние; сравнение различных определений энтропии 119
57. Некоторые формулы классической термодинамики 124

V. Квантовые статистики

58. Введение квантов; конечные ячейки фазового пространства 126
59. Статистика Бозе-Эйнштейна. Вырождение газа 129
60. Статистика Ферми-Дирака 133
61. Термодинамика обеих новых статистик 134
62. Обсуждение результатов; условия вырождения 141
63. Проверка на законах упругости насыщенных паров 144
64. Атомы, которые могут находиться в состояниях с различной внутренней энергии 147
65. Атомы с моментами количества движения. Строгое применение принципа Паули 149
66. Магнетизм одноатомного вырожденного газа. Применение к свободным электронам в металлах 152

VI. Статистика излучения. Изучение элементарных явлений, приводящих к наиболее вероятному распределению. *H*-теорема

67. Статистика излучения. Метод световых квантов 156
68. Статистика Планка. Распределение квантов энергии между осцилляторами 160
69. Поиски статистики, применимой к элементарным явлениям 163

70. Развитие предыдущей гипотезы 165
71. Сравнение числа комплексий в различных гипотезах 167
72. Флюктуация энергии в изотермическом излучении 170
73. Испускание и поглощение света атомом 173
74. Дискуссия. Случай вырождения 176
75. Эффект Комптона. Общие формулы для всякой реакции с участием излучения 177
76. Обобщения. Столкновения между частицами, подчиняющимися различным статистикам 180
77. H-теорема Больцмана. Возрастание энтропии 182

VII. Приложение статистики Ферми к свободным электронам в металлах

78. Значение статистики Ферми для электронов в металлах 186
79. Электро- и теплопроводность металлов (Зоммерфельд). Постановка вопроса 191
80. Общие формулы Лоренца 194
81. Вычисление проводимостей; электропроводность; рассмотрение длины свободного пробега электронов 198
82. Теплопроводность. Закон Видемана-Франца 202
83. Термоэлектрические явления в однородном металле (эффект Томсона) 204
84. Термоэлектрические эффекты в неоднородных проводниках 211
85. Эффект Ричардсона; вырывание электронов из металла 215
86. Контактная разность потенциалов 223
87. Влияние магнитного поля 230
88. Изотермический эффект Холла; изменение сопротивления в магнитном поле 236
89. Эффекты Холла и Эттингсгаузена; адиабатические опыты 242
90. Термомагнитные явления (эффекты Нернста и Риги-Ледюка); связь между отдельными эффектами 244

VIII. Определение средней длины свободного пробега электронов

91. Длина свободного пробега электронов; постановка проблемы в волновой механике 249
92. Рассеяние ψ-волн; предварительные замечания 250
93. Собственные частоты упругих волн в объеме V 253
94. Стационарные ψ-волны в объеме V 257
95. Одномерная проблема; уравнение Матье 260
96. Уравнение Хилла; общие теоремы 267
97. Пространственная решетка и электронные волны де-Бройля в металлах 269
98. Волны в решетке и аномалии, соответствующие условиям отражения Брегга 277
99. Строгая трактовка волн в пространственной решетке 283
100. Связанные электроны и связь их волн 284
101. Нумерация электронных волн 289
102. Гипотеза свободных электронов 295
103. О роли нарушений непрерывности (брегговских отражений) в действительных металлах 299
104. Взаимодействия между ψ-волнами и тепловыми колебаниями; общие рассуждения; случай непрерывной среды 303
105. Геометрическое изображение результатов 307
106. Гипотеза о природе взаимодействия между упругими и электронными волнами в кристаллической решетке 309

107. Взаимодействие между упругими и электронными волнами в кристаллической решетке 317
108. Значение нормальных столкновений в квантовой механике 322
109. Распределение электронов по различным ψ-осцилляторам или ячейкам фазового пространства 325
110. Постепенное изменение распределения электронов по ячейкам фазового пространства 326
111. Применение к проблеме электропроводности 330
112. Интегральное уравнение Блоха и его обсуждение 335
113. Случай высоких температур; решение разложением в ряд по степеням ε 342
114. Электропроводность при высокой температуре 349
115. Низкие температуры; интегрирование последовательными приближениями 357
116. Пределы применимости разработанного метода 365
117. Экспериментальная проверка 369
118. Критика Пейерльса; изменения в распределении упругих волн . 373
119. О распределении упругих волн при наличии возмущения; взаимодействия между волнами и длины свободного пути 380
120. Значение аномальных столкновений (процессов переброса) 385
121. Электропроводность при низких температурах 391
122. Аномалии распространения электронных волн (условия Брегга) и кажущаяся масса электрона; значение их для электромагнитных явлений 397
123. Заключительные выводы; значение явлений обмена (Austauschphänomene) 399

IX. Вырожденный электронный газ и распределение электрического потенциала. Строение атома и различные приложения

124. Уравнение Ферми и Томаса для потенциала 402
125. Строение атома 403
126. Образование последовательных электронных оболочек в атоме . 405
127. Вычисление спектральных термов 409
128. Группа редких земель. Сродство к электрону у галоидов 412
129. Опытные подтверждения и возможное развитие теории 413
130. Распределение электронов в металле и на его поверхности . . . 415
131. Несколько слов о приложениях в астрофизике 420

X. Квантованный атом; его диссоциация и вероятность различных квантовых состояний

132. Статистика квантованных атомов, постановка вопроса 421
133. Метод Планка; один атом водорода в объеме V 425
134. Подсчет Планка и обсуждение роли внешних орбит 430
135. Один электрон в поле N протонов в объеме V 435
136. N электронов и N протонов в достаточно большом объеме V . . 436
137. Постановка задачи для больших концентраций 440
138. Введение в подсчет объема атомов различных квантовых состояний 442
139. Обсуждение полученных результатов 449
140. Вариант предыдущей теории по Фаулеру 451
141. Вычисление члена Z_1 для свободных зарядов с учетом электростатического притяжения (Мильнер, Дебай и Гюккель) 453
142. Сложные атомы. Набросок общей теории (Фаулер) 457
143. Диссоциация и свойства совокупности атомов 462
143. Методы приближенных расчетов и сравнение различных теорий . 464

Математическое приложение

I. Формулы, относящиеся к диспергирующей среде 472
II. Некоторые сведения из комбинаторного анализа 477
III. О новой работе Нордгейма по электронной теории металлов. О процессах переброса Пейерльса 489

Литература 501
Предметный указатель 505

Издательство УРСС

специализируется на выпуске учебной и научной литературы, в том числе монографий, журналов, трудов ученых Российской Академии наук, научно-исследовательских институтов и учебных заведений.

Уважаемые читатели! Уважаемые авторы!

Основываясь на широком и плодотворном сотрудничестве с Российским фондом фундаментальных исследований и Российским гуманитарным научным фондом, мы предлагаем авторам свои услуги на выгодных экономических условиях. При этом мы берем на себя всю работу по подготовке издания — от набора, редактирования и верстки до тиражирования и распространения.

Среди вышедших и готовящихся к изданию книг мы предлагаем Вам следующие:

Горбацевич А. К. **Квантовая механика в общей теории относительности.**
Горбацевич А. К. **Основы квантовой механики в искривленном пространстве-времени.**
Петрашень М. И., Трифонов Е. Д. **Применение теории групп в квантовой механике.**
Ван дер Верден Б. Л. **Метод теории групп в квантовой механике.**
Галицкий В. М., Карнаков Б. М., Коган В. И. **Задачи по квантовой механике.** Ч. 1, 2.
Килин С. Я. **Квантовая оптика: поля и их детектирование.**
Килин С. Я. **Квантовая информация.**
Вильф Ф. Ж. **Логическая структура квантовой механики.**
Эддингтон А. **Относительность и кванты.**
Иванов Б. Н. **Мир физической гидродинамики.**
Ляпунов А. М. **Работы по теории потенциала.**
Стрэтт (Рэлей) Дж. В. **Волновая теория света.**
Добролюбов А. И. **Бегущие волны деформации.**
Добролюбов А. И. **Скольжение, качение, волна.**
Кравченко И. Т. **Теория волновых процессов.**
Планк М. **Введение в теоретическую физику. Теория электричества и магнетизма.**
Вайсбурд Ф. И., Панаев Г. А., Савельев Б. Н. **Электронные приборы и усилители.**
Зайцев Р. О. **Диаграммные методы в теории сверхпроводимости и ферромагнетизма.**
Рвухин Л. Н. **Радиационно-стимулированные изменения диэлектрической дисперсии.**
Майкельсон А. А. **Исследование по оптике.**
Саржевский А. М. **Оптика. Полный курс.**
Шепелев А. В. **Оптика. Готовимся к экзаменам, зачетам, коллоквиумам.**
Федоров Ф. И. **Оптика анизотропных сред.**
Гейзенберг В. **Философские проблемы атомной физики.**
Гейзенберг В. **Часть и целое (беседы вокруг атомной физики).**
Сацункевич И. С. **Экспериментальные корни специальной теории относительности.**
Богуш А. А. **Очерки по истории физики микромира.**
Кац М. **Вероятность и смежные вопросы в физике.**
Иваненко Д. Д., Сарданашвили Г. А. **Гравитация.**
Вейль Г. **Пространство. Время. Материя. Лекции по общей теории относительности.**

По всем вопросам Вы можете обратиться к нам:
тел./факс **(095) 135–42–16, 135–42–46**
или *электронной почтой* URSS@URSS.ru
Полный каталог изданий представлен
в *Интернет-магазине:* http://URSS.ru

Издательство УРСС
Научная и учебная литература

Издательство УРСС

Представляет Вам свои лучшие книги:

Учебники, задачники, популярные книги по физике

Иванов Б. Н. **Законы физики.**
Капитонов И. М. **Введение в физику ядра и частиц.**
Шепелев А. В. **Оптика. Готовимся к экзаменам, зачетам, коллоквиумам.**
Кириллов В. М. и др. **Решение задач по физике.**
Колоколов И. В. и др **Задачи по математическим методам физики.**
Жукарев А. С. и др. **Задачи повышенной сложности в курсе общей физики.**
Варикаш В. М., Болсун А. И., Аксенов В. В. **Сборник задач по статистической физике.**
Розенблат Г. М. **Механика в задачах и решениях.**
Сурдин В. Г. **Астрономические задачи с решениями.**
Николаев О. С. **Физика и астрономия: Курс практических работ для средней школы.**
Попова А. П. **Занимательная астрономия.**
Гамов Г. **Мистер Томпкинс в Стране Чудес, или истории о c, G и h.**
Гамов Г. **Мистер Томпкинс исследует атом.**
Эддингтон А. **Пространство, время и тяготение.**

Механика

Арнольд В. И. **Математические методы классической механики.**
Арнольд В. И. и др. **Математические аспекты классической и небесной механики.**
Жуковский Н. Е. **Аналитическая механика.**
Якоби К. **Лекции по динамике.**
Уиттекер Э. Т. **Аналитическая динамика.**
Розенблат Г. М. **Первые интегралы и их применение при решении задач механики.**
Гетлинг А. В. **Конвекция Рэлея–Бенара. Структуры и динамика.**
Шмыглевский Ю. Д. **Аналитические исследования динамики газа и жидкости.**
Петкевич В. В. **Основы механики сплошных сред.**
Баранов А. А., Колпащиков В. Л. **Релятивистская термомеханика сплошных сред.**
Новожилов В. В. **Основы нелинейной теории упругости.**
Победря Б. Е., Георгиевский Д. В. **Лекции по теории упругости.**
Георгиевский Д. В. **Устойчивость процессов деформирования вязкопластических тел.**
Сапунов В. Т. **Классический курс сопротивления материалов в решениях задач.**
Кузьмина Р. П. **Математические модели небесной механики.**

Теория поля

Рубаков В. А. **Классические калибровочные поля.** В 2 кн.
Коноплева Н. П., Попов В. Н. **Калибровочные поля.**
Сарданашвили Г. А. **Современные методы теории поля.** Т. 1–4.
Волобуев И. П., Кубышин Ю. А. **Дифференциальная геометрия и алгебры Ли и их приложения в теории поля.**
Маслов В. П., Шведов О. Ю. **Метод комплексного ростка в задаче многих частиц и квантовой теории поля.**
Богуш А. А. **Введение в калибровочную полевую теорию электрослабых взаимодействий.**
Богуш А. А., Мороз Л. Г. **Ведение в теорию классических полей.**

Издательство УРСС

Представляет Вам свои лучшие книги:

Термодинамика и статистическая физика

Квасников И. А. **Термодинамика и статистическая физика.** В 4 т.

Т. 1: Теория равновесных систем: Термодинамика.

Т. 2: Теория равновесных систем: Статистическая физика.

Т. 3: Теория неравновесных систем.

Т. 4: Термодинамика и статистическая физика. Спецкурс.

Квасников И. А. **Молекулярная физика.**

Агеев Е. П. **Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах.**

Дуров В. А., Агеев Е. П. **Термодинамическая теория растворов.**

Мюнстер А. **Химическая термодинамика.**

Крылов Н. С. **Работы по обоснованию статистической физики.**

Варикаш В. М., Болсун А. И., Аксенов В. В. **Сборник задач по статистической физике.**

Баранов А. А., Колпащиков В. Л. **Релятивистская термомеханика сплошных сред.**

Шапкин А. И., Сидоров Ю. И. **Термодинамические модели в космохимии и планетологии.**

Базаров И. П. **Заблуждения и ошибки в термодинамике.**

Серия «Синергетика: от прошлого к будущему»

Трубецков Д. И. **Введение в синергетику.** В 2 кн.: **Колебания и волны. Хаос и структуры.**

Арнольд В. И. **Теория катастроф.**

Малинецкий Г. Г. **Математические основы синергетики.**

Малинецкий Г. Г., Потапов А. Б. **Современные проблемы нелинейной динамики.**

Капица С. П., Курдюмов С. П., Малинецкий Г. Г. **Синергетика и прогнозы будущего.**

Чернавский Д. С. **Синергетика и информация (динамическая теория информации).**

Баранцев Р. Г. **Синергетика в современном естествознании.**

Хакен Г. **Информация и самоорганизация.**

Андрианов И. В., Баранцев Р. Г., Маневич Л. И. **Асимптотическая математика и синергетика: путь к целостной простоте.**

Пригожин И., Стенгерс И. **Время. Хаос. Квант. К решению парадокса времени.**

Пригожин И., Стенгерс И. **Порядок из хаоса. Новый диалог человека с природой.**

Пригожин И., Николис Г. **Познание сложного. Введение.**

Пригожин И., Гленсдорф П. **Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций.**

Издательство УРСС

(095) 135-42-46,
(095) 135-42-16,
URSS@URSS.ru

Наши книги можно приобрести в магазинах:

«Библио-Глобус» (м. Лубянка, ул. Мясницкая, 6. Тел. (095) 925-2457)
«Московский дом книги» (м. Арбатская, ул. Новый Арбат, 8. Тел. (095) 203-8242)
«Москва» (м. Охотный ряд, ул. Тверская, 8. Тел. (095) 229-7355)
«Молодая гвардия» (м. Полянка, ул. Б. Полянка, 28. Тел. (095) 238-5083, 238-7144)
«Дом деловой книги» (м. Пролетарская, ул. Марксистская, 9. Тел. (095) 270-5421)
«Гнозис» (м. Университет, 1 гум. корпус МГУ, комн. 141. Тел. (095) 939-4713)
«У Кентавра» (РГГУ) (м. Новослободская, ул. Чаянова, 15. Тел. (095) 973-4301)
«СПб. дом книги» (Невский пр., 28. Тел. (812) 311-3954)

Бриллюэн Леон Николя

(1889–1969)

Выдающийся французский физик. В 1920 г. защитил докторскую диссертацию в Парижском университете. С 1921 г. преподавал радиофизику в Высшей электротехнической школе. С 1932 г. возглавлял кафедру общей и теоретической физики в Коллеж де Франс. В 1941 г. переехал в США, где преподавал в различных университетах. В 1946–1947 гг. — профессор в Гарварде. В 1948–1953 гг. возглавлял отдел образования в области электроники компании IBM. С 1954 г. Л. Бриллюэн — профессор Колумбийского университета в Нью-Йорке.

В область научных интересов Л. Бриллюэна входили классическая электродинамика, квантовая механика, физика твердого тела, радиофизика, статистическая физика, теория информации. Среди его достижений — разработка метода квазиклассического приближения в квантовой механике (одновременно с Г. Вентцелем и Х. Крамерсом, 1926), нахождение зависимости намагниченности парамагнетика от напряженности магнитного поля и температуры (формула Бриллюэна), открытие существования зон «разрешенных» значений энергии электронов в твердом теле (зоны Бриллюэна), новая концепция механизма распространения электромагнитных волн в волноводах.

Издательство УРСС рекомендует следующие книги:



С. Вайнберг
Мечты об окончательной теории: физика в поисках самых фундаментальных законов природы



Р. Пенроуз
Новый ум короля. О компьютерах, мышлении и законах физики



Б. Грин
Элегантная Вселенная. Суперструны, скрытые размерности и поиски окончательной теории



Р. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сэндс
Фейнмановские лекции по физике. Т. 1-9. Задачи и упражнения с ответами и решениями

2805 ID 24122

9 785354 009466 >

ИЗДАТЕЛЬСТВО УРС
НАУЧНОЙ И УЧЕБНОЙ ЛИТЕР

Тел./факс: 7 (095) 135-
Тел./факс: 7 (095) 135-

интернет-магазин
OZON.ru

16530716