

Лекция IX

1. Идеальные газы.

Большую статистическую сумму удастся рассчитать для идеальных газов. Это системы, в которых можно пренебречь взаимодействием частиц. Такое пренебрежение возможно, когда взаимодействие мало (черное излучение, асимптотическая свобода) или газ разрежен (столкновения редки).

В этом случае

$$E_{mN} = \sum_k \varepsilon_k n_k, \quad N = \sum_k n_k \quad (\text{IX.1.1})$$

и большая статистическая сумма равна

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_m \exp \left\{ \frac{\mu N - E_{mN}}{T} \right\} = \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{n_k \\ \sum_k n_k = N}} \exp \left\{ \frac{\sum_k (\mu n_k - \varepsilon_k n_k)}{T} \right\} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{n_k \\ \sum_k n_k = N}} \prod_k \left(e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} \right)^{n_k} \end{aligned} \quad (\text{IX.1.2})$$

Здесь квантовые числа $m = \{n_k\}$, т.е. являются числами заполнения квантовых состояний k (вторичное квантование). Использование большого канонического ансамбля существенно облегчает выкладки, поскольку не надо учитывать, что общее число частиц в газе фиксировано.

Действительно, рассмотрим для простоты двухуровневые системы, когда имеются только два состояния: $(k = 1, 2)$, $\{n_k\} = \{n_1, n_2\}$. В этом случае

$$\sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{n_1, n_2 \\ n_1+n_2=N}} a_1^{n_1} a_2^{n_2} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n=0}^N a_1^{N-n} a_2^n, \quad a_k = e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}}, \quad k = 1, 2 \quad (\text{IX.1.3})$$

Слагаемые под знаком \sum_N запишем в виде треугольной таблицы:

$$\begin{array}{l} N = 0, \quad 1 \\ N = 1, \quad a_1 + a_2 \\ N = 2, \quad a_1^2 + a_1 a_2 + a_2^2 \\ N = 3, \quad a_1^3 + a_1^2 a_2 + a_1 a_2^2 + a_2^3 \end{array} \quad \begin{array}{l} \searrow \\ \searrow \\ \searrow \\ \searrow \end{array} \quad (\text{IX.1.4})$$

Суммирование в (IX.1.4) будем производить «по диагонали» (параллельно стрелке)

$$\sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n=0}^N a_1^{N-n} a_2^n = \sum_{n=0}^{\infty} a_1^n (1 + a_2 + a_2^2 + \dots) = \sum_{n=0}^{\infty} a_1^n \cdot \sum_{n=0}^{\infty} a_2^n = \prod_{k=1}^2 \sum_{n=0}^{\infty} a_k^n \quad (\text{IX.1.5})$$

обобщение на случай любого числа состояний очевидно:

$$Z = \prod_k \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} \right)^n \quad (\text{IX.1.6})$$

Отсюда для термодинамического потенциала получаем (без учета принципа Паули)

$$\Omega = -T \ln Z = \sum_k \Omega_k, \quad \Omega_k = -T \ln \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} \right)^n. \quad (\text{IX.1.7})$$

Эту формулу можно получить с помощью такого рассуждения. Для идеальных газов динамического взаимодействия частиц нет, а квантовомеханическое (обменное) взаимодействие проявляется лишь для частиц, находящихся в данном квантовом состоянии. Рассмотрим поэтому совокупность частиц, находящихся в данном квантовом состоянии, как квазизамкнутую подсистему с переменным, вообще говоря, числом частиц. Пусть n_k – число частиц в данном квантовом состоянии k , т.е. n_k – число заполнения этого состояния. Среднее число заполнения k -ого квантового состояния согласно (VIII.5.3) равно

$$\langle n_k \rangle = - \left(\frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu} \right)_{T,V}, \quad \Omega_k = -T \ln \sum_{n_k} e^{\frac{(\mu n_k - E_{n_k})}{T}} \quad (\text{IX.1.8})$$

для идеального газа $E_{n_k} = \varepsilon_k n_k$, поэтому

$$\Omega_k = -T \ln \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{\frac{(\mu - \varepsilon_k)}{T}} \right)^n, \quad \Omega = \sum_k \Omega_k, \quad (\text{IX.1.9})$$

что полностью совпадает с выражением (IX.1.7).

2. Распределение Ферми-Дирака.

Для системы фермионов справедлив принцип Паули: в каждом квантовом состоянии может находиться не более одной частицы. Статистика, основанная на этом принципе, называется статистикой Ферми-Дирака. Для термодинамического потенциала Ω_k имеем

$$\Omega_k^{(F)} = -T \ln \sum_{n=0}^1 \left(e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} \right)^n = -T \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} \right) \quad (\text{IX.2.1})$$

отсюда следует

$$\langle n_k \rangle_F = - \left(\frac{\partial \Omega_k^{(F)}}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{T}} + 1} \quad (\text{IX.2.2})$$

– функция распределения для идеального газа, подчиняющегося статистике Ферми-Дирака (Ферми-газ). Как и следовало ожидать среднее число заполнения k -ого квантового состояния не больше единицы, $\langle n_k \rangle_F \leq 1$. Если полное число фермионов в газе равно N_F , то

$$N_F = \sum_k \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{T}} + 1} \quad (\text{IX.2.3})$$

Это равенство определяет химический потенциал $\mu = \mu(T, V)$. Термодинамический потенциал всей системы

$$\Omega_F = -T \sum_k \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} \right) \quad (\text{IX.2.4})$$

Формулы (IX.2.3) и (IX.2.4) полностью определяют термодинамические свойства Ферми-газа.

3. Распределение Бозе-Энштейна.

Для системы бозонов числа заполнения ничем не ограничены и могут принимать все целые значения, включая нуль. Поэтому

$$\Omega_k^{(B)} = -T \ln \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} \right)^n \right\}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{IX.3.1})$$

Сумма геометрической прогрессии существует только если ее знаменатель

$$e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} < 1 \quad (\text{IX.3.2})$$

для любых ε_k . Полагая, что энергия основного состояния $\varepsilon_0 = 0$, т.е. энергия отсчитывается от нуля, из неравенства (IX.3.2) следует, что для бозонов

$$\mu < 0. \quad (\text{IX.3.3})$$

т.е. химический потенциал отрицателен.

Поскольку при этом условии

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

то

$$\Omega_k^{(B)} = T \ln \left(1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} \right). \quad (\text{IX.3.4})$$

Среднее число заполнения k -ого квантового состояния

$$\langle n_k \rangle_B = - \left(\frac{\partial \Omega_k^{(B)}}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{T}} - 1} \quad (\text{IX.3.5})$$

– функция распределения идеального газа, подчиняющегося статистике Бозе-Эйнштейна (бозе-газа). Полное число бозонов

$$N_B = \sum_k \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{T}} - 1} \quad (\text{IX.3.6})$$

и термодинамический потенциал

$$\Omega_B = T \sum_k \ln \left(1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} \right) \quad (\text{IX.3.7})$$

определяют все термодинамические свойства бозе-газа.

4. Распределение Больцмана.

Распределения Ферми-Дирака и Бозе-Энштейна удобно представить единым образом

$$\langle n_k \rangle_{\pm} = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_k - \mu}{T}} \pm 1}, \quad \begin{array}{l} + \rightarrow F \\ - \rightarrow B \end{array} \quad (\text{IX.4.1})$$

Квантовые свойства системы частиц проявляются только при $\langle n_k \rangle \sim 1$, т.е. когда средние числа заполнения сравнимы с единицей (для Ферми-газа), или порядка единицы или много больше ее (для Бозе-газа). Если же $\langle n_k \rangle \ll 1$, то квантовомеханические ограничения не сказываются. В этом случае газ является классическим – больцмановский идеальный газ.

Если

$$e^{\frac{\epsilon_k - \mu}{T}} \gg 1, \quad (\text{IX.4.2})$$

то в знаменателе формулы (IX.4.1) можно пренебречь слагаемым (± 1) и получить классическую (больцмановскую) функцию распределения

$$\langle n_k \rangle_{кл} = e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}} \ll 1. \quad (\text{IX.4.3})$$

Это неравенство должно выполняться при любых энергиях, в том числе для основного состояния, $\epsilon_0 = 0$.

Поэтому формальным условием применимости распределения Больцмана является неравенство

$$e^{\frac{\mu}{T}} \ll 1 \quad (\text{IX.4.4})$$

т.е. $\frac{|\mu|}{T} \gg 1$ - химический потенциал должен быть отрицательным и большим абсолютной величине.

Если движение частиц (молекул газа) можно описывать классически, тогда вместо квантовых чисел состояния нужно использовать фазовые переменные $\{p, q\}$. В квазиклассическом приближении число квантовых состояний в элементе фазового пространства $dpdq$ равно

$$\frac{dpdq}{(2\pi\hbar)^s} \quad (dpdq = dp_1 \dots dp_s dq_1 \dots dq_s, \quad S\text{-число степеней свободы}) \quad (\text{IX.4.5})$$

Умножая (IX.4.5) на среднее число частиц в одном квантовом состоянии (IX.4.3), получим среднее число частиц в элементе фазового пространства

$$dN = n(p, q) \frac{dpdq}{(2\pi\hbar)^s}, \quad n(p, q) = \exp\left\{\frac{\mu - \varepsilon(p, q)}{T}\right\} \quad (\text{IX.4.6})$$

Энергия частицы, движущейся во внешнем поле

$$\varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\mathbf{r}). \quad (\text{IX.4.7})$$

- сумма кинетической и потенциальной энергии, так что импульсные и пространственные переменные в распределении (IX.4.6) разделяются.

$$dN(\mathbf{p}) = \frac{N}{V(2\pi mk_B T)^{3/2}} e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2mk_B T}} d\mathbf{p} \quad (\text{IX.4.8})$$

- распределение Максвелла, нормированное на плотность N/V частиц в единице объема (в (IX.4.8) восстановлена константа Больцмана k_B , так что температура измеряется в градусах Кельвина).

Распределение по координатам во внешнем поле будет равно

$$dN(\mathbf{r}) = n_0 e^{-\frac{U(\mathbf{r})}{k_B T}} \cdot d\mathbf{r}, \quad (\text{IX.4.9})$$

т.е.

$$n(\mathbf{r}) = n_0 e^{-\frac{U(\mathbf{r})}{k_B T}} \quad (\text{IX.4.10})$$

- формула Больцмана. Здесь $n(\mathbf{r})$ - плотность числа частиц в точке \mathbf{r} , а n_0 - плотность в тех точках, где потенциальная энергия $U(\mathbf{r}) = 0$.

В частности, в однородном поле тяжести, $U(\mathbf{z}) = mgz$,

$$n(\mathbf{z}) = n_0 e^{-\frac{mgz}{k_B T}} \quad (\text{IX.4.11})$$

- барометрическая формула. В то же время в гравитационном поле $U(r) = -GmM/r$, $U(\infty) = 0$ и если при $r \rightarrow \infty$ $n_0 = n(\infty) = 0$, то распределение (IX.4.10) неприменимо. Это связано с неустойчивостью равновесия в гравитационном поле (примером может служить отсутствие атмосферы Луны).

5. Больцмановский идеальный газ.

Вычислим термодинамический потенциал больцмановского идеального газа. При условии (IX.4.4) оба выражения (IX.2.4) и (IX.3.7) дают

$$\Omega_F = \Omega_B \equiv \Omega_{\hat{\epsilon}\hat{\epsilon}} = -T \cdot \sum_k e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}} \quad (\text{IX.5.1})$$

Поступательное движение молекул будем описывать квазиклассически. В этом случае энергию молекулы можно представить в виде

$$\epsilon_k \rightarrow \epsilon_j(\mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \epsilon_j, \quad (\text{IX.5.2})$$

где ϵ_j – собственные значения энергии, отвечающей внутренним степеням свободы частицы (например, колебательное или вращательное движение молекулы).

В квазиклассическом приближении имеем

$$\Omega_{\hat{\epsilon}\hat{\epsilon}} = -T \sum_i e^{\frac{\mu - \epsilon_i}{T}} \int e^{-\frac{\mathbb{K}^2}{2mT}} \frac{d^3 p d^3 r}{(2\pi\mathbb{K})^3} = -T e^{\frac{\mu}{T}} \left(\frac{mT}{2\pi\mathbb{K}^2} \right)^{3/2} V \sum_i e^{-\frac{\epsilon_i}{T}} \quad (\text{IX.5.3})$$

Вводя обозначения

$$V_Q = \left(2\pi \frac{\mathbb{K}^2}{mT} \right)^{3/2}, \quad z_{in}(T) = \sum_i \exp(-\epsilon_i / T), \quad (\text{IX.5.4})$$

окончательно получаем

$$\Omega_{\kappa\lambda} = -T e^{\frac{\mu}{T}} z_{in}(T) \frac{V}{V_Q} \quad (\text{IX.5.5})$$

Здесь $z_{in}(T)$ - внутренняя статистическая сумма, а V_Q - так называемый квантовый объем. Его физический смысл состоит в следующем. Температуре T соответствует энергия $\epsilon \sim T = p^2 / 2m$. Поэтому волновой вектор $k \sim p / \mathbb{K} \sim (2mT)^{1/2} / \mathbb{K}$, а $\lambda \sim 1/k \sim \mathbb{K} / (2mT)^{1/2}$ - тепловая длина волны. Квантовый объем, связанный с этой величиной $V_Q \sim \lambda^3$, определен формулой (IX.5.4).

Если в газе N молекул, то химический потенциал можно найти из соотношения

$$N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} = e^{\frac{\mu}{T}} \frac{V}{V_Q} z_{in}(T) \quad \Rightarrow \quad e^{\frac{\mu}{T}} = \frac{N}{V} V_Q z_{in}^{-1}(T) \quad (\text{IX.5.6})$$

Поэтому, например, для одноатомного газа ($z_{in} \approx 1$) условие применимости статистики Больцмана (IX.4.4) эквивалентно неравенству

$$\frac{N}{V} V_Q \ll 1 \quad \text{или} \quad \frac{N}{V} \left(\frac{\hbar^2}{mT}\right)^{3/2} \ll 1, \quad (\text{IX.5.7})$$

т.е. число частиц в квантовом объеме должно быть много меньше единицы. Это неравенство нарушается при высоких концентрациях, низких температурах и малом молекулярном весе.