СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА
Лекция 4 Бозе-газ.

Образовский Е. Г.

29 сентября 2022 г.

План лекции:

Бозе-газ

План лекции:

- **большая статсумма для бозе-газ и средние числа заполнения**

Бозе-газ

План лекции:

- **большая статсумма для бозе-газ и средние числа заполнения**
- **энергия, теплоемкость, энтропия**

Бозе-газ

План лекции:

- большая статсумма для бозе-газ и средние числа заполнения
- энергия, теплоемкость, энтропия
- изотермы бозе-газа

Статистика Бозе-Эйнштейна

Частицы, имеющие целый спин, или состоящие из четного числа частиц с полуцелым спином (фермионов), являются бозонами. В качестве примера можно привести фотоны, ^4He, пары щелочных металлов $^7Li, ^{23}Na, ^{87}Rb$, ставшие популярными после получения в 1995 г. бозе-конденсата в магнитных ловушках, а также фононы, магноны, экситоны, описывающие возбуждения различных степеней свободы в твердых телах.

Рис.: Ш.Бозе

Статистика Бозе-Эйнштейна

Статсумма
для бозе частиц имеет вид

$$Q = \prod_i Q_i = \prod_i \sum_{n_i=0}^{\infty} \exp\left[\beta(\mu - \varepsilon_i)\right] =$$

$$= \prod_{\mathbf{i}} \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{1} - \exp\left[\beta(\mu - \varepsilon_{\mathbf{i}})\right]} \quad (1)$$

Тогда
среднее число частиц на уровне i

$$\bar{n}_i = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\ln Q_i = \frac{1}{\exp\left[\beta(\varepsilon_i - \mu)\right] - 1} \quad (2)$$

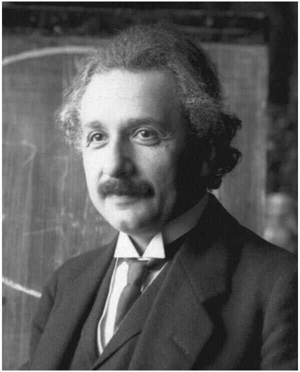

Рис.: А. Эйнштейн

Статистика Бозе-Эйнштейна

Важно заметить, что поскольку $\bar{n}_i \geqslant 0$, то $\mu \leqslant \min \varepsilon_i$. Переходя как обычно от суммирования по всем уровням энергии к интегрированию по фазовому пространству, мы записываем выражения для полного числа частиц N и средней энергии системы E

$$N = \sum_i \bar{n}_i = V \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{\exp\left[\beta(\varepsilon - \mu)\right] - 1}, \tag{3}$$

$$E = \sum_i \bar{n}_i \varepsilon_i = V \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{\varepsilon}{\exp\left[\beta(\varepsilon - \mu)\right] - 1} \tag{4}$$

Для нерелятивистского газа $\varepsilon = p^2/2m, \quad d^3p = 2\pi(2m)^{3/2}\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon$ перепишем

$$N = A\int \frac{\varepsilon^{1/2}d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}-1}, \tag{5}$$

$$E = A\int \frac{\varepsilon^{3/2}d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}-1}, \tag{6}$$

где

$$A = \frac{V(2m)^{3/2}}{4\pi^2\hbar^3}. \tag{7}$$

Бозе-газ

Для вычисления интегралов разложим выражение

$$\frac{1}{\exp\left[\beta(\varepsilon-\mu)\right]-1}. \tag{8}$$

в ряд, и вводя обозначение $\exp(\beta\mu)=\alpha$, получим

$$N = AT^{3/2}\int_0^\infty x^{1/2}dx\left(\alpha e^{-x}+\alpha^2 e^{-2x}+\alpha^3 e^{-3x}+....\right) =$$

$$= AT^{3/2}\int_0^\infty e^{-x}x^{1/2}dx\left(\alpha+\frac{\alpha^2}{2^{3/2}}+\frac{\alpha^3}{3^{3/2}}+....\right) = AT^{3/2}\Gamma(3/2)\zeta_{3/2}(\alpha \tag{9}$$

и аналогичное выражение для средней энергии

$$E = AT^{5/2}\Gamma(5/2)\zeta_{5/2}(\alpha) \tag{10}$$

где мы ввели дзета-функцию Римана

$$\zeta_n \equiv \alpha + \frac{\alpha^2}{2^n} + \frac{\alpha^3}{3^n} + \dots . \tag{11}$$

Из выражения для полного числа частиц видно, что для сохранения этого числа постоянным при уменьшении температуры функция $\zeta_3(\alpha)$ должна возрастать, т.е. должно расти $\alpha = \exp(\beta\mu)$. Однако этот рост ограничен значением $\mu = 0$ (напомним, что для бозе частиц $\mu \leq 0$) и дзета-функции Римана принимают значения $\zeta_{3/2}(1) = 2,612$ $\zeta_{5/2}(1) = 1,341$.

Бозе-газ

При дальнейшем уменьшении температуры μ должно оставаться равным нулю $(\bar{n} \geq 0)$ и следовательно N уменьшается! На самом деле мы при переходе от суммирования по уровням энергии к интегрированию по фазовому пространству$(\sum_i \to \int \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon)$ потеряли вклад от основного состояния из-за множителя $\sqrt{\varepsilon}$, так что выражение для N которое уменьшается, на самом деле относится к полному числу частиц на возбужденных уровнях, а при уменьшении температуры ниже критической (при которой μ обращается в ноль) макроскопическое число частиц скапливается на основном уровне. Это явление называется Бозе- Эйнштейновской конденсацией.

Бозе-газ

Температура бозе-конденсации T_0 находится из условия

$$N = AT_0^{3/2}\Gamma(3/2)\zeta_{3/2}(1) \tag{12}$$

Тогда при $T \leq T_0$ выражения для полного числа частиц и энергии имеют вид

$$N = N_0 + AT^{3/2}\Gamma(3/2)\zeta_{3/2}(1), \tag{13}$$

где N_0 - число частиц в основном состоянии с $\varepsilon = 0$,

$$E = AT^{5/2}\Gamma(5/2)\zeta_{5/2}. \tag{14}$$

Отметим, что вклад в среднюю энергию системы дают только возбужденные состояния. Из последнего выражения находим теплоемкость системы C при $T \leq T_0$

$$C_V = \frac{5}{2}AT^{3/2}\Gamma(5/2)\zeta_{5/2}(1) = \frac{15}{4}N\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}\frac{\zeta_{5/2}(1)}{\zeta_{3/2}(1)} \approx 1.93N\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}. \tag{15}$$

Энтропия находится из

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \tag{16}$$

то есть

$$S = \int \frac{C_V}{T} dT = \frac{5}{3} A T^{3/2} \Gamma(5/2) \zeta_{5/2}(1) =$$

$$= \frac{5}{3} N \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \frac{\zeta_{5/2}(1)}{\zeta_{3/2}(1)} \approx 1.28 N \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}. \tag{17}$$

Бозе-газ

Найдем поведение теплоемкости при температурах незначительно превосходящих температуру бозе-конденсации. В этой области значение химпотенциала μ близко к нулю и мы можем использовать приближение

$$\alpha = \exp(\beta\mu) \approx 1 + \frac{\mu}{T}. \tag{18}$$

Используя разложение дзета-функций, получим

$$E \approx AT^{5/2}\Gamma(5/2)\left[\zeta_{5/2}(1) + \frac{\mu}{T}\zeta_{3/2}(1)\right] \tag{19}$$

Для $T = T_0 + 0$ теплоемкость равна

$$C_V \approx \frac{5}{2} A T^{3/2} \Gamma(5/2) \zeta_{5/2}(1) + A T^{3/2} \Gamma(5/2) \zeta_{3/2}(1) \frac{d\mu}{dT}\Big|_{T=T_0+0}. \qquad (20)$$

Зависимость химического потенциала от температуры найдем из условия постоянства числа частиц. Запишем

$$N = A \int \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} + A \int \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \left[\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} - \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \right], \qquad (21)$$

Вблизи T_0 химический потенциал мал $\mu \ll T_0$ и во втором интеграле основной вклад набирается при $\varepsilon \ll T$, так что экспоненты можно разложить

$$A \int \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \left[\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} - \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \right] \approx -AT|\mu| \int \frac{d\varepsilon}{(\varepsilon + |\mu|)\varepsilon^{1/2}} =$$

$$= -\pi A T \sqrt{|\mu|}. \qquad (22)$$

Первый интеграл запишем в виде

$$N = A\int \frac{\varepsilon^{1/2}d\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon}-1} = AT^{3/2}\Gamma(3/2)\zeta_{3/2}(1) = N\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}. \quad (23)$$

Тогда

$$\pi AT\sqrt{|\mu|} = N\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} - 1\right] \approx \frac{3}{2}N\frac{T-T_0}{T_0}. \quad (24)$$

Отсюда вблизи T_0

$$\mu \approx \left(\frac{3N}{2\pi AT_0}\right)^2\frac{(T-T_0)^2}{T_0^2} \approx -\frac{9}{16\pi}\zeta_{3/2}^2(1).\frac{(T-T_0)^2}{T_0} \quad (25)$$

В итоге $d\mu/dT|_{T=T_0+0} = 0$ и теплоемкость непрерывна в точке T_0.

Бозе-газ

Однако скачок в точке T_0 испытывает первая производная теплоемкости

$$\frac{dC_V}{dT} = \frac{15}{4} A T^{1/2} \Gamma(5/2) \zeta_{5/2}(1) + A T^{3/2} \Gamma(5/2) \zeta_{3/2}(1) \frac{d^2\mu}{dT^2}\Big|_{T=T_0+0}. \tag{26}$$

Первый член дает значение производной теплоемкости слева от T_0

$$\frac{dC_V}{dT}\Big|_{T=T_0-0} = \frac{15}{4} A T^{1/2} \frac{3}{2} \Gamma(3/2) \zeta_{5/2}(1) = $$

$$= \frac{45}{8} \frac{\zeta_{5/2}(1)}{\zeta_{3/2}(1)} \frac{N}{T_0} \approx 2.89 \frac{N}{T_0}. \tag{27}$$

Бозе-газ

Второй член дает скачок производной теплоемкости в точке T_0

$$\Delta \frac{dC_V}{dT} = AT^{3/2}\Gamma(5/2)\zeta_{3/2}(1)\frac{d^2\mu}{dT^2}\Big|_{T=T_0+0} \approx$$

$$\approx -\frac{3}{2}\frac{9}{8\pi}\zeta_{3/2}^2(1)\frac{N}{T_0} \approx -3.65\frac{N}{T_0}. \qquad (28)$$

Тогда

$$\frac{dC_V}{dT}\Big|_{T=T_0+0} \approx -0.76\frac{N}{T_0}. \qquad (29)$$

Бозе-газ

Найдем наконец поведение теплоемкости при $T \gg T_0$. В этом случае $\alpha \ll 1$, так что дзета -функция хорошо аппроксимируется первым членом, который равен просто α и тогда

$$N \approx AT^{3/2}\Gamma(3/2)\alpha, \tag{30}$$

$$E \approx AT^{5/2}\Gamma(5/2)\alpha = \frac{3}{2}NT, \tag{31}$$

так что

$$C_V = \frac{3}{2}N, \tag{32}$$

как и должно быть для больцмановского одноатомного газа.

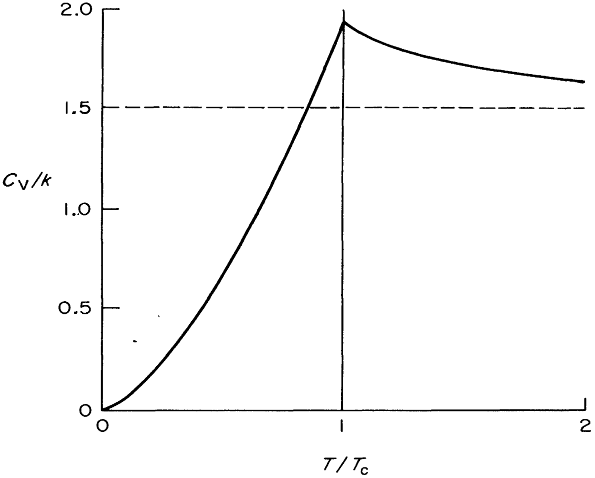

Рис.: Зависимость теплоемкости от температуры.

Бозе-газ

Найдем как меняется давление идеального бозе-газа в отсутствии внешнего поля при постоянной температуре в зависимости от объема.
Выражение для числа частиц имеет вид

$$N = \int \frac{V 4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{\exp\left[\beta(\varepsilon - \mu)\right] - 1}, \tag{33}$$

откуда видно, что при уменьшении объема V при постоянной температуре мы также достигаем точки бозе-конденсации, когда химпотенциал обращается в ноль. Значение объема V_0, при котором это происходит, определяемой выражением

$$N = \frac{V_0 (2mT)^{3/2}}{4\pi^2\hbar^3} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \zeta_{3/2}(1). \tag{34}$$

Бозе-газ

При дальнейшем уменьшении объема химпотенциал остается равным нулю. Давление связано с большой статсуммой соотношением $PV = T \ln Q$. Подставляя полученное выше выражение для статсуммы, получим

$$PV = -T \sum_i \ln\left(1 - e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)}\right) = -T \int \frac{d^3 pV}{(2\pi\hbar)^3} \ln\left(1 - e^{\beta(\mu-\varepsilon)}\right) \tag{35}$$

Для нерелятивистских частиц с законом дисперсии $\varepsilon = p^2/2m$ переходя от импульсных к энергетическим переменным с помощью соотношения $p^2 dp = (2m)^{3/2}\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon/2$, получаем

$$PV = -T \int \frac{V(2m)^{3/2}(2/3)d\varepsilon^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \ln\left(1 - e^{\beta(\mu-\varepsilon)}\right) =$$

$$\frac{2}{3} \int \frac{V(2m)^{3/2}(2/3)d\varepsilon^{3/2}}{2(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{\exp\left[\beta(\varepsilon_i - \mu)\right] - 1} = \frac{2}{3}E, \tag{36}$$

где мы проинтегрировали один раз по частям.

Бозе-газ

Это соотношение имеет место для любого изотропного распределения при $(\varepsilon = p^2/2m)$.
Сокращая объем в левой и правой частях этого равенства, мы обнаруживаем, что давление от объема не зависит при $V \le V_0$.
Такое поведение бозе-газа очень напоминает поведение насыщенного пара.

Статистика Бозе-Эйнштейна

Найдем поведение давления чуть выше V_0. Здесь химический потенциал мал и можно снова записать

$$N = A'V \int \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} + A'V \int \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \left[\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} - \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \right], \tag{37}$$

Вблизи V_0 химический потенциал мал и во втором интеграле экспоненты можно разложить

$$A'V \int \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \left[\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} - \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \right] \approx -A'VT|\mu| \int \frac{d\varepsilon}{(\varepsilon + |\mu|)\varepsilon^{1/2}} =$$

$$= -\pi A'VT\sqrt{|\mu|}. \tag{38}$$

Первый интеграл запишем в виде

$$A'V\int\frac{\varepsilon^{1/2}d\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon}-1}=A'VT^{3/2}\Gamma(3/2)\zeta_{3/2}(1)=N\frac{V}{V_0}. \qquad (39)$$

Тогда

$$\pi A'VT\sqrt{|\mu|}=N\left[\frac{V}{V_0}-1\right]. \qquad (40)$$

Отсюда вблизи V_0

$$\mu\approx-\left(\frac{N}{\pi A'VT}\right)^2\frac{(V-V_0)^2}{V_0^2} \qquad (41)$$

Статистика Бозе-Эйнштейна

Давление немного выше V_0

$$P \approx A' T^{5/2}\Gamma(5/2)\zeta_{5/2}(1) + A' T^{3/2}\Gamma(5/2)\zeta_{3/2}(1)\mu. \tag{42}$$

Тогда

$$\left.\frac{dP}{dV}\right|_{V=V_0+0} \approx A' T^{3/2}\Gamma(5/2)\zeta_{3/2}(1)\left.\frac{d\mu}{dV}\right|_{V=V_0+0} = 0, \tag{43}$$

Тогда как

$$\left.\frac{d^2P}{dV^2}\right|_{V=V_0+0} < 0 \tag{44}$$

и при дальнейшем увеличении объема давление будет уменьшаться.

Статистика Бозе-Эйнштейна

Рассмотрим высокотемпературный предел распределения Бозе-Эйнштейна.

При высоких температурах $e^{\beta\mu} \ll 1$, поэтому можно разложить знаменатель и мы получим

$$P = \frac{2}{3}A\int_0^\infty \varepsilon^{3/2}d\varepsilon\left[e^{\beta(\mu-\varepsilon)} + e^{2\beta(\mu-\varepsilon)}\right] = \tag{45}$$

$$= \frac{2}{3}Ae^{\beta\mu}\int_0^\infty \varepsilon^{3/2}e^{-\beta\varepsilon}d\varepsilon\left[1 + \frac{e^{\beta\mu}}{2\cdot 2^{3/2}}\right]. \tag{46}$$

Аналогично

$$N = AVe^{\beta\mu}\int_0^\infty \varepsilon^{1/2}e^{-\beta\varepsilon}d\varepsilon\left[1 + \frac{e^{\beta\mu}}{2^{3/2}}\right]. \tag{47}$$

Статистика Бозе-Эйнштейна

Следовательно

$$\frac{PV}{N} = T\left[1 - \frac{e^{\beta\mu}}{2\cdot 2^{3/2}}\right]. \tag{48}$$

В нулевом приближении

$$e^{\beta\mu} = \frac{4N}{V}\left(\frac{\pi\hbar^2}{2mT}\right)^{3/2}, \tag{49}$$

так что окончательно

$$PV = NT\left[1 - \frac{N}{4V}\left(\frac{\pi\hbar^2}{mT}\right)^{3/2}\right] \tag{50}$$

Таким образом для бозе-частиц наблюдается эффективное притяжение.

Бозе-газ

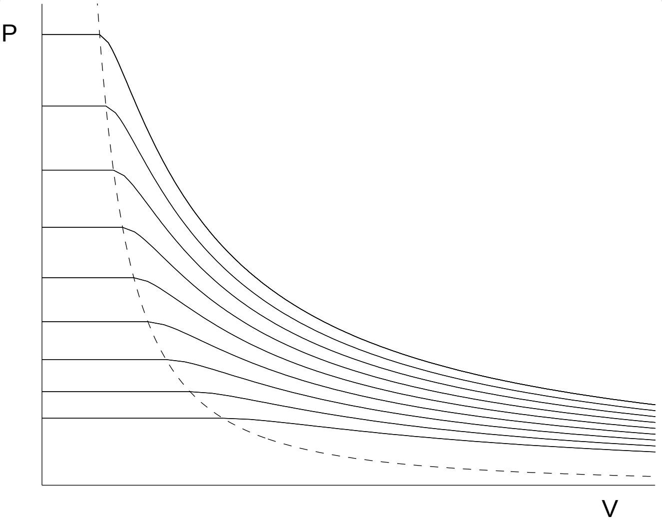

Рис.: Изотермы бозе-газа.