

§11. Идеальные квантовые газы в равновесном состоянии

Краткие теоретические сведения

Квантовое состояние системы, состоящей из N одинаковых невзаимодействующих частиц, определяется набором их квантовых чисел n_1, n_2, \dots, n_N . Здесь $\{n_i\} = \{n_{i1}, n_{i2}, \dots, n_{is}\}$ — множество, состоящее из s квантовых чисел, определяющих состояние частицы с номером i . Число частиц

$$N_l = \sum_{1 \leq i \leq N} \delta_{l,n_i}, \quad (11.1)$$

таких, что все s квантовых чисел каждой из них совпадают с набором чисел $l = (l_1, l_2, \dots, l_s)$, является случайной функцией, зависящей от состояния системы. В (11.1) $\delta_{l,n_i} = \delta_{l_1,n_{i1}} \delta_{l_2,n_{i2}} \dots \delta_{l_s,n_{is}}$, где $\delta_{l_j,n_{ij}}$ — символ Кронекера. Из условия постоянства числа частиц следует равенство

$$\sum_l N_l = N. \quad (11.2)$$

С помощью введенных обозначений полную энергию E_{n_1, n_2, \dots, n_N} системы невзаимодействующих частиц можно записать в виде $E_{n_1, n_2, \dots, n_N} = \sum_l E_l N_l$,

где E_l — энергия частицы, находящейся в квантовом состоянии l .

Если рассматриваемая система частиц находится в термостате при температуре T , то функция распределения ее микросостояний $P_{n_1, n_2, \dots, n_N}(N, T)$ — каноническое распределение Гиббса (7.8), которое с учетом сказанного выше можно представить в виде

$$\begin{aligned} P_{n_1, n_2, \dots, n_N}(N, T) &= e^{-\frac{\Omega + \mu N - E_{n_1, n_2, \dots, n_N}}{kT}} = \exp\left(\frac{\Omega + \mu N - E_{n_1, n_2, \dots, n_N}}{kT}\right) = \\ &= \exp\left(\frac{\Omega + \sum_l (\mu - \frac{E_l}{kT}) N_l}{kT}\right), \end{aligned} \quad (11.3)$$

где μ — химический потенциал. В (11.3) большой термодинамический потенциал

$$\Omega = -kT \ln \left(\sum_{n_1, n_2, \dots, n_N} \exp \left[\sum_l (\mu - E_l) N_l / kT \right] \right). \quad (11.4)$$

Преобразуя формулы (11.3) и (11.4), легко получить функцию распределения

$$f_{N_l} = \exp \{[\Omega_l + (\mu - E_l) N_l] / kT\}, \quad (11.5)$$

дающую вероятность того, что в определяемом набором квантовых чисел l_1, l_2, \dots, l_s состоянии находится N_l частиц. В (11.5)

$$\Omega_l = -kT \ln \left(\sum_{N_l} \exp [(\mu - E_l) N_l / kT] \right). \quad (11.6)$$

С помощью (11.5), (11.6) можно найти выражение для среднего числа частиц $\overline{N_l}$, находящихся в квантовом состоянии l : $\overline{N_l} = -(\partial \Omega_l / \partial \mu)_T$. Условие (11.2), естественно, выполняется и для средних величин

$$\sum_l \overline{N_l} = N. \quad (11.7)$$

Если квантовые частицы описываются симметричными волновыми функциями (система бозе-частиц, или бозонов), то числа заполнения N_l могут быть произвольными: $0 \leq N_l \leq \infty$. В этом случае из (11.6) получается (см. пример 11.1) распределение Бозе

$$\overline{N_l} = (\exp[(E_l - \mu) / kT] - 1)^{-1}. \quad (11.8)$$

В случае, когда квантовые частицы описываются антисимметричными волновыми функциями (система ферми-частиц, или фермионов), в соответствии с принципом Паули, N_l может принимать только два значения: 0 и 1. Из (11.6) для таких квантовых частиц следует распределение Ферми

$$\overline{N_l} = (\exp[(E_l - \mu) / kT] + 1)^{-1}. \quad (11.9)$$

Бозонами являются фотон, π - и K -мезоны. Большинство элементарных частиц (электроны, протоны, нейтроны и др.) являются фермионами.

При больших температурах распределения Бозе и Ферми переходят в распределение Больцмана.

Примеры решения задач

Пример 11.1. Опираясь на каноническое распределение Гиббса (11.3), получить распределение Бозе (11.8).

Решение. Преобразуем выражение (11.4) для входящего в распределение Гиббса большого термодинамического потенциала

$$\begin{aligned}\Omega &= -kT \ln \left(\sum_{n_1, n_2, \dots, n_N} \exp \left[\sum_l (\mu - E_l) N_l / kT \right] \right) = \\ &= -kT \ln \left(\prod_l \sum_{n_1, n_2, \dots, n_N} \exp [(\mu - E_l) N_l / kT] \sum_{N_l} \delta_{N_l, \alpha_l} \right).\end{aligned}\quad (11.10)$$

В правую часть последнего равенства был включен единичный множитель:

$\sum_{N_l} \delta_{N_l, \alpha_l}$, где $\alpha_l = \sum_{i=1}^N \delta_{l, n_i}$. Далее поменяем в (11.10) порядок суммирования

$$\Omega = -kT \ln \left(\prod_l \sum_{N_l} \exp [(\mu - E_l) N_l / kT] \sum_{n_1, n_2, \dots, n_N} \delta_{N_l, \alpha_l} \right) \quad (11.11)$$

и учтем, что входящая в (11.11) достаточно сложная сумма по разным квантовым состояниям n_1, n_2, \dots, n_N при фиксированном значении N_l равна единице. Действительно, различные слагаемые в ней отличаются лишь номерами частиц, а в силу их тождественности, состояния, отличающиеся только перестановкой квантовых частиц, являются одинаковыми.

С учетом этого формула (11.11) может быть записана в виде:

$$\Omega = \sum_l \Omega_l = -kT \sum_l \ln Z_l = -kT \sum_l \ln \left(\sum_{N_l} \exp [(\mu - E_l) N_l / kT] \right). \quad (11.12)$$

Подставляя (11.12) в (11.3), получим, что $P_{n_1, n_2, \dots, n_N}(N, T) = \prod_l P_{N_l}$, где

$$P_{N_l} = \exp \{ [\Omega_l + (\mu - E_l) N_l] / kT \} = Z_l^{-1} \exp [(\mu - E_l) N_l / kT]. \quad (11.13)$$

Из последней формулы видно, что $\overline{N_l} = \sum_{N_l} N_l P_{N_l} = -(\partial \Omega_l / \partial \mu)_T$.

По условию задачи рассматриваемая система частиц подчиняется статистике Бозе, и, следовательно, числа заполнения N_l могут принимать

любые значения. Поэтому Z_l — сумма геометрической прогрессии и $\Omega_l = kT \ln \{1 - \exp[(\mu - E_l) / kT]\}$. Продифференцировав Ω_l по μ при постоянной температуре, получим $\overline{N_l} = (\exp[(E_l - \mu) / kT] - 1)^{-1}$.

Пример 11.2. Оценить, при какой температуре T распределения Бозе и Ферми переходят в распределение Больцмана.

Решение. Из (11.8), (11.9) видно, что распределения Бозе и Ферми переходят в распределение Больцмана $\overline{N_l} = \exp[(\mu - E_l) / kT]$ при выполнении неравенства

$$\exp[(E_l - \mu) / kT] \gg 1. \quad (11.14)$$

Если среднее расстояние между частицами достаточно велико, то движение частицы массой m можно описывать законами классической механики, а ее внутреннее состояние — набором квантовых чисел n . В отсутствие внешних полей энергия $E_l = p^2 / 2m + E_n$, где E_n — внутренняя энергия частицы в состоянии n , а p — ее импульс. Подставим E_l в $\overline{N_l} = \exp[(\mu - E_l) / kT]$, а затем $\overline{N_l}$ в (11.7) и заменим в получившемся соотношении суммирование по квантовым числам интегрированием по фазовому пространству, в соответствии с формулой (7.11). В результате получим равенство

$$\int \frac{dp}{(2\pi\hbar)^3} \sum_n \exp[(\mu - p^2 / 2m - E_n) / kT] = N, \quad (11.15)$$

из которого найдем химический потенциал

$$\mu = kT \ln \left\{ \frac{N}{V} \frac{(2\pi\hbar)^3}{(2\pi m kT)^{3/2}} \left[\sum_n \exp \left(-\frac{E_n}{kT} \right) \right]^{-1} \right\}. \quad (11.16)$$

Подставляя μ в (11.14), получим неравенство

$$\frac{N}{V} \frac{(2\pi\hbar)^3}{(2\pi m kT)^{3/2}} << \left[\sum_n \exp \left(-\frac{E_n}{kT} \right) \right] \exp \left(\frac{p^2 / 2m + E_n}{kT} \right),$$

правая часть которого близка к единице даже тогда, когда большая часть атомов находится в основном состоянии. В результате приходим к

неравенству $N(2\pi\hbar)^3 \ll V(2\pi mkT)^{3/2}$, или $T > T^* = N^{2/3} 2\pi\hbar^2 / V^{2/3} mk$, при выполнении которого распределения Бозе и Ферми переходят в распределение Больцмана. Температуру T^* называют температурой вырождения. Для электронного газа в металлах ($m \approx 10^{-30}$ кг, $N/V \approx 5 \cdot 10^{28}$ м⁻³) всегда необходимо использовать распределение Ферми, так как неравенство $T \ll T^*$ справедливо вплоть до 10⁴ К (практически для всех температур, при которых могут существовать металлы).

Пример 11.3. Найти термодинамический потенциал Ω и внутреннюю энергию U газа квантовых бесструктурных частиц, подчиняющихся статистике Бозе. Газ находится в объеме V при температуре T , намного большей температуры вырождения. Масса частицы m .

Решение. Большой термодинамический потенциал рассматриваемого газа можно найти, подставив в (11.12) найденную в примере 11.1 формулу для Ω_l . В полученном выражении

$$\Omega = \sum_l \Omega_l = kT \sum_l \ln \{1 - \exp[(\mu - E_l)/kT]\} \quad (11.17)$$

энергия E_l равна кинетической энергии частицы $p^2/2m$. Заменим в (11.17) суммирование по квантовым числам интегрированием по фазовому пространству в соответствии с формулой (7.11). В результате (11.17) примет вид

$$\Omega = kT \int \frac{Vdp}{(2\pi\hbar)^3} \ln \{1 - \exp[(\mu - p^2/2m)/kT]\}. \quad (11.18)$$

После перехода к сферическим координатам, интегрирования по полярному и азимутальному углам и замене переменной p на $(2mE)^{1/2}$ равенство (11.18) запишется в виде

$$\Omega = \frac{VkTm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \ln \{1 - \exp[(\mu - E)/kT]\} E^{1/2} dE. \quad (11.19)$$

Интегрируя его по частям, окончательно находим

$$\Omega = -\frac{2^{1/2}Vm^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \{\exp[(E - \mu)/kT] - 1\}^{-1} E^{3/2} dE. \quad (11.20)$$

В § 5 было показано, что внутренняя энергия

$$U = \Omega - T(\partial\Omega/\partial T)_\mu - \mu(\partial\Omega/\partial\mu)_T. \quad (11.21)$$

Подставляя (11.20) в (11.21), получим следующее выражение для U :

$$U = \frac{Vm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \{\exp[(E - \mu)/kT] - 1\}^{-1} E^{3/2} dE. \quad (11.22)$$

Знание термодинамических потенциалов Ω и U позволяет найти также энтропию, давление, среднее число частиц, теплоемкости и другие характеризующие газ макроскопические параметры (см. § 4 и § 5).

Пример 11.4. Найти выражения для внутренней энергии U , давления p' и среднего числа частиц \bar{N} электронного газа, находящегося в объеме V при температуре T . Масса электрона m .

Решение. Электронный газ подчиняется статистике Ферми и, в соответствии с принципом Паули, N_l может принимать только два значения: 0 и 1. В этом случае формула (11.6) запишется в виде

$$\Omega_l = -kT \ln \{1 + \exp[(\mu - E_l)/kT]\}. \quad (11.23)$$

Большой термодинамический потенциал рассматриваемого электронного газа можно найти, подставив (11.23) в (11.12) и учитя, что внутреннее состояние электрона характеризуется квантовым числом (спином), принимающим только два значения. Поэтому одну и те же энергию E_l могут иметь две частицы. С учетом этого (11.13) запишется в виде

$$\Omega = \sum_l \Omega_l = -2kT \sum_l \ln \{1 + \exp[(\mu - E_l)/kT]\}. \quad (11.24)$$

Далее надо подставить в Ω энергию E_l , которая равна кинетической энергии частицы $p^2/2m$, и заменить суммирование по квантовым числам интегрированием по фазовому пространству в соответствии с формулой (7.11). В результате (11.24) примет вид

$$\Omega = -2kT \int \frac{Vdp}{(2\pi\hbar)^3} \ln \{1 + \exp[(\mu - p^2/2m)/kT]\}. \quad (11.25)$$

После перехода к сферическим координатам, интегрирования по полярному и азимутальному углам и замене переменной p на $(2mE)^{1/2}$ равенство (11.25) запишется в виде

$$\Omega = -\frac{2^{1/2} V k T m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \ln \{1 + \exp[(\mu - E)/kT]\} E^{1/2} dE. \quad (11.26)$$

Интегрируя его по частям, окончательно находим:

$$\Omega = -\frac{2^{3/2} V m^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \{\exp[(E-\mu)/kT] + 1\}^{-1} E^{3/2} dE. \quad (11.27)$$

Пользуясь формулой (11.21), получим выражение для внутренней энергии

$$U = \frac{2^{1/2} V m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \{\exp[(E-\mu)/kT] + 1\}^{-1} E^{3/2} dE. \quad (11.28)$$

Давление идеального газа p' связано с U соотношением $p' = 2U/3V$.

Среднее число частиц найдем, дифференцируя термодинамический потенциал Ω ,

$$\bar{N} = -\partial\Omega/\partial\mu = \frac{2^{1/2} V m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \{\exp[(E-\mu)/kT] + 1\}^{-1} E^{1/2} dE. \quad (11.29)$$

В полученные выражения для внутренней энергии, давления и среднего числа частиц входит множитель $\{\exp[(E-\mu)/kT] + 1\}^{-1}$. При $T \rightarrow 0$ он стремится к единице, если $E \leq \mu$, и к нулю, если $E > \mu$, поэтому выражение (11.29) принимает вид

$$\bar{N} = \frac{2^{1/2} V m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\mu E^{1/2} dE = \frac{2^{3/2} V m^{3/2} \mu^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3}.$$

Максимально возможная при нулевой температуре энергия электронов $E_F = (3\pi^2 \bar{N}/V)^{2/3} \hbar^2/2m$ называется энергией Ферми. При абсолютном нуле температуры заполнены все нижние энергетические уровни, вплоть до энергии Ферми. Внутренняя энергия (11.28) в этом случае выражается через

энергию Ферми: $U = 3\bar{N}E_F/5$, а уравнение состояния принимает вид $p' = 2U/3V = (3\pi^2)^{2/3} (N/V)^{5/3} \hbar^2/5m$.

Пример 11.5. Найти энергию колебательного движения молекулы идеального двухатомного газа при температуре T , считая каждую молекулу линейным квантовым гармоническим осциллятором, имеющим бесконечный набор энергетических уровней $E_n = (n+1/2)\hbar\omega$, где $n = 0, 1, 2, \dots$

Решение. Найдем статистическую сумму (7.9) одного осциллятора

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-E_n/kT) = \exp(-\hbar\omega/2kT) \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-n\hbar\omega/kT) = \\ = \exp(-\hbar\omega/2kT)[1 - \exp(-\hbar\omega/kT)]^{-1}$$

и вычислим с ее помощью связанную с колебательным движением внутреннюю энергию

$$U = F - T(\partial F/\partial T)_V = -kT \ln Z_1 + kT \ln Z_1 + kT^2 \partial \ln(Z_1)/\partial T = \\ = \hbar\omega/2 + \hbar\omega[\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1}. \quad (11.31)$$

При $T = 0$ U имеет конечное значение $\hbar\omega/2$, а при $T \gg \hbar\omega/k - U \approx kT$.

Пример 11.6. Найти выражение для теплоемкости \tilde{C}_V кристалла из N атомов, считая, что гармонические колебания атомов в среде можно заменить $3N$ квантовыми осцилляторами, каждый из которых имеет бесконечный набор энергетических уровней $E_n = (n+1/2)\hbar\omega$, где $n = 0, 1, 2, \dots$

Решение. Пользуясь формулой (11.31) легко получить внутреннюю энергию системы, состоящей из $3N$ осцилляторов

$$U = 3N\hbar\omega/2 + 3N\hbar\omega[\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1}.$$

Теплоемкость твердого тела при постоянном объеме выражается формулой

$$\tilde{C}_V = (\partial U / \partial T)_V = 3Nk(\hbar\omega/kT)^2 \exp(\hbar\omega/kT) \{\exp(\hbar\omega/kT) - 1\}^{-2}. \quad (11.32)$$

Зависимость \tilde{C}_V от T , задаваемая равенством (11.31), качественно согласуется с экспериментом.

Действительно, если $\hbar\omega/kT \ll 1$, то $\tilde{C}_v \approx 3Nk$. При стремлении температуры к нулю

$$\tilde{C}_v \rightarrow 3Nk(\hbar\omega/kT)^2 \exp(-\hbar\omega/kT) \rightarrow 0.$$

Однако эксперимент дает лишь степенное уменьшение $\tilde{C}_v \sim T^3$ при малых T , поэтому при низких температурах используемая модель нуждается в уточнении.

Задание для самостоятельной работы

11.7. Опираясь на каноническое распределение Гиббса и принцип Паули, получить распределение Ферми.

11.8. Доказать, что химический потенциал газа бозе-частиц, оставаясь отрицательным, монотонно убывает с ростом температуры.

11.9. Вычислить энтропию S и давление p электронного газа, находящегося в объеме V при нулевой температуре. Масса электрона m .

11.10. Вычислить внутреннюю энергию U , давление p и энтропию S электронного газа, при температуре T , сравнимой с температурой Ферми $T_F = E_F/k = (3\pi^2 \bar{N}/V)^{2/3} \hbar^2/2km$. Газ состоит из N частиц и занимает объем V .

11.11. Выразить энтропию бозе- и ферми-газа через средние значения чисел заполнения \bar{N}_l .

§12. Флуктуации в равновесных системах

Краткие теоретические сведения

Хаотическое движение частиц может привести к флуктуациям — самопроизвольным отклонениям функций динамических переменных $B_j(X)$ от их средних (равновесных) значений \bar{B}_j , где $j = 1, 2, \dots, n$. Здесь, как и ранее, $X = (x_1, x_2, \dots, x_N) = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N)$ — совокупность значений координат и компонент импульсов всех N частиц системы, черта означает статистическое усреднение. Флуктуации B_j достаточно полно характеризуются дисперсией (квадратичной флуктуацией) этой величины $(B_j - \bar{B}_j)^2 = \overline{(\Delta B_i)^2} = \bar{B}_j^2 - \overline{(B_j)^2} = \sigma_{B_j}^2$, и относительной флуктуацией $\delta_{B_j} = \sigma_{B_j} / \bar{B}_j$. Связь между функциями B_i и B_j характеризуется коэффициентом корреляции $K_{ij} = \overline{\Delta B_i \Delta B_j}$.

Микроканоническое, каноническое и большое каноническое распределения Гиббса соответствуют различным наборам внешних термодинамических параметров a_1, a_2, \dots, a_n (см. §1), которые задают систему, точно известны и не флуктуируют. Сопряженные им внутренние термодинамические параметры B_1, B_2, \dots, B_n испытывают флуктуации. Характеристики последних могут быть легко вычислены, если удастся найти плотность функции распределения $w(B_j)$, связанную с микроканоническим, каноническим или большим каноническим распределениями Гиббса соотношением $w(B_j) = \int \delta(B_j - B_j(X)) w_N(X, a) dX$.

В частности, если $w(B_j)$ окажется распределением Гаусса

$$w(B_j) = (\lambda/2\pi)^{1/2} \exp(-\lambda B_j^2/2), \quad (12.1)$$

то дисперсия B_j задается формулой $\overline{(\Delta B_j)^2} = 1/\lambda$.

Вычисление флуктуаций с помощью равновесных функций распределения представляет собой задачу, сравнимую по сложности с