Статистическая физика. Квантовые статистики. Большой канонический ансамбль. Уравнение Гиббса-Дюгема. Идеальные квантовые газы

Владислав Дмитриевич Кочев, 2023.
Веб-сайт: *https://vdkochev.github.io*
Электронная почта: *vd.kochev@misis.ru, vd.kochev@gmail.com*

1. Квантовые статистики

Будем работать в формализме набора чисел заполнений $a = \{n_1, n_2, \dots\}$[1]Нужно явно учитывать тип частиц (квазичастиц) — они либо **фермионы**, либо **бозоны**[2]. Фермионы имеют полуцелый спин и подчиняются **статистике Ферми-Дирака**: в одном квантовом состоянии может быть не более одной частицы[3], т.е. $n_i = 0$ или $n_i = 1$. Бозоны же имеют целый спин и подчиняются **статистике Бозе-Эйнштейна**, которая не накладывает ограничений на количество частиц в одном состоянии.

Число частиц в состоянии a:

$$\mathcal{N}_a = \sum_i n_i. \tag{1}$$

Пусть ε_i — энергия i-го одночастичного состояния. Тогда энергия состояния a:

$$\mathcal{E}_a = \sum_i \varepsilon_i n_i \tag{2}$$

2. Большой канонический ансамбль (T, V, μ)

Рассматривая систему в формализме канонического ансамбля, состояние a которой описывается набором чисел заполнения $a = \{n_1, n_2, \dots\}$, возникает нетривиальная комбинаторная проблема фиксации $\sum_i n_i = N$ при вычислении статсуммы $Z = \sum_a \exp(-\beta \sum_i n_i \mathcal{E}_i)$. Это иногда можно сделать, но зачастую проще не фиксировать число частиц N (полагая, что оно может флуктуировать), а фиксировать химический потенциал μ.

Можно показать, что большому каноническому ансамблю соответствует **большое каноническое распределение Гиббса**:

$$\rho_a = \exp(-\beta(\mathcal{E}_a - \mu\mathcal{N}_a)) \Big/ Z, \hat{\rho} = \exp\left(-\beta\left(\hat{H} - \mu\hat{N}\right)\right) \Big/ Z, \tag{3}$$

где **статистическая сумма** $Z(T, V, \mu)$:

$$Z = \operatorname{Tr}\exp\left(-\beta\left(\hat{H} - \mu\hat{N}\right)\right) = \sum_a \exp(-\beta(\mathcal{E}_a - \mu\mathcal{N}_a)) = \exp\left(-\frac{\Omega}{T}\right). \tag{4}$$

$$\Omega = -T\ln Z \tag{5}$$

3. Уравнение Гиббса-Дюгема

$$N\,\mathrm{d}\mu = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P \tag{6}$$

[1]Иначе говоря, в пространстве Фока.

[2]И никаких других вариантов нет в трёхмерном и выше пространстве.

[3]Это также называется **принципом запрета Паули** — два или более идентичных фермиона не могут одновременно находиться в одном и том же квантовом состоянии.

Если это уравнение подставить в выражения для dΩ и dG, то получим соотношения:

$$\Omega(T, V, \mu) = -PV, \quad G(T, P, N) = \mu N. \tag{7}$$

4. Идеальные квантовые газы

Полное среднее число частиц состоит из суммы средних чисел заполнений. Формулы для чисел заполнений называют **распределениями Ферми-Дирака** и **Бозе-Эйнштейна**.

$$N = \sum_i \langle n_i \rangle = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \tag{8}$$

Вычислите свободную энергию Ландау Ω для идеального газа фермионов (при вычислении статсуммы явно учитывайте статистику Ферми-Дирака). Получите распределение Ферми.

$$\Omega = -T \prod_{\boldsymbol{p}} \ln\left(1 + \exp\left[-\beta\left(\varepsilon_{\boldsymbol{p}} - \mu\right)\right]\right) \tag{9}$$

$$\langle n_{\boldsymbol{p}} \rangle = \frac{1}{e^{\beta\left(\varepsilon_{\boldsymbol{p}} - \mu\right)} + 1} = n_F(\boldsymbol{p}) \tag{10}$$

Вычислите свободную энергию Ландау Ω для идеального газа бозонов (при вычислении статсуммы явно учитывайте статистику Бозе-Эйнштейна). Получите распределение Бозе.

$$\Omega = T \prod_{\boldsymbol{p}} \ln\left(1 - \exp\left[-\beta\left(\varepsilon_{\boldsymbol{p}} - \mu\right)\right]\right) \tag{11}$$

$$\langle n_{\boldsymbol{p}} \rangle = \frac{1}{e^{\beta\left(\varepsilon_{\boldsymbol{p}} - \mu\right)} - 1} = n_B(\boldsymbol{p}) \tag{12}$$