Экспоненту под интегралом можно разложить в ряд в окрестности этого значения:

$$\exp\left\{-\frac{1}{k}\left[\frac{E^*}{T}-S(E^*, V, N)\right]-\frac{1}{2kT^2C}(E-E^*)^2+\ldots\right\}, \quad (1.84)$$

где использованы соотношения

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}=\frac{\partial}{\partial E}T^{-1}=-\frac{1}{T^2C} \qquad \left(C=\frac{\partial E}{\partial T},\ E=E^*\right),$$

в которых E следует положить равным E^*. Если считать, что разность $E - E^*$ мала или, более точно, что она имеет величину порядка $O(N^{1/2})$, то члены более высокого порядка в разложении имеют порядок $(E - E^*)^m\, O(N^{-m+1}) = O(N^{-m/2+1})$ и могут быть опущены при $N \to \infty$. Следовательно, вместо (1.83) получаем приближенно

$$Z \sim (2\pi kT^2C)^{1/2}\,\delta E^{-1}\exp\left\{-\frac{1}{k}\left[\frac{E^*}{T}-S(E^*, V, N)\right]\right\}.$$

Логарифмирование этого выражения дает

$$F(T, V, N)=E-TS(E, V, N);$$

здесь мы ввели свободную энергию F согласно (1.81). Это соотношение можно записать в виде

$$-\frac{1}{T}F(T, V, N)=S(E, V, N)-\frac{E}{T}, \qquad (1.85а)$$

где вместо E^* мы написали просто E. Величина E в правой части этого уравнения рассматривается как функция V, T и N согласно равенству

$$\frac{\partial S(E, V, N)}{\partial E}=\frac{1}{T}. \qquad (1.85б)$$

Соотношения (1.85а) и (1.85б) показывают, что функция $-F/T$ возникает в результате применения преобразования Лежандра к функции S, с помощью которого от независимой переменной E переходят к $1/T$. Таким образом, получаем

$$-\frac{\partial}{\partial(1/T)}\left(\frac{F}{T}\right)=\left(\frac{\partial S}{\partial E}-\frac{1}{T}\right)\frac{\partial E}{\partial(1/T)}-E=-E.$$

Второе и третье из соотношений (1.82) легко получаются с помощью (1.85), (1.52) и (1.54).

§ 15. Статистики Ферми, Бозе и Больцмана

Одночастичные состояния и состояния системы частиц. Рассмотрим систему, состоящую из N частиц определенного типа. *Если взаимодействие между частицами достаточно слабое*, то

каждая частица движется независимо от других [1]). Квантовые состояния, в которых возможны эти индивидуальные движения,— одночастичные состояния — определяются уравнением Шредингера

$$\mathscr{H}_1(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{x})\varphi_\tau(\boldsymbol{x}) = \varepsilon_\tau\varphi_\tau(\boldsymbol{x}) \tag{1.86}$$

и представляются волновыми функциями φ_τ, причем ε_τ — энергии этих квантовых состояний.

Поскольку в квантовой механике тождественные частицы неразличимы, каждое квантовое состояние системы полностью определено, когда точно заданы значения чисел заполнения одночастичных состояний. Иначе говоря, совокупность *чисел заполнения*

$$l \equiv \{n_\tau\} = (n_1, n_2, \ldots, n_\tau, \ldots) \tag{1.87}$$

определяет квантовые числа всей системы. Тогда энергия всей системы выражается следующим образом:

$$E_l \equiv E_{(n)} = \sum_\tau \varepsilon_\tau n_\tau. \tag{1.88}$$

Статистика Ферми и статистика Бозе [2]). Общие принципы квантовой механики налагают строгие ограничения на возможные значения чисел заполнения, или чисел частиц в каждом одночастичном состоянии [3]). Возможны только два следующих случая:

$$\begin{aligned} &\text{для статистики Ферми: } n = 0 \text{ или } 1, \\ &\text{для статистики Бозе: } n = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots. \end{aligned} \tag{1.89}$$

Различие между этими двумя случаями определяется природой частиц. Частицы, подчиняющиеся статистике Ферми, называются *ферми-частицами* (*фермионами*), а частицы, подчиняющиеся статистике Бозе, — *бозе-частицами* (*бозонами*).

Электроны (e), позитроны (e^+), протоны (P) и нейтроны (N) представляют собой ферми-частицы, фотоны же являются бозе-частицами.

---

[1]) Даже для системы, состоящей из частиц, взаимодействие между которыми достаточно сильно, часто оказывается, что одночастичное приближение, если его преобразовать должным образом, работает удивительно хорошо. Мы не будем обсуждать здесь эти сложные случаи, но укажем, что настоящее приближение является исходным для многих более сложных проблем. В этих случаях, однако, соотношение (1.88) уже не выполняется.

[2]) Их часто называют также статистикой Ферми — Дирака (Ф. Д.) и статистикой Бозе — Эйнштейна (Б. Э.).

[3]) Волновая функция системы тождественных частиц должна быть либо симметричной (случай Бозе), либо антисимметричной (случай Ферми) по отношению к перестановке координат частиц, включая спин; см., например, книгу Шиффа [1]. (См. также книги Давыдова [9] и Ландау и Лифшица [10].— *Прим. ред.*)

В общем случае частица, состоящая из нечетного числа ферми-частиц (например: D = P + N + e), является ферми-частицей, а частица, состоящая из четного числа ферми-частиц (например: H = P + e),— бозе-частицей (частица, состоящая только из бозе-частиц, является бозе-частицей). Ферми-частицы имеют полуцелый спин, а бозе-частицы — целый спин.

Распределение Ферми и распределение Бозе. Если система, состоящая из частиц, находится в равновесии (полное число частиц N предполагается, конечно, достаточно большим), то можно показать, что среднее значение числа заполнения для каждого одночастичного состояния должно определяться следующим образом (см. пример 12 и задачу 31):

$$\bar{n}_\tau = \frac{1}{e^{(\varepsilon_\tau - \mu)/kT} + 1} \qquad (\text{Ф.Д.}), \tag{1.90}$$

$$\bar{n}_\tau = \frac{1}{e^{(\varepsilon_\tau - \mu)/kT} - 1} \qquad (\text{Б.Э.}), \tag{1.91}$$

где T — температура системы и μ — химический потенциал частицы. Энергия всей системы равна

$$E = \sum_\tau \varepsilon_\tau \bar{n}_\tau, \tag{1.92}$$

а полное число частиц составляет

$$N = \sum \bar{n}_\tau. \tag{1.93}$$

Физический смысл параметров μ *и* T. Параметры μ и T, входящие в соотношения (1.90) и (1.91), можно интерпретировать различными способами.

1. Если система изолирована (микроканонический ансамбль), то соотношения (1.92) и (1.93) определяют T и μ для заданных значений E и N.

2. Если система находится в контакте с термостатом при температуре T (канонический ансамбль), то соотношение (1.92) определяет среднюю энергию, а соотношение (1.93) определяет μ при заданных значениях T и N.

3. Если система находится в контакте с термостатом при температуре T и источником частиц, характеризуемым химическим потенциалом μ (большой канонический ансамбль), то (1.92) и (1.93) определяют средние значения E и N.

Термодинамические функции:

$$S = k \sum_\tau [-\bar{n}_\tau \ln \bar{n}_\tau \mp (1 \mp \bar{n}_\tau) \ln (1 \mp \bar{n}_\tau)], \tag{1.94а}$$

$$F = E - TS, \qquad G = N\mu, \tag{1.94б}$$

$$J \equiv -pV = F - N\mu = \pm kT \sum_\tau \ln (1 \mp \bar{n}_\tau) =$$
$$= \pm kT \sum_\tau \ln (1 \pm e^{(\mu - \varepsilon_\tau)/kT}). \tag{1.94в}$$

Верхний знак относится к статистике Ферми, нижний — к статистике Бозе (см. пример 12).

Классический предел (статистика Больцмана). Если плотность частиц столь мала, а температура столь высока, что выполняются условия

$$\frac{N}{V} \ll \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}, \tag{1.95}$$

то получаем

$$\bar{n}_\tau \ll 1, \qquad \varepsilon_\tau - \mu \gg kT. \tag{1.96}$$

В этом случае как статистика Ферми, так и статистика Бозе сводятся к классическому пределу, который соответствует классическому приближению, упомянутому в § 5. Этот предельный случай называется статистикой Больцмана, а соответствующее распределение (распределение Больцмана, иногда называемое распределением Максвелла — Больцмана) имеет вид

$$\bar{n}_\tau = e^{(\mu-\varepsilon_\tau)/kT}. \tag{1.97}$$

Для статистики Больцмана можно определить *одночастичную статистическую сумму*:

$$f = \sum_\tau e^{-\varepsilon_\tau/kT} \equiv \sum e^{-\beta\varepsilon_\tau}. \tag{1.98}$$

С помощью этого определения получаем следующие формулы (см. задачу 19):

$$\begin{gathered} N = \lambda f, \qquad \lambda = e^{\mu/kT}, \\ E = -N\frac{\partial \ln f}{\partial \beta}, \\ Z_N = \frac{f^N}{N!}, \qquad F = -NkT - NkT\ln\frac{f}{N}, \\ \Xi = e^{\lambda f}, \qquad pV = NkT. \end{gathered} \tag{1.99}$$

Максвелловское распределение скоростей. Вероятность того, что молекула (с массой m) идеального газа при температуре T имеет скорость, значение которой лежит в интервале от (v_x, v_y, v_z) до $(v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z)$, равна

$$f(v_x, v_y, v_z)\, dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2kT}\, dv_x dv_y dv_z. \tag{1.100}$$

Это распределение скоростей называется законом Максвелла — Больцмана.