Гиббса к совокупности всех частиц газа, находящихся в данном квантовом состоянии. Мы имеем право сделать это (даже если числа n_k не малы), поскольку непосредственного силового взаимодействия между этими и остальными частицами (как и между всеми вообще частицами идеального газа) нет, а квантовомеханические обменные эффекты имеют место лишь для частиц, находящихся в одном и том же состоянии. Полагая в общей формуле распределения Гиббса с переменным числом частиц (35,2) $E = n_k\varepsilon_k$, $N = n_k$ и приписывая индекс k величине Ω, получим распределение вероятностей различных значений n_k в виде

$$w_{n_k} = \exp\left[\frac{\Omega_k + n_k(\mu - \varepsilon_k)}{T}\right]. \qquad (37,4)$$

В частности, $w_0 = \exp(\Omega_k/T)$ есть вероятность полного отсутствия частиц в данном состоянии. В интересующем нас здесь случае, когда $\bar{n}_k \ll 1$, вероятность w_0 близка к единице; поэтому в выражении w_1 для вероятности наличия одной частицы в k-м состоянии можно положить, опуская члены высшего порядка малости, $\exp(\Omega_k/T) = 1$. Тогда

$$w_1 = e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}}.$$

Что же касается вероятностей значений $n_k > 1$, то они в том же приближении должны быть положены равными нулю. Поэтому

$$\bar{n}_k = \sum_{n_k} w_{n_k} n_k = w_1 \cdot 1,$$

и мы получаем распределение Больцмана в виде

$$\bar{n}_k = \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}\right). \qquad (37,5)$$

Таким образом, коэффициент в формуле (37,2) оказывается выраженным через химический потенциал газа.

§ 38. Распределение Больцмана в классической статистике

Если бы движение молекул газа (и атомов в них) подчинялось классической механике, мы могли бы ввести вместо распределения по квантовым состояниям распределение молекул по фазовому пространству, т. е. по импульсам и координатам. Пусть dN — среднее число молекул, «заключенных» в элементе объема фазового пространства молекулы $dp\,dq = dp_1 \ldots dp_r dq_1 \ldots dq_r$ (r — число степеней свободы молекулы). Напишем его в виде

$$dN = n(p, q)\,d\tau, \quad d\tau = \frac{dp\,dq}{(2\pi\hbar)^r} \qquad (38,1)$$

и будем называть $n(p, q)$ плотностью в фазовом пространстве (хотя $d\tau$ отличается множителем $(2\pi\hbar)^{-r}$ от элемента объема фазового пространства). Мы получим теперь вместо (37,5)

$$n(p, q) = \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon(p, q)}{T}\right), \tag{38,2}$$

где $\varepsilon(p, q)$ — энергия молекулы как функция координат и импульсов ее атомов.

Обычно, однако, квазиклассичным оказывается не все движение молекулы, а лишь движение, соответствующее части ее степеней свободы. В частности, в газе, не находящемся во внешнем поле, всегда квазиклассично поступательное движение молекул. При этом кинетическая энергия поступательного движения входит в энергию ε_k молекулы как независимое слагаемое, а остальная часть энергии вовсе не содержит координат x, y, z и импульсов p_x, p_y, p_z центра инерции молекулы. Это обстоятельство позволяет выделить из общей формулы распределения Больцмана множитель, определяющий распределение молекул газа по указанным переменным. Распределение молекул по занимаемому газом объему будет, очевидно, просто однородным, а для числа молекул, приходящихся на единицу объема и имеющих импульсы (поступательного движения) в заданных интервалах dp_x, dp_y, dp_z, получим формулу распределения Максвелла

$$dN_p = \frac{N}{V(2\pi mT)^{3/2}} \exp\left[-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mT}\right] dp_x\, dp_y\, dp_z, \tag{38,3}$$

$$dN_v = \frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2T}\right] dv_x\, dv_y\, dv_z \tag{38,4}$$

(m — масса молекулы), нормированную на N/V частиц в единице объема.

Рассмотрим далее газ, находящийся во внешнем поле, в котором потенциальная энергия молекулы есть функция только от координат ее центра инерции: $u = u(x, y, z)$ (таково, например, гравитационное поле). Если, как это практически всегда имеет место, поступательное движение в этом поле квазиклассично, то $u(x, y, z)$ входит в энергию молекулы в качестве независимого слагаемого. Максвелловское распределение по скоростям молекул остается, разумеется, неизменным, а распределение по координатам центра инерции определится формулой

$$dN_r = n_0 e^{-u(x, y, z)/T}\, dV. \tag{38,5}$$

Эта формула дает число молекул в элементе пространственного объема $dV = dx\,dy\,dz$; величина же

$$n(\mathbf{r}) = n_0 e^{-u(x, y, z)/T} \tag{38,6}$$

представляет собой плотность числа частиц. Постоянная n_0 есть плотность в точках, где $u=0$. Формула (38,6) называется *формулой Больцмана*.

В частности, в однородном поле тяжести, направленном вдоль оси z, $u=mgz$, и распределение плотности газа определяется так называемой *барометрической формулой*

$$n(z)=n_0e^{-mgz/T}, \tag{38,7}$$

где n_0 — плотность на уровне $z=0$.

На больших расстояниях от Земли ее гравитационное поле должно описываться точным ньютоновским выражением, причем потенциальная энергия u обращается на бесконечности в нуль. Согласно формуле (38,6) плотность газа должна была бы иметь при этом на бесконечности отличное от нуля конечное значение. Однако конечное количество газа не может быть распределено по бесконечному объему с нигде не исчезающей плотностью. Это значит, что в гравитационном поле газ (атмосфера) не может находиться в равновесии и должен непрерывно рассеиваться в пространство.

Задачи

1. Найти плотность газа в цилиндре с радиусом R и длиной l, вращающемся вокруг оси с угловой скоростью Ω (всего в цилиндре N молекул).

Решение. В § 34 было указано, что вращение тела как целого эквивалентно внешнему полю с потенциальной энергией $-{}^1/_2m\Omega^2r^2$ (r — расстояние до оси вращения). Поэтому плотность газа есть

$$n(r)=Ae^{m\Omega^2r^2/2T}.$$

Нормировка дает

$$n(r)=\frac{Nm\Omega^2e^{m\Omega^2r^2/2T}}{2\pi Tl\left(e^{m\Omega^2R^2/2T}-1\right)}.$$

2. Найти распределение частиц по импульсам для релятивистского идеального газа.

Решение. Энергия релятивистской частицы выражается через ее импульс посредством $\varepsilon=c\sqrt{m^2c^2+p^2}$ (c — скорость света). Нормированное распределение по импульсам есть

$$dN_p=\frac{N}{V}\frac{\exp\left(-\dfrac{c\sqrt{m^2c^2+p^2}}{T}\right)}{2\left(\dfrac{T}{mc^2}\right)^2K_1\left(\dfrac{mc^2}{T}\right)+\dfrac{T}{mc^2}K_0\left(\dfrac{mc^2}{T}\right)}\frac{dp_x\,dp_y\,dp_z}{4\pi(mc)^3},$$

где K_0, K_1 — функции Макдональда (функции Ганкеля от мнимого аргумента). При вычислении нормировочного интеграла использованы формулы:

$$\int_0^\infty e^{-z\,\mathrm{ch}\,t}\,\mathrm{sh}^2\,t\,dt=\frac{1}{z}K_1(z),$$

$$K_1'(z)=-\frac{1}{z}K_1(z)-K_0(z).$$