Вводя числа $\bar{n}_j$, напишем энтропию неравновесного бозе-газа в виде

$$S = \sum_j G_j [(1+\bar{n}_j)\ln(1+\bar{n}_j) - \bar{n}_j \ln \bar{n}_j]. \tag{55,6}$$

Легко убедиться в том, что условие максимальности этого выражения действительно приводит к распределению Бозе.

Обе формулы (55,2) и (55,5) для энтропии в предельном случае $N_j \ll G_j$ переходят, естественно, в больцмановскую формулу (40,4). В больцмановское выражение (40,2) переходят также и статистические веса (55,1) и (55,4) статистик Ферми и Бозе; для этого надо положить

$$G_j! \approx (G_j - N_j)!\, G_j^{N_j}, \qquad (G_j + N_j - 1)! \approx (G_j - 1)!\, G_j^{N_j}.$$

Необходимо, однако, иметь в виду, что такой переход в статистических весах означает пренебрежение в них членами порядка N_j^2/G_j, которые сами по себе, вообще говоря, не малы; но при логарифмировании эти члены дают в энтропии поправку малого относительного порядка N_j/G_j.

Наконец, выпишем формулу для энтропии бозе-газа в важном предельном случае, когда число частиц в каждом квантовом состоянии велико (так что $N_j \gg G_i$, $\bar{n}_j \gg 1$). Как известно из квантовой механики, этот случай соответствует классической волновой картине поля. Статистический вес (55,4) приобретает вид

$$\Delta\Gamma_j = \frac{N_j^{G_j - 1}}{(G_j - 1)!}, \tag{55,7}$$

а энтропия

$$S = \sum_j G_j \ln \frac{eN_j}{G_j}. \tag{55,8}$$

Мы используем эту формулу в дальнейшем, в § 71.

§ 56. Ферми- и бозе-газы элементарных частиц

Рассмотрим газ, состоящий из элементарных частиц, или частиц, которые в данных условиях могут рассматриваться как элементарные. Как уже было в свое время указано, к обычным атомным или молекулярным газам распределения Ферми или Бозе вообще не приходится применять, так как эти газы фактически всегда с достаточной точностью описываются распределением Больцмана.

Все выводимые в этом параграфе формулы имеют совершенно аналогичный вид для обеих статистик Ферми и Бозе, отличаясь лишь одним знаком. Ниже везде верхний знак соответствует статистике Ферми, а нижний—статистике Бозе.

Энергия элементарной частицы сводится к кинетической энергии ее поступательного движения, которое всегда квазиклассично. Поэтому имеем

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2), \tag{56,1}$$

а в функции распределения переходим обычным образом к распределению по фазовому пространству частицы. При этом надо иметь в виду, что при данном значении импульса состояние частицы определяется также направлением ее спина. Поэтому число частиц в элементе фазового пространства $dp_x\,dp_y\,dp_z\,dV$ получится умножением распределения (53,2) или (54,2) на

$$g\,d\tau = g\frac{dp_x\,dp_y\,dp_z\,dV}{(2\pi\hbar)^3},$$

где $g = 2s + 1$, s—спин частицы, т. е. равно

$$dN = \frac{g\,d\tau}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} \pm 1}. \tag{56,2}$$

Интегрируя по dV (что сводится к замене dV на полный объм V газа), получим распределение по компонентам импульса частиц, а переходя к сферическим координатам в пространстве импульсов и интегрируя по углам, найдем распределение по абсолютной величине импульса

$$dN_p = \frac{gVp^2\,dp}{2\pi^2\hbar^3\left(e^{(\varepsilon-\mu)/T} \pm 1\right)}, \tag{56,3}$$

(где $\varepsilon = p^2/2m$), или распределение по энергии

$$dN_\varepsilon = \frac{gVm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3}\frac{\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} \pm 1}. \tag{56,4}$$

Эти формулы заменяют классическое распределение Максвелла.

Интегрируя (56,4) по $d\varepsilon$, получим полное число частиц в газе

$$N = \frac{gVm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} \pm 1}.$$

Вводя новую переменную интегрирования $\varepsilon/T = z$, перепишем это равенство в виде

$$\frac{N}{V} = \frac{g(mT)^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty \frac{\sqrt{z}\,dz}{e^{z-(\mu/T)} \pm 1}. \tag{56,5}$$

Эта формула определяет в неявном виде химический потенциал газа μ как функцию от температуры T и плотности N/V.

Совершая такой же переход от суммирования к интегрированию в формулах (53,4), (54,4), получим следующее выражение для потенциала Ω:

$$\Omega = \mp \frac{VgTm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty \sqrt{\varepsilon}\ln\left(1 \pm e^{(\mu-\varepsilon)/T}\right)d\varepsilon.$$

Интегрируя по частям, находим

$$\Omega = -\frac{2}{3}\frac{gVm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}\,d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} \pm 1}. \tag{56,6}$$

Это выражение совпадает с точностью до множителя $-2/3$ с полной энергией газа, равной

$$E = \int_0^\infty \varepsilon\, dN_\varepsilon = \frac{gVm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}\,d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} \pm 1}. \tag{56,7}$$

Имея также в виду, что $\Omega = -PV$, получаем, таким образом, следующее соотношение:

$$PV = \frac{2}{3}E. \tag{56,8}$$

Будучи точным, это соотношение должно выполняться и в предельном случае больцмановского газа; действительно, подставляя больцмановское значение $E = 3NT/2$, получим уравнение Клапейрона.

Из формулы (56,6), сделав подстановку $\varepsilon/T = z$, найдем, что

$$\Omega = -PV = VT^{5/2} f\left(\frac{\mu}{T}\right), \tag{56,9}$$

где f — функция от одного аргумента, т. е. Ω/V есть однородная функция μ и T порядка $5/2$ [1]). Поэтому

$$\frac{S}{V} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} \quad \text{и} \quad \frac{N}{V} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V}$$

— однородные функции μ и T порядка $3/2$, а их отношение S/N — однородная функция нулевого порядка: $S/N = \varphi(\mu/T)$. Отсюда видно, что при адиабатическом процессе ($S = \text{const}$) остается

[1]) Если по выражению (56,9) вычислить энергию как

$$E = N\mu + TS - PV = -\mu\frac{\partial\Omega}{\partial\mu} - T\frac{\partial\Omega}{\partial T} + \Omega,$$

то мы снова получим соотношение (56,8).

постоянным отношение μ/T, а поскольку $N/VT^{3/2}$ тоже есть функция только от μ/T, то и

$$VT^{3/2} = \text{const}. \qquad (56,10)$$

Тогда из (56,9) следует, что

$$PV^{5/3} = \text{const}, \qquad (56,11)$$

а также и $T^{5/2}/P = \text{const}$. Эти равенства совпадают с уравнением адиабаты Пуассона (43,9) для обычного одноатомного газа. Подчеркнем, однако, что показатели степени в формулах (56,10—11) не связаны теперь с отношением теплоемкостей (поскольку несправедливы соотношения $c_p/c_v = 5/3$ и $c_p - c_v = 1$).

Формула (56,6), переписанная в виде

$$P = \frac{g\sqrt{2}\, m^{3/2} T^{5/2}}{3\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{z^{3/2}\,dz}{e^{z-(\mu/T)} \pm 1}, \qquad (56,12)$$

вместе с формулой (56,5) определяют в параметрическом виде (параметром является μ) уравнение состояния газа, т. е. связь между P, V и T. В предельном случае больцмановского газа (чему соответствует $e^{\mu/T} \ll 1$) из этих формул получается, как и должно было быть, уравнение Клапейрона. Покажем это, вычислив одновременно также и первый поправочный член разложения в уравнении состояния.

При $e^{\mu/T} \ll 1$ разлагаем подынтегральное выражение в (56,12) в ряд по степеням $e^{(\mu/T)-z}$ и получаем, сохраняя два первых члена разложения,

$$\int_0^\infty \frac{z^{3/2}\,dz}{e^{z-(\mu/T)} \pm 1} \approx \int_0^\infty z^{3/2} e^{\frac{\mu}{T}-z}\left(1 \mp e^{\frac{\mu}{T}-z}\right) dz =$$

$$= \frac{3\sqrt{\pi}}{4} e^{\mu/T}\left(1 \mp \frac{1}{2^{5/2}} e^{\mu/T}\right).$$

Подставляя это в (56,12), имеем

$$\Omega = -PV = -\frac{gVm^{3/2}T^{5/2}}{(2\pi)^{3/2}\hbar^3} e^{\mu/T}\left(1 \mp \frac{1}{2^{5/2}} e^{\mu/T}\right).$$

Если сохранить лишь первый член разложения, то получим в точности больцмановское значение химического потенциала одноатомного газа (формула (46,1а)). Следующий же член дает искомую поправку, так что можно написать:

$$\Omega = \Omega_{\text{больц}} \pm \frac{gVm^{3/2}T^{5/2}}{16\pi^{3/2}\hbar^3} e^{2\mu/T}. \qquad (56,13)$$

Но малые добавки ко всем термодинамическим потенциалам (выраженные через соответствующие переменные, см. (24,16)), одинаковы. Поэтому, выразив поправку в Ω через T и V (что можно сделать с той же точностью с помощью больцмановских выражений), мы получим поправку к свободной энергии:

$$F = F_{\text{больц}} \pm \frac{\pi^{3/2}}{2g} \frac{N^2\hbar^3}{VT^{1/2}m^{3/2}}. \tag{56.14}$$

Наконец, дифференцируя по объему, получим искомое уравнение состояния

$$PV = NT\left[1 \pm \frac{\pi^{3/2}}{2g} \frac{N\hbar^3}{V(mT)^{3/2}}\right]. \tag{56,15}$$

Условие малости поправочного члена в этой формуле совпадает, естественно, с условием (45,6) применимости статистики Больцмана. Таким образом, отклонения свойств идеального газа от классических, возникающие при понижении температуры при заданной плотности (как говорят, при начинающемся его *вырождении*), ведут в статистике Ферми к увеличению давления по сравнению с его значением в обычном газе; можно сказать, что квантовомеханические обменные эффекты приводят в этом случае к появлению некоторого дополнительного эффективного отталкивания между частицами.

В статистике же Бозе величина давления газа отклоняется в обратную сторону — в сторону уменьшения по сравнению с классическим значением; можно сказать, что здесь появляется некоторое эффективное притяжение между частицами.

§ 57. Вырожденный электронный газ

Важное принципиальное значение имеет изучение свойств ферми-газа при достаточно низких температурах. Как мы увидим ниже, температуры, о которых при этом идет речь, фактически могут еще быть, с других точек зрения, весьма высокими.

Имея в виду наиболее важные применения статистики Ферми, будем говорить ниже об электронном газе; соответственно этому полагаем $g = 2$ (спин $s = 1/2$).

Начнем с рассмотрения электронного газа при абсолютном нуле температуры (*полностью вырожденный* ферми-газ). В таком газе электроны будут распределены по различным квантовым состояниям таким образом, чтобы полная энергия газа имела наименьшее возможное значение. Поскольку в каждом квантовом состоянии может находиться не более одного электрона, то электроны заполнят все состояния с энергиями от наименьшей (равной нулю) до некоторой наибольшей, величина которой определяется числом электронов в газе.

С учетом двукратного ($g = 2$) спинового вырождения уровней, число квантовых состояний электрона, движущегося в объеме V