

Оно отличается от соответствующего уравнения для идеального газа заменой V на $V - Nb$.

3. Для такого же газа найти изменение температуры при расширении в пустоту от объема V_1 до объема V_2 .

Решение. При расширении в пустоту остается постоянной энергия газа. Поэтому из формулы (76,9) (с $E_{ид} = NC_v T$) находим

$$T_2 - T_1 = \frac{Na}{C_v} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right).$$

4. Для ван-дер-ваальсовского газа найти зависимость точки инверсии процесса Джоуля—Томсона от температуры.

Решение. Точка инверсии определяется равенством $(\partial T / \partial V)_P = T / V$ (см. (74,9)). После подстановки T из (76,7) оно дает уравнение, которое должно быть решено совместно с (76,7). Алгебраическое вычисление приводит к следующей зависимости точки инверсии от давления:

$$T_{инв} = \frac{2a}{9b} \left(2 \pm \sqrt{1 - \frac{3b^2}{a} P} \right)^2.$$

При каждом давлении $P < a/3b^2$ имеется две точки инверсии, между которыми производная $(\partial T / \partial P)_W$ положительна, а вне этого интервала температур отрицательна. При $P > a/3b^2$ точки инверсии отсутствуют и везде $(\partial T / \partial P)_W < 0$.

§ 77. Связь вириального коэффициента с амплитудой рассеяния

При вычислении вириальных коэффициентов в §§ 74—76 мы исходили из классической статистики, что практически всегда оправдано. Представляет, однако, методический интерес вопрос о вычислении этих коэффициентов в квантовом случае; реально такой случай может представить гелий при достаточно низких температурах. Покажем, каким образом может быть вычислен второй вириальный коэффициент с учетом квантования парного взаимодействия частиц газа (*E. Beth, G. E. Uhlenbeck, 1937*). Мы будем рассматривать одноатомный газ, атомы которого не обладают электронным моментом; имея в виду случай гелия, будем для определенности считать также, что ядра атомов не имеют спина и что атомы подчиняются статистике Бозе.

В интересующем нас приближении достаточно сохранить в формуле (35,3), определяющей потенциал Ω , лишь первые три члена суммы по N :

$$\Omega = -T \ln \left\{ 1 + \sum_n e^{(\mu - E_{1n})/T} + \sum_n e^{(2\mu - E_{2n})/T} \right\}. \quad (77,1)$$

Здесь E_{1n} обозначают уровни энергии отдельного атома, а E_{2n} — уровни энергии системы двух взаимодействующих атомов. Нашей целью является вычисление лишь тех поправочных членов в термодинамических величинах, которые связаны с непосредственным

1) Рассмотренному в конце § 74 случаю соответствует верхняя точка инверсии при $P \rightarrow 0$ ($T_{инв} = 2a/b$). Нижняя точка инверсии при малых P в газе может отсутствовать ввиду его конденсации в жидкость.

взаимодействием атомов; поправки же, связанные с квантовомеханическими обменными эффектами, имеющиеся уже в идеальном газе, определяются формулой (56,15), согласно которой обменная часть второго вириального коэффициента равна (в случае статистики Бозе)

$$B_{\text{обм}} = -\frac{1}{2} (\pi \hbar^2 / mT)^{3/2}. \quad (77,2)$$

Таким образом, наша задача сводится к вычислению суммы

$$Z^{(2)} = \sum_n \exp\left(\frac{2\mu - E_{2n}}{T}\right),$$

причем из нее должно еще быть вычтено выражение, которое получилось бы для двух невзаимодействующих атомов.

Уровни энергии E_{2n} складываются из кинетической энергии движения центра инерции обоих атомов ($p^2/4m$, где \mathbf{p} — импульс этого движения, m — масса атома) и энергии их относительного движения. Последнюю мы обозначим через ϵ ; это есть уровни энергии частицы с массой $m/2$ (приведенная масса двух атомов), движущейся в центральном поле $U_{12}(\mathbf{r})$ (U_{12} — потенциальная энергия взаимодействия атомов). Движение центра инерции всегда квазиклассично, и, производя обычным образом интегрирование по его координатам и импульсам (ср. § 42), получим

$$Z^{(2)} = V e^{2\mu/T} \left(\frac{mT}{\pi \hbar^2}\right)^{3/2} \sum e^{-\epsilon/T}.$$

Если обозначить посредством $Z_{\text{вз}}$ ту часть суммы $Z^{(2)}$, которая связана со взаимодействием частиц, то можно написать Ω в виде

$$\Omega = \Omega_{\text{ид}} - T V e^{2\mu/T} \left(\frac{mT}{\pi \hbar^2}\right)^{3/2} Z_{\text{вз}}.$$

Рассматривая второй член как малую добавку к первому и выражая его через T , V и N (с помощью формулы (45,5) для химического потенциала идеального газа), получим для свободной энергии выражение

$$F = F_{\text{ид}} - T \frac{8N^2}{V} \left(\frac{\pi \hbar^2}{mT}\right)^{3/2} Z_{\text{вз}}.$$

Дифференцируя по V , получим давление, причем интересующая нас обусловленная взаимодействием атомов часть вириального коэффициента равна

$$B_{\text{вз}}(T) = -8 \left(\frac{\pi \hbar^2}{mT}\right)^{3/2} Z_{\text{вз}}. \quad (77,3)$$

Спектр уровней энергии ϵ состоит из дискретного спектра

отрицательных значений (соответствующих финитному относительному движению атомов) и непрерывного спектра положительных значений (инфинитное движение). Первые обозначим посредством ϵ_n ; вторые же можно написать в виде p^2/m , где p —импульс относительного движения атомов, разошедшихся на большое расстояние друг от друга. Сумма

$$\sum_n e^{l \epsilon_n / T}$$

по дискретному спектру входит в $Z_{\text{вв}}$ целиком. Из интеграла же по непрерывному спектру надо отделить часть, соответствующую свободному движению невзаимодействующих частиц. Для этого применим следующий прием.

На больших расстояниях r волновая функция стационарного состояния с орбитальным моментом l и положительной энергией p^2/m имеет асимптотический вид

$$\psi = \frac{\text{const}}{r} \cdot \sin \left(\frac{p}{\hbar} r - \frac{l\pi}{2} + \delta_l \right),$$

где фазы $\delta_l = \delta_l(p)$ зависят от конкретного вида поля $U_{12}(r)$ (см. III, § 33). Положим формально, что область изменения расстояния r ограничена весьма большим, но конечным значением R . Тогда импульс p сможет принимать лишь дискретный ряд значений, определяющихся граничным условием, требующим обращения ψ в нуль при $r = R$:

$$\frac{p}{\hbar} R - \frac{l\pi}{2} + \delta_l = s\pi,$$

где s —целые числа. Но при большом R ряд этих значений очень густ, и в сумме

$$\sum_p e^{-p^2/mT}$$

можно перейти к интегрированию. Для этого при заданном l умножаем суммируемое выражение на

$$ds = \frac{1}{\pi} \left(\frac{R}{\hbar} + \frac{d\delta_l}{dp} \right) dp$$

и интегрируем по dp , после чего результат должен еще быть умножен на $2l+1$ (кратность вырождения по направлениям орбитального момента) и просуммирован по l :

$$\sum_p e^{-p^2/mT} = \frac{1}{\pi} \sum_l (2l+1) \int_0^\infty \left(\frac{R}{\hbar} + \frac{d\delta_l}{dp} \right) e^{-p^2/mT} dp.$$

Для частиц, подчиняющихся статистике Бозе и не обладающих

спином, координатные волновые функции должны быть симметричными; это значит, что допустимы лишь четные значения l , так что суммирование по l производится по всем четным числам.

При свободном движении все фазы $\delta_l = 0$. Поэтому выражение, остающееся при $\delta_l = 0$, есть та часть суммы, которая должна быть отброшена как не связанная со взаимодействием атомов. Таким образом, получаем для искомого $Z_{вз}$ следующее выражение:

$$Z_{вз} = \sum_n e^{l \varepsilon_n / T} + \frac{1}{\pi} \sum_l \int_0^\infty (2l+1) \frac{d\delta_l}{dp} e^{-p^2/mT} dp, \quad (77,4)$$

а вириальный коэффициент $B = B_{обм} + B_{вз}$ равен

$$B(T) = -\frac{1}{2} \left(\frac{\pi \hbar^2}{mT} \right)^{3/2} (1 + 16Z_{вз}). \quad (77,5)$$

Как известно фазы δ_l определяют амплитуду рассеяния частиц, движущихся в поле $U_{12}(r)$, согласно формуле¹⁾

$$f(\theta) = \frac{\hbar}{2ip} \sum_l (2l+1) (e^{2i\delta_l} - 1) P_l(\cos \theta),$$

где P_l — полиномы Лежандра, θ — угол между направлениями падения и рассеяния; суммирование в данном случае производится по всем четным значениям l . В связи с этим оказывается возможным выразить интеграл в (77,4) через амплитуду рассеяния. Именно, легко проверить непосредственной подстановкой выражения для $f(\theta)$ справедливость следующего соотношения:

$$\sum_l (2l+1) \frac{d\delta_l}{dp} = \frac{1}{2\hbar} \frac{d}{dp} \{ \rho [f(0) + f^*(0)] \} + \frac{i}{4\pi \hbar^2} \int p^2 \left(f \frac{\partial f^*}{\partial p} - f^* \frac{\partial f}{\partial p} \right) do.$$

Стоящая же слева сумма как раз входит в подынтегральное выражение в (77,4), и в результате его подстановки (и интегрирования по частям в одном из членов) получим

$$Z_{вз} = \sum_n e^{l \varepsilon_n / T} + \frac{1}{\pi \hbar m T} \int_0^\infty p^2 e^{-p^2/mT} [f(0) + f^*(0)] dp + \\ + \frac{i}{(2\pi \hbar)^2} \int \int p^2 e^{-p^2/mT} \left(f \frac{\partial f^*}{\partial p} - f^* \frac{\partial f}{\partial p} \right) dp do. \quad (77,6)$$

Если в поле $U_{12}(r)$ имеются дискретные уровни, то при достаточно низких температурах температурная зависимость $B(T)$ будет в основном определяться экспоненциально возрастающей

¹⁾ См. III, § 123. Сечение рассеяния в элемент телесного угла do есть $|f(\theta)|^2 do$.

с уменьшением T суммой по дискретным уровням. Дискретные уровни, однако, могут и отсутствовать вовсе; тогда вириальный коэффициент будет зависеть от температуры по степенному закону (если учесть, что при $\rho \rightarrow 0$ амплитуда рассеяния стремится к постоянному пределу, то легко найти, что при достаточно низких температурах B будет определяться в основном членом $B_{обм}$).

Отметим, что в случае слабого взаимодействия, когда столкновения частиц могут быть описаны борновским приближением, амплитуда рассеяния мала, и третий член в (77,6), квадратичный по этой амплитуде, может быть опущен. При слабом взаимодействии отсутствуют связанные состояния, а потому отсутствует и первый член в (77,6). Используя известное выражение для амплитуды рассеяния $f(0)$ в борновском приближении, пропорциональное интегралу $\int U_{12} r^2 dr$, легко убедиться в том, что выражение для F в точности совпадает с формулой (32,3) (без квадратичного члена), как и должно было быть в этом случае.

Задача

В квазиклассическом случае определить квантовую поправку (порядка \hbar^2) в вириальном коэффициенте $B(T)$ одноатомного газа.

Решение. Поправка к классической свободной энергии дается формулой (33,15). Учитывая, что в данном случае осуществляется лишь парное взаимодействие атомов и что U_{12} — функция только расстояния между атомами, найдем

$$B_{кв} = \frac{\pi \hbar^2}{6mT^3} \int_0^\infty \left(\frac{dU_{12}}{dr} \right)^2 e^{-U_{12}/T} r^2 dr.$$

Это выражение представляет собой поправку к основному, классическому значению, даваемому формулой (74,5). Отметим, что $B_{кв} > 0$.

§ 78. Термодинамические величины классической плазмы

Изложенный в § 75 метод вычисления термодинамических величин неидеального газа заведомо непригоден для газа, состоящего из заряженных частиц, взаимодействующих по закону Кулона, так как в этом случае входящие в формулы интегралы расходятся. Поэтому такой газ требует особого рассмотрения.

Рассмотрим полностью ионизованный газ (*плазма*). Заряды его частиц будем обозначать посредством $z_a e$, где индекс a отличает различные сорта ионов (e — элементарный заряд, z_a — положительные и отрицательные целые числа). Пусть далее n_{a0} есть число ионов a -го сорта в единице объема газа. Газ в целом, разумеется, электрически нейтрален, т. е.

$$\sum_a z_a n_{a0} = 0. \quad (78,1)$$