

Глава VI

КВАНТОВАЯ СТАТИСТИКА ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

§ 21. РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕРМИ И БОЗЕ

21.1. Учет тождественности частиц в статистической физике

В данном курсе изложение основ статистической теории велось с учетом квантовых свойств частиц. Например, дискретность уровней энергии отражена в формуле канонического распределения (7.16). Другие стороны квантового описания скрыты в общем понятии числа состояний системы. В частности, для расчета этой величины необходимо учитывать тождественность частиц.

Согласно принципам квантовой механики частицы одного сорта (элементарные частицы, атомы, молекулы) не просто одинаковы по своим свойствам, они совершенно не отличимы друг от друга. Как следствие, два состояния системы, различающиеся только перестановкой частиц по допустимым для них (одночастичным) состояниям, тоже оказываются не отличимыми одно от другого. Их необходимо принимать за одно состояние системы в целом. Принципиально неверно было бы утверждать, что в системе тождественных частиц частица A имеет набор квантовых чисел α , а частица B — набор β . Можно говорить лишь о таком состоянии системы, в котором одна из общего числа частиц имеет состояние α , а другая β , без всякой конкретизации, к какой из частиц квантовые числа α и β относятся.

В классической механике, несмотря на одинаковость частиц, имеется принципиальная возможность различения их по траектории движения. Поэтому в классической статистике было бы непоследовательно учитывать тождественность частиц. Но в том-то и дело, что классическая физика не существует самостоятельно, а является предельным случаем квантовой. В квантовой статистике тождественность частиц всегда предполагается и нет никаких затруднений для того, чтобы учесть ее во всех полученных ранее соотношениях. Именно в силу полной неразличимости частиц в квазиклассическую формулу (7.22) введен множитель $\frac{1}{N!}$.

Квантовые частицы делятся, как известно, на фермионы — частицы с полуцелым спином — и бозоны — частицы с нулевым или целым спином. Помимо силового взаимодействия в системах, состоящих из одинаковых частиц, имеет место своеобразное взаимное влияние их друг на друга, связанное с тождественностью. Это так называемые обменные эффекты. В частности, принцип Паули запрещает

двум фермионам одного и того же сорта находиться в одном и том же квантовом состоянии. Наличие обменных взаимодействий не позволяет также применять каноническое распределение к отдельным бозонам, как это делалось с частицами в классической статистике. В системе одинаковых бозонов наименьшей квазинезависимой подсистемой может быть совокупность всех частиц, находящихся в одном и том же квантовом состоянии.

21.2. Распределение Ферми

Равновесное состояние идеального газа будет полностью заданным, если для каждого одночастичного состояния α указать число частиц n_α , в нем находящихся. Разумеется, речь идет о среднем значении \bar{n}_α , так как в условиях беспорядочного взаимодействия N атомов газа значения n_α все время изменяются.

Для вычисления \bar{n}_α удобно использовать большое каноническое распределение Гиббса, применив его к подсистеме, состоящей из всех атомов газа, находящихся в квантовом состоянии α . Остальная масса газа образует термостат. Вероятность того, что данная подсистема имеет n частиц и энергию ϵ , равна

$$W(\epsilon, n) = \frac{\Omega(\epsilon, n) e^{\frac{\mu n - \epsilon}{kT}}}{\sum_{\epsilon} \sum_n \Omega(\epsilon, n) e^{\frac{\mu n - \epsilon}{kT}}}.$$

Так как все частицы в состоянии α имеют одну и ту же энергию ϵ_α , энергия данной подсистемы определяется числом частиц n .

$$\epsilon = n\epsilon_\alpha. \quad (21.1)$$

Кроме того, безразлично, какие именно n частиц из N возможных входят в исследуемую подсистему. Каждому набору из n атомов в силу тождественности частиц соответствует одно и только одно состояние подсистемы. Поэтому $\Omega(\epsilon, n) = \Omega(n) = 1$. Отсюда следует:

$$W(\epsilon, n) = W(n) = \frac{e^{\frac{\mu - \epsilon_\alpha}{kT} n}}{\sum_n e^{\frac{\mu - \epsilon_\alpha}{kT} n}}. \quad (21.2)$$

Для расчета \bar{n}_α воспользуемся формулой (15.7). Согласно (21.2) большая статистическая сумма имеет вид

$$\Phi = \sum_n e^{\frac{\mu - \epsilon_\alpha}{kT} n}.$$

Поэтому

$$\bar{n}_\alpha = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_n e^{\frac{\mu - \epsilon_\alpha}{kT} n} \quad (21.3)$$

или

$$\bar{n}_\alpha = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_n x^n; \quad x = e^{\frac{\mu - \epsilon_\alpha}{kT}}. \quad (21.4)$$

Для вычисления суммы в формуле (21.4) требуется знать пределы изменения числа частиц в подсистеме. Наименьшее значение n есть нуль. Наибольшее значение зависит от того, из каких частиц (фермионов или бозонов) состоит газ.

Если частицы, составляющие идеальный газ, являются фермионами, то в каждом квантовом состоянии может быть не более одной частицы. Поэтому

$$\bar{n}_\alpha = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_{n=0}^1 x^n = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \epsilon_\alpha}{kT}} \right)$$

и

$$\bar{n}_\alpha = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_\alpha - \mu}{kT}} + 1}. \quad (21.5)$$

Полученная формула называется распределением Ферми.

21.3. Распределение Бозе

Для бозонов число частиц в любом состоянии неограниченно: $n_{\max} = N$. Если $N \gg 1$, то можно положить при расчете $n_{\max} = \infty$. (Сумма $\sum_{n=0}^{\infty} x^n$ сходится только в том случае, если $x < 1$. Поскольку $\epsilon_\alpha > 0$, для этого необходимо, чтобы $\mu \leq 0$. Далее мы увидим, что это условие всегда выполняется. Вклад членов с очень большими n оказывается пренебрежимо малым.) Тогда ряд в (21.4) обращается в бесконечную геометрическую прогрессию с начальным членом 1 и знаменателем x :

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} = \frac{1}{1 - e^{\frac{\mu - \epsilon_\alpha}{kT}}}.$$

Отсюда

$$\bar{n}_\alpha = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_\alpha - \mu}{kT}} - 1}. \quad (21.6)$$

Полученная формула называется распределением Бозе.

Часто вместо \bar{n}_α используют число частиц $n(\epsilon_\alpha)$, имеющих заданное значение энергии ϵ_α . Для определения $n(\epsilon_\alpha)$ достаточно \bar{n}_α умножить на число квантовых состояний $\zeta(\epsilon_\alpha)$, соответствующих энергии ϵ_α (кратность вырождения или статистический вес энергетического уровня ϵ_α), потому что для всех $\zeta(\epsilon_\alpha)$ состояний \bar{n}_α одно и то же.

$$n(\epsilon_\alpha) = \bar{n}_\alpha \zeta(\epsilon_\alpha).$$

В практических расчетах обычно используется не само число $n(\epsilon_\alpha)$, а $dn(\epsilon)$ — число частиц с энергиями от ϵ до $\epsilon + d\epsilon$. Если интервал $d\epsilon$ достаточно мал, то

$$dn(\epsilon) = \frac{d\zeta(\epsilon)}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} \pm 1}, \quad (21.7)$$

где знак «+» относится к распределению Ферми, а знак «—» — к распределению Бозе. Здесь $d\zeta(\epsilon)$ — число квантовых состояний одной частицы в интервале энергий $(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$. При этом предполагается, что уровни энергии расположены настолько тесно, что энергия — почти непрерывная величина.

В связи с резкими различиями в свойствах газов, состоящих из фермионов и бозонов, иногда говорят, что они подчиняются двум разным квантовым статистикам. Бозоны — статистике Бозе — Эйнштейна, а фермионы — статистике Ферми — Дирака. Указанные статистики отличаются законом распределения частиц по квантовым состояниям [см. (21.5) и (21.6)].

21.4*. Вывод распределений Ферми и Бозе из условия максимума энтропии

В дополнение к пп. 2 и 3 настоящего параграфа рассмотрим еще один способ вывода распределений Ферми и Бозе. Допустим, что какая-то масса одноатомного идеального газа находится в сосуде, объем которого постоянен, и что внешние поля отсутствуют. Обозначим через n_i число частиц в i -м квантовом состоянии. Квантовые состояния разобьем на группы по значению энергии. Энергия всех частиц в α -й группе равна ϵ_α , в эту группу входят g_α состояний и N_α частиц.

Пусть значения чисел N_α заданы. Подсчитаем, каким числом способов можно осуществить данное распределение частиц по энергиям. Произведем расчет сначала для бозонов, а потом для фермионов.

Частицы тождественны, поэтому безразлично, какие из них попадут в то или иное состояние. Число частиц в любом состоянии ничем не ограничено.

Рассмотрим сначала отдельно α -ю группу. При фиксированном значении N_α можно многими способами распределить частицы по g_α состояниям. Каждое распределение отвечает определенному микро-

состоянию выделенной подсистемы. Расчет числа состояний математически эквивалентен решению следующей задачи: «Сколько можно разложить N_α шаров по g_α ящикам, считая все шары одинаковыми и неотличимыми друг от друга?» Ответ задачи такой:

$$\Omega_\alpha = \frac{(N_\alpha + g_\alpha - 1)!}{N_\alpha! (g_\alpha - 1)!}$$

(см. «Приложение»).

Каждая энергетическая группа представляет собой квазинезависимую подсистему, которая может находиться в Ω_α различных микросостояниях (при определенном значении N_α). Полное число микросостояний газовой системы при заданных для всех групп числах N_α равно произведению значений Ω_α .

$$\Omega = \prod_\alpha \Omega_\alpha = \prod_\alpha \frac{(N_\alpha + g_\alpha - 1)!}{N_\alpha! (g_\alpha - 1)!} \quad (21.1^*)$$

Иной ответ для этой величины получается в случае системы, состоящей из фермионов. В силу принципа Паули в каждом квантовом состоянии может быть не более одной частицы. Это следует учесть при нахождении Ω_α . Ставится задача определения числа способов, которыми можно разложить N_α одинаковых шаров по g_α ящикам так, чтобы ни в одном ящике не было более одного шара. При этом предполагается, что всегда $g_\alpha \geq N_\alpha$. Ответ этой задачи такой

$$\Omega_\alpha = \frac{g_\alpha!}{N_\alpha! (g_\alpha - N_\alpha)!}$$

(см. «Приложение»). Поэтому полное число микросостояний для фермионного газа в целом при определенном распределении частиц по энергиям равно

$$\Omega = \prod_\alpha \Omega_\alpha = \prod_\alpha \frac{g_\alpha!}{N_\alpha! (g_\alpha - N_\alpha)!} \quad (21.2^*)$$

Теперь выведем распределение Бозе. Для этого найдем с помощью формулы Больцмана (6.10) энтропию бозонного газа. Статистический вес состояния с некоторым распределением частиц по энергиям выражается формулой (21.1*). Тогда энтропия равна

$$S = k \ln \Omega = k \sum_\alpha \{ \ln (g_\alpha + N_\alpha - 1)! - \ln N_\alpha! - \ln (g_\alpha - 1)! \}.$$

Допустим, что все $N_\alpha \gg 1$ и все $g_\alpha \gg 1$. Тогда можно воспользоваться приближенной формулой (П. 10) и упростить выражение для энтропии. Получаем:

$$S = k \sum_\alpha \{ (N_\alpha + g_\alpha) \ln (N_\alpha + g_\alpha) - N_\alpha \ln N_\alpha - g_\alpha \ln g_\alpha \}. \quad (21.3^*)$$

Нашей целью является нахождение распределения частиц по энергиям в равновесном состоянии системы. В этом состоянии энтропия максимальна. Будем искать максимум функции $S(N_1, N_2, \dots)$

при двух дополнительных условиях, вытекающих из законов сохранения энергии системы и числа частиц:

$$\sum_{\alpha} N_{\alpha} = N; \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} N_{\alpha} = E. \quad (21.4^*)$$

Условием экстремума является равенство $\delta S = 0$. Продифференцируем (21.3*) по N_{α} и результат приравняем нулю:

$$\sum_{\alpha} \{ \ln(N_{\alpha} + g_{\alpha}) - \ln N_{\alpha} \} \delta N_{\alpha} = 0, \quad (21.5^*)$$

причем

$$\sum_{\alpha} \delta N_{\alpha} = 0; \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} \delta N_{\alpha} = 0. \quad (21.6^*)$$

Если бы все приращения δN_{α} были независимыми, то значения N_{α} можно было бы найти, приравняв нулю коэффициенты при δN_{α} в соотношении (21.5*). Однако нужно учесть ограничения, накладываемые на изменения δN_{α} равенствами (21.6*). Для этого первое из них умножим на произвольную постоянную γ , а второе — на β и сложим с равенством (21.5*). Получаем:

$$\sum_{\alpha} \left\{ \ln \frac{N_{\alpha} + g_{\alpha}}{N_{\alpha}} + \gamma + \beta \varepsilon_{\alpha} \right\} \delta N_{\alpha} = 0, \quad (21.7^*)$$

где все δN_{α} можно считать независимыми. Приравняв нулю коэффициенты при δN_{α} в (21.7*), находим:

$$N_{\alpha} = \frac{g_{\alpha}}{e^{-\gamma - \beta \varepsilon_{\alpha}} - 1}. \quad (21.8^*)$$

Среднее число частиц, приходящееся на одно квантовое состояние, равно

$$\bar{n}_{\alpha} = \frac{N_{\alpha}}{g_{\alpha}} = \frac{1}{e^{-\gamma - \beta \varepsilon_{\alpha}} - 1}. \quad (21.9^*)$$

Это и есть распределение Бозе.

Аналогично выводится распределение Ферми. Запишем выражение для энтропии фермионного газа. Согласно формулам (6.10) и (21.2*)

$$S = k \sum_{\alpha} \{ \ln g_{\alpha}! - \ln N_{\alpha}! - \ln (g_{\alpha} - N_{\alpha})! \}.$$

Если выполняются неравенства $g_{\alpha} \gg 1$, $N_{\alpha} \gg 1$ и $g_{\alpha} \gg N_{\alpha}$, то с достаточной точностью

$$S = k \sum_{\alpha} \{ g_{\alpha} \ln g_{\alpha} - N_{\alpha} \ln N_{\alpha} - (g_{\alpha} - N_{\alpha}) \ln (g_{\alpha} - N_{\alpha}) \}. \quad (21.10^*)$$

Как и в других случаях, сумма берется по всем допустимым значениям энергии частицы.

Для нахождения равновесных значений N_{α} дифференцируем (21.10*) по N_{α} и приравняем результат нулю.

$$\sum_{\alpha} \{\ln (g_{\alpha} - N_{\alpha}) - \ln N_{\alpha}\} \delta N_{\alpha} = 0. \quad (21.11^*)$$

Чтобы учесть условия (21.4*) и следующие из них требования (21.6*), умножим равенства (21.6*) на произвольные постоянные γ и β и сложим с (21.11*).

$$\sum_{\alpha} \{\ln (g_{\alpha} - N_{\alpha}) - \ln N_{\alpha} + \gamma + \beta \varepsilon_{\alpha}\} \delta N_{\alpha} = 0.$$

Отсюда следуют значения чисел N_{α} , при которых достигается максимум энтропии фермионного газа:

$$N_{\alpha} = \frac{g_{\alpha}}{e^{-\gamma - \beta \varepsilon_{\alpha}} + 1}. \quad (21.12^*)$$

В этом случае среднее число частиц, приходящихся на одно квантовое состояние, таково:

$$\bar{n}_{\alpha} = \frac{1}{e^{-\gamma - \beta \varepsilon_{\alpha}} + 1}. \quad (21.13^*)$$

Мы получили распределение Ферми.

Остается установить физический смысл постоянных γ и β в распределениях (21.9*) и (21.13*). Их числовые значения определяются из условий нормировки (21.4*):

$$\sum_{\alpha} \frac{g_{\alpha}}{e^{-\gamma - \beta \varepsilon_{\alpha}} \pm 1} = N; \quad \sum_{\alpha} \frac{\varepsilon_{\alpha} g_{\alpha}}{e^{-\gamma - \beta \varepsilon_{\alpha}} \pm 1} = E, \quad (21.14^*)$$

где знак «+» относится к газу фермионов, а «-» — к бозонному газу¹.

Запишем выражение для энтропии Бозе — газа в состоянии равновесия. Для этого подставим значения N_{α} из (21.8*) в (21.3*).

$$S = k \sum_{\alpha} \left\{ \frac{g_{\alpha} x_{\alpha}}{x_{\alpha} - 1} \ln \frac{g_{\alpha} x_{\alpha}}{x_{\alpha} - 1} - \frac{g_{\alpha}}{x_{\alpha} - 1} \ln \frac{g_{\alpha}}{x_{\alpha} - 1} - g_{\alpha} \ln g_{\alpha} \right\};$$

$$x_{\alpha} = e^{-\gamma - \beta \varepsilon_{\alpha}}.$$

После простых преобразований формула для энтропии приводится к виду

$$S = k \sum_{\alpha} \left\{ - \frac{(\gamma + \beta \varepsilon_{\alpha}) g_{\alpha}}{x_{\alpha} - 1} - g_{\alpha} \ln \left(1 - \frac{1}{x_{\alpha}} \right) \right\}.$$

Учитывая равенства (21.14*), получаем:

$$S = -k\gamma N - k\beta E - k \sum_{\alpha} g_{\alpha} \ln (1 - e^{\gamma + \beta \varepsilon_{\alpha}}).$$

¹ Далее используется метод, взятый из кн.: Р у м е р Ю. Б., Р ы в к и н М. Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. — М.: 1972.

Аналогично для газа Ферми, воспользовавшись соотношениями (21.10*) и (21.12*), имеем:

$$\begin{aligned}
 S &= k \sum_{\alpha} \left\{ g_{\alpha} \ln g_{\alpha} - \frac{g_{\alpha}}{x_{\alpha} + 1} \ln \frac{g_{\alpha}}{x_{\alpha} + 1} - \frac{g_{\alpha} x_{\alpha}}{x_{\alpha} + 1} \ln \frac{g_{\alpha} x_{\alpha}}{x_{\alpha} + 1} \right\} = \\
 &= k \sum_{\alpha} \left\{ -\frac{(\gamma + \beta \epsilon_{\alpha}) g_{\alpha}}{x_{\alpha} + 1} + g_{\alpha} \ln \left(1 + \frac{1}{x_{\alpha}} \right) \right\} = \\
 &= -k\gamma N - k\beta E + k \sum_{\alpha} g_{\alpha} \ln (1 + e^{\gamma + \beta \epsilon_{\alpha}}).
 \end{aligned}$$

Обе формулы для энтропии квантовых идеальных газов запишем в виде одного соотношения:

$$S = -k\gamma N - k\beta E \pm \sum_{\alpha} g_{\alpha} \ln (1 \pm e^{\gamma + \beta \epsilon_{\alpha}}), \quad (21.15^*)$$

где знак «+» соответствует фермионам, а «-» — бозонам.

Теперь вычислим производные от энтропии $\left(\frac{\partial S}{\partial \gamma}\right)_{\beta, V}$ и $\left(\frac{\partial S}{\partial \beta}\right)_{\gamma, V}$. Как показывают индексы, при дифференцировании независимыми переменными, описывающими состояние газа, считаются β , γ и V . Последний параметр не представлен в формуле (21.15*) явно, но от него зависят уровни энергии ϵ_{α} и кратность их вырождения g_{α} . Постоянство объема означает неизменность этих величин. В результате вычисления имеем:

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial S}{\partial \gamma}\right)_{\beta, V} &= -kN - k\gamma \left(\frac{\partial N}{\partial \gamma}\right)_{\beta, V} - k\beta \left(\frac{\partial E}{\partial \gamma}\right)_{\beta, V} \pm \\
 &\pm k \sum_{\alpha} \frac{g_{\alpha} (\pm e^{\gamma + \beta \epsilon_{\alpha}})}{1 \pm e^{\gamma + \beta \epsilon_{\alpha}}}
 \end{aligned} \quad (21.16^*)$$

или

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \gamma}\right)_{\beta, V} = -k\gamma \left(\frac{\partial N}{\partial \gamma}\right)_{\beta, V} - k\beta \left(\frac{\partial E}{\partial \gamma}\right)_{\beta, V}, \quad (21.17^*)$$

так как последнее слагаемое в (21.16*) равно kN .

Точно так же имеем:

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial S}{\partial \beta}\right)_{\gamma, V} &= -k\gamma \left(\frac{\partial N}{\partial \beta}\right)_{\gamma, V} - kE - k\beta \left(\frac{\partial E}{\partial \beta}\right)_{\gamma, V} \pm \\
 &\pm \sum_{\alpha} \frac{g_{\alpha} (\pm \epsilon_{\alpha} e^{\gamma + \beta \epsilon_{\alpha}})}{1 \pm e^{\gamma + \beta \epsilon_{\alpha}}}
 \end{aligned} \quad (21.18^*)$$

или

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \beta}\right)_{\gamma, V} = -k\gamma \left(\frac{\partial N}{\partial \beta}\right)_{\gamma, V} - k\beta \left(\frac{\partial E}{\partial \beta}\right)_{\gamma, V}, \quad (21.19^*)$$

так как последнее слагаемое в (21.18*) равно kE .

Умножая (21.17*) на $d\gamma$, а (21.19*) на $d\beta$ и складывая полученные выражения, находим, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \gamma}\right)_{\beta, V} d\gamma + \left(\frac{\partial S}{\partial \beta}\right)_{\gamma, V} d\beta = -\gamma k \left[\left(\frac{\partial N}{\partial \gamma}\right)_{\beta, V} d\gamma + \left(\frac{\partial N}{\partial \beta}\right)_{\gamma, V} d\beta \right] - \\ - \beta k \left[\left(\frac{\partial E}{\partial \gamma}\right)_{\beta, V} d\gamma + \left(\frac{\partial E}{\partial \beta}\right)_{\gamma, V} d\beta \right]$$

или

$$dS_{(V)} = -k\gamma dN_{(V)} - k\beta dE_{(V)}. \quad (21.20^*)$$

Сравним найденное соотношение (21.20*) с основным термодинамическим равенством (13.3). Применим его к изохорическому процессу. При этом следует отождествить энергию E с внутренней энергией системы U .

$$dS_{(V)} = -\frac{\mu}{T} dN_{(V)} + \frac{1}{T} dU_{(V)}.$$

Сравнение показывает, что

$$\gamma = \frac{\mu}{kT}; \quad \beta = -\frac{1}{kT}.$$

Окончательно распределения Ферми и Бозе примут вид

$$\bar{n}_{\alpha} = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_{\alpha} - \mu}{kT}} \pm 1}, \quad (21.21^*)$$

где опять-таки знак «+» относится к фермионам, а «-» — к бозонам.

В связи с резким различием в свойствах фермионного и бозонного газов иногда говорят, что они подчиняются двум разным квантовым статистикам. Бозоны — статистике Бозе — Эйнштейна, а фермионы — статистике Ферми — Дирака. Указанные статистики отличаются законом распределения частиц по квантовым состояниям. Этот закон выражается формулой (21.21*) с тем или иным знаком перед единицей в знаменателе.

В практических расчетах часто используется величина $dn(\epsilon)$ — число частиц с энергиями от ϵ до $\epsilon + d\epsilon$. Если интервал $d\epsilon$ достаточно мал, то

$$dn(\epsilon) = \frac{d\zeta(\epsilon)}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} \pm 1}, \quad (21.22^*)$$

где $d\zeta(\epsilon)$ — число квантовых состояний одной частицы в интервале энергий $(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$. Знак «+» относится к фермионному газу, знак «-» — к бозонному газу. При использовании формулы (21.22*) предполагается, что уровни энергии расположены настолько близко друг к другу, что энергия — почти непрерывная величина.

21.5. Распределение Больцмана и критерий вырождения газа

Если выполняется неравенство $e^{-\frac{\mu}{kT}} \gg 1$,

то

$$\bar{n}_\alpha \approx e^{\frac{\mu - \epsilon_\alpha}{kT}}. \quad (21.8)$$

Это соотношение называется распределением Больцмана. С помощью формулы (21.7) запишем его в другом виде

$$dn(\epsilon) = e^{\frac{\mu - \epsilon}{kT}} d\zeta(\epsilon). \quad (21.9)$$

Распределение (21.8) является квантовым аналогом классического распределения Максвелла — Больцмана (17.1) и, по сути дела, совпадает с ним. (Переход от (21.9) к (17.1) выполнен в решении задачи 6.2.)

Для выяснения критерия применимости формулы (21.8) вычислим химический потенциал μ . Его можно найти из условия нормировки

$$N = \int_0^\infty dn(\epsilon).$$

После подстановки получаем выражение

$$N = e^{\frac{\mu}{kT}} \int_0^\infty e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\zeta(\epsilon).$$

Отсюда

$$\mu = -kT \ln \frac{1}{N} \int_0^\infty e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\zeta(\epsilon).$$

Для вычисления интеграла обратимся к формуле (4.12) для $d\zeta(\epsilon)$.

$$\int_0^\infty e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\zeta(\epsilon) = \frac{\xi m^{3/2} V}{\pi^2 \hbar^2 \sqrt{2}} \int_0^\infty e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \sqrt{\epsilon} d\epsilon.$$

Используя (П. 9), находим:

$$\int_0^\infty e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\zeta(\epsilon) = \xi V \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}.$$

Отсюда следует равенство

$$e^{-\frac{\mu}{kT}} = \frac{\xi V}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (21.10)$$

Если

$$\frac{\xi V}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \gg 1, \quad (21.11)$$

то законно применение распределения Максвелла — Больцмана. Напротив, при

$$\frac{\xi V}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \approx 1$$

будут заметны отступления от законов классического идеального газа (например, не выполняется уравнение Менделеева — Клапейрона). Такое изменение свойств газа вследствие квантовых особенностей поведения частиц называется вырождением. При

$$\frac{\xi V}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \ll 1$$

вырождение становится сильным, что означает полную неприменимость классической статистики. Такая ситуация может иметь место по следующим причинам: а) большая плотность газа ($\frac{N}{V}$ велико), б) малая масса частиц, в) низкая температура, г) любое сочетание указанных выше факторов. Оценки показывают, например, что водород остается практически невырожденным вплоть до температуры конденсации (20—30 К), в то время как электронный газ в металлах вырождается при температурах ниже 20 000 — 30 000 К.

Выясним теперь физический смысл критерия (21.11). Если он выполняется, то все числа $\bar{n}_\alpha \ll 1$, как это следует из формулы (21.8). Отсюда видно, что полное число квантовых состояний, допустимых для каждой частицы, значительно больше числа частиц (\bar{n}_α равно по порядку величины N , деленному на число одночастичных состояний). Большинство состояний оказывается незанятыми. Если в подавляющем большинстве состояний частиц нет или имеется только одна частица, то различие между идеальными Ферми-газом и Бозе-газом исчезает.

Высокие температуры означают достаточно большие средние энергии частиц. Если при этом частицы имеют большие массы, объем, занимаемый газом, достаточно велик и мала плотность, то создаются условия, при которых движение частиц оказывается близким к классическому. При этом распределение (21.8) фактически совпадает с распределением Максвелла классической статистической физики. (Заметим также, что если все частицы находятся в различных квантовых состояниях, то для учета тождественности частиц достаточно ввести в статистическую сумму (7.22) для идеального газа множитель $1/N!$.)

§ 22*. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ И УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ КВАНТОВЫХ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

22.1*. Энергия и химический потенциал

Для квантовых идеальных газов две термодинамические функции — энергия системы U и химический потенциал μ — находятся непо-