

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 ( $\bar{n}_\alpha$  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  $\mu$  — находятся непо-

средственно из распределений Ферми или Бозе. Для этого используются условия нормировки:

$$N = \sum_{\alpha} \bar{n}_{\alpha} = \sum_{\varepsilon_{\alpha}} n(\varepsilon_{\alpha}); \quad U = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} \bar{n}_{\alpha} = \sum_{\varepsilon_{\alpha}} \varepsilon_{\alpha} n(\varepsilon_{\alpha}),$$

где суммы берутся либо по всем допустимым квантовым состояниям  $\alpha$ , либо по всем возможным для одной частицы энергиям  $\varepsilon_{\alpha}$ .

Как правило, уровни энергии можно считать квазинепрерывными. Применяя формулу (21.7), получим:

$$N = \int dn(\varepsilon) = \int_0^{\infty} \frac{a \zeta(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} \pm 1}$$

и

$$U = \int \varepsilon dn(\varepsilon) = \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon d\zeta(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} \pm 1}.$$

(Напомним, что знак «+» относится к газу фермионов, а «-» — к газу бозонов.) Без ущерба для точности расчета энергия частицы считается изменяющейся в пределах от 0 до  $\infty$ . Для одноатомного газа  $d\xi(\varepsilon)$  вычисляется по формуле (4.12). Тогда

$$N = aV \int_0^{\infty} \frac{V_s^{-1} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} \pm 1}, \quad (22.1)$$

$$U = aV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} \pm 1}, \quad (22.2)$$

где

$$a = \frac{\xi m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3 \sqrt{2}}. \quad (22.3)$$

Соотношение (22.1) неявно задает  $\mu$  как функцию  $V$ ,  $T$  и  $N$ . В свою очередь формула (22.2) определяет энергию системы как функцию от  $V$ ,  $T$  и  $\mu$ . Переход к другим термодинамическим потенциалам затруднен тем обстоятельством, что интегралы (22.1) и (22.2) не берутся в конечных аналитических выражениях. Эта особенность была бы менее существенна, если бы имелась термодинамическая функция, характеристическая в переменных  $V$ ,  $T$  и  $\mu$ . Но такой функцией как раз является большой термодинамический потенциал Гиббса (13.14). Рассмотрим, как вычисляется эта величина.

## 22.2\*. Большой термодинамический потенциал

Согласно (13.18)

$$N = - \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial \mu} \right)_{T, V}.$$

Отсюда

$$\Upsilon = - \int_{-\infty}^{\mu} N(V, T, \mu) d\mu. \quad (22.4)$$

Нижний предел выбран в соответствии с тем, что при  $\mu = -\infty$   $N = 0$  и  $U = 0$ . (Это видно из выражений (22.1) и (22.2).) Если в системе частицы отсутствуют, то в согласии с определением (13.15)  $\Upsilon = 0$ .

Подставим в формулу (22.4) значение  $N$ , взятое из (22.1):

$$\Upsilon = - aV \int_{-\infty}^{\mu} d\mu \int_0^{\infty} \frac{V \varepsilon^{-} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} \pm 1}.$$

Изменим порядок интегрирования по переменным  $\mu$  и  $\varepsilon$ :

$$\Upsilon = - aV \int_0^{\infty} V \varepsilon^{-} d\varepsilon \int_{-\infty}^{\mu} \frac{d\mu}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} \pm 1}.$$

Замечая, что

$$\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} \pm 1} = \pm kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left( 1 \pm e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}} \right),$$

имеем:

$$\int_{-\infty}^{\mu} \frac{d\mu}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} \pm 1} = \pm kT \ln \left( 1 \pm e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}} \right).$$

Тогда

$$\Upsilon = \mp aV kT \int_0^{\infty} \ln \left( 1 \pm e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}} \right) V \varepsilon^{-} d\varepsilon.$$

Это выражение можно значительно упростить, если один раз проинтегрировать по частям:

$$\Upsilon = aV kT \left\{ \left[ \mp \frac{2}{3} \varepsilon^{3/2} \ln \left( 1 \pm e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}} \right) \right]_0^{\infty} - \frac{2}{3kT} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} \pm 1} \right\}.$$

Первое слагаемое в фигурных скобках равно нулю. Окончательное выражение для большого термодинамического потенциала имеет вид

$$\Upsilon = - \frac{2}{3} aV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} \pm 1}. \quad (22.5)$$

### 22.3\*. Уравнение состояния

Располагая формулой (22.5) для функции  $\Upsilon(V, T, \mu)$ , несложно найти термическое уравнение состояния квантовых идеальных газов. Используя соотношение (13.14), получаем:

$$P = \frac{2}{3} a \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} \pm 1}. \quad (22.6)$$

Сравнение формул (22.6) и (22.2) приводит к искомому результату:

$$PV = \frac{2}{3} U. \quad (22.7)$$

Полученное уравнение состояния по виду совпадает с аналогичным уравнением для классического идеального газа (19.7). Однако имеется и существенное различие: простой зависимости энергии от температуры для квантовых газов нет.

С помощью соотношения (13.18) через большой термодинамический потенциал можно найти также энтропию. Тем самым открывается путь для вычисления всех других термодинамических функций. Примеры использования найденных выражений в практических целях будут даны в следующих параграфах.

## § 23. ПОВЕДЕНИЕ ВЫРОЖДЕННЫХ ГАЗОВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ, БЛИЗКИХ К АБСОЛЮТНОМУ НУЛЮ

### 23.1. Идеальный Бозе-газ при низких температурах

Рассмотрим поведение квантовых идеальных газов при сильном вырождении, которое всегда имеет место при достаточно низких температурах. Удобно исследовать оба газа отдельно.

Для изучения идеального Бозе-газа воспользуемся зависимостью  $\mu$  от  $T$ ,  $V$  и  $N$ , неявно заданной формулой:

$$N = aV \int_0^{\infty} \frac{V \varepsilon^{-} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} - 1}. \quad (23.1)$$

Очевидно,  $\mu \leq 0$ , иначе подынтегральная функция имела бы полюс при  $\varepsilon = \mu$  и интеграл расходился бы.

Будем уменьшать температуру, оставляя постоянными  $V$  и  $N$ . Знаменатель дроби в показателе экспоненты уменьшается. Поскольку интеграл в целом сохраняет свое значение, числитель дроби в показателе экспоненты должен тоже уменьшаться. Это означает рост химического потенциала при охлаждении газа. (Далее, в задаче 6.3 показано, что  $\frac{\partial \mu}{\partial T} < 0$ . Отсюда следует монотонное возрастание этой величины по мере убыли температуры.) При некотором значении температуры  $T = T_0$  химический потенциал достигает максимального для него значения  $\mu = 0$ .