

Если квантовые уровни молекулы вырождены, то вместо формулы (81.11), очевидно, следует писать

$$\bar{N}_i = N_0 g_i e^{-\varepsilon_i/kT}, \quad (81.13)$$

где g_i — кратность i -го уровня.

7. Найдем еще выражение для энтропии идеального газа через функцию распределения в классической статистике. С этой целью разделим фазовое пространство молекулы на ячейки с равными фазовыми объемами $\Delta\Omega$. Среднее число частиц в i -й ячейке будет $\bar{N}_i = N f(\varepsilon_i) \Delta\Omega$. Подставляя в (81.7) и принимая во внимание, что $\ln \Delta\Omega$ есть величина постоянная, получим

$$S = -kN \sum f(\varepsilon_i) \ln f(\varepsilon_i) \Delta\Omega + \text{const},$$

или, заменяя сумму интегралом, —

$$S = -kN \int f(\varepsilon) \ln f(\varepsilon) d\Omega + \text{const}. \quad (81.14)$$

8. Заметим, наконец, что формула (81.11) применима для статистического описания не только отдельных молекул, но и макроскопических систем. Возьмем большую изолированную макроскопическую систему Σ , которую можно мысленно разделить на одинаковые малые, но макроскопические подсистемы σ , слабо взаимодействующие между собой. Благодаря такому взаимодействию подсистемы могут обмениваться энергией и находиться в различных квантовых состояниях с энергиями ε_i . К подсистемам применимы все рассуждения, проведенные выше для отдельных молекул. Среднее число подсистем, находящихся в i -м квантовом состоянии, будет по-прежнему определяться формулой (81.11). Но равновесное состояние подсистемы не зависит от того, какой средой она окружена, а зависит только от температуры этой среды. Поэтому можно изменить постановку вопроса. Пусть σ — произвольная макроскопическая система, окруженная любой протяженной средой, температура которой поддерживается постоянной. Такую среду называют *термостатом*, а о σ говорят как о «системе в термостате». Формула (81.11) применима и к этому случаю. Число \bar{N}_i определяет относительную вероятность того, что система σ при термодинамическом равновесии находится в i -м квантовом состоянии. Понимаемая в таком смысле формула (81.11) называется *каноническим распределением Гиббса*. Это распределение представляет наиболее общую и удобную основу для построения статистической механики.

§ 82. Статистики Ферми — Дирака и Бозе — Эйнштейна

1. Согласно современной квантовой механике все элементарные и сложные частицы разделяются на два класса. К первому классу относятся электроны, протоны, нейтроны и все частицы с так называемым *полуцелым спином*. Эти частицы подчиняются *статистике*

Ферми — Дирака. Они называются *фермионами*. Ко второму классу относятся фотоны, π - и K -мезоны и все частицы с *целым спином*. Эти частицы называют бозонами. Никаких других возможностей квантовая механика не допускает. Статистика Больцмана, изложенная в предыдущем параграфе, является приближенным предельным случаем, в который переходят при определенных условиях статистики Ферми — Дирака и Бозе — Эйнштейна. Нам почти не придется в настоящем томе применять эти квантовые статистики. Но учитывая их важность в самых различных разделах современной физики, необходимо уже здесь, насколько это возможно, изложить их физические (точнее, статистические) основы.

2. Во всех трех статистиках допустимые микросостояния принимаются равновероятными. Но статистики отличаются друг от друга тем, как они определяют микросостояния и статистические веса макросостояний. Статистика Больцмана стоит на точке зрения *принципиальной различимости частиц*, даже когда частицы абсолютно тождественны. Если частица A находится в квантовом состоянии I , а частица B — в квантовом состоянии II , то получится новое микросостояние, когда эти частицы поменяются местами, т. е. частица A перейдет в состояние II , а частица B — в состояние I . Квантовые статистики Ферми — Дирака и Бозе — Эйнштейна, наоборот, принимают, что при такой перестановке *никаких изменений не произойдет* — получится в точности то же микросостояние. Обе эти статистики стоят на точке зрения *принципиальной неразличимости тождественных частиц*. Различие между статистиками Ферми — Дирака и Бозе — Эйнштейна состоит в следующем. *В статистике Ферми — Дирака принимается, что в каждом квантовом состоянии может находиться не более одной частицы. Статистика Бозе — Эйнштейна подобных ограничений не накладывает. Она допускает, что в каждом квантовом состоянии может находиться любое число частиц.* Столь различное поведение бозонов и фермионов обосновывается в квантовой механике. Здесь об этом говорить преждевременно.

Для пояснения рассмотрим две тождественные частицы A и B , которые требуется распределить по трем квантовым состояниям. Состояния будем изображать клетками. Все равновозможные случаи, допускаемые статистикой Больцмана, представлены на рис. 70, слева. Всех микросостояний девять, математическая вероятность каждого из них $1/9$. По статистикам Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака (рис. 70, в центре и справа), состояния 1) и 2), 3) и 4), 5) и 6) принципиально не различимы, и каждая пара таких состояний должна рассматриваться как одно состояние. Частицы «обезличены», их уже нельзя обозначать различными буквами A и B , на нашей схеме они обозначены точками. Если частицы являются бозонами, то число всех возможных микросостояний будет шесть, а вероятность каждого из них $1/6$. (Если бы вероятность определялась по Больц-

ману, то каждому из первых трех состояний следовало бы присписать математическую вероятность $\frac{2}{9}$, а каждому из последних трех $\frac{1}{9}$. Поэтому очевидно, что статистики Больцмана и Бозе — Эйнштейна, а также Ферми — Дирака принципиально различны.) Для фермионов

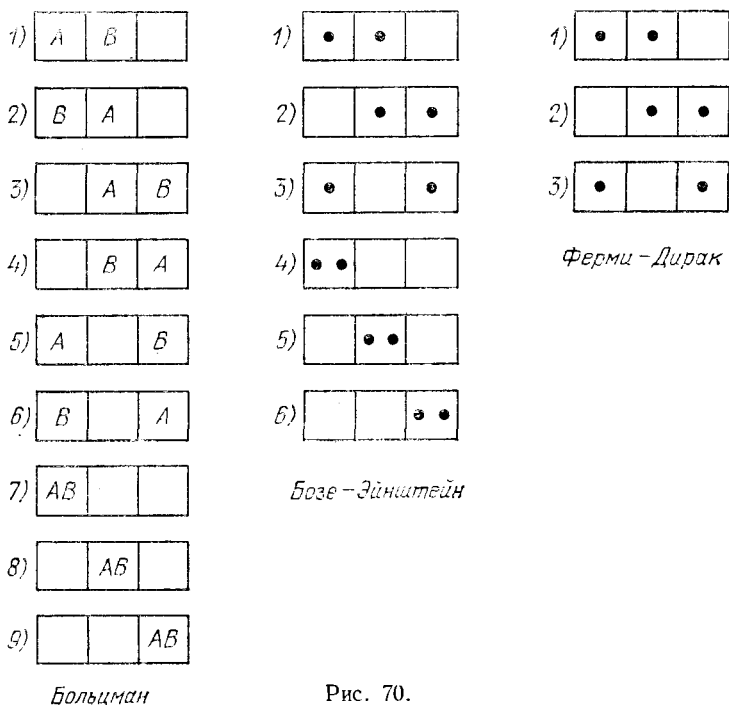


Рис. 70.

последние три распределения, представленные в среднем столбце, реализоваться не могут. Остаются только три микросостояния, изображенные справа. Вероятность каждого из них равна $\frac{1}{3}$ (по Больцману она равна $\frac{2}{9}$).

3. Прежде чем идти дальше, решим следующую задачу из комбинаторики. Имеется Z квантовых состояний. Требуется определить число способов, с помощью которых по этим состояниям можно распределить N тождественных частиц. Аналогом этой задачи может служить следующая. Имеется Z квартир, требуется определить число способов заселения их N людьми. При этом предполагается, что люди «обезличены», так что не имеет значения, какой именно человек поселится в той или иной квартире.

Решим эту задачу сначала для фермионов. В этом случае должно быть $Z \geq N$, так как при $N > Z$ фермионы разместить по квантовым состояниям нельзя, поскольку в каждом квантовом состоянии

может находиться не более одного фермиона. Изобразим все Z квантовых состояний клетками (рис. 71). В заполненной клетке поставим точку, в свободной — светлый кружок. Произведем затем всевозможные перестановки между Z элементами: N точками и $(Z - N)$ кружками. В результате получается всевозможные распределения



Рис. 71.

точек по клеткам. Число таких распределений будет $Z!$ Однако это число надо уменьшить в $N!$ раз, так как перестановки между точками не приводят к новым распределениям. Кроме того, его надо уменьшить еще в $(Z - N)!$ раз, поскольку перестановки между кружками также не приводят к новым распределениям. В результате для числа «расселений» N фермионов по Z квантовым состояниям получаем

$$\frac{Z!}{N!(Z-N)!} \quad (82.1)$$

Допустим теперь, что частицами являются бозоны. В этом случае соотношение между числами Z и N может быть каким угодно. Снова изобразим квантовые состояния Z клетками, разделенными друг от друга $Z - 1$ перегородками (рис. 72). Концы крайних клеток оставим свободными. Разместим в этих клетках совершенно произвольно все частицы — точки. Получим $Z + N - 1$ элементов: N частиц и $Z - 1$ перегородок. Произведем всевозможные перестановки между этими элементами. Получим всевозможные распределения N частиц по Z клеткам. Однако это число надо уменьшить в $N!$ раз, так как перестановки между частицами не приводят к новым распределениям. Кроме того, его надо уменьшить еще в $(Z - 1)!$ раз, поскольку перестановки между перегородками также не приводят к новым распределениям. В результате для числа распределений N бозонов по Z квантовым состояниям получим выражение

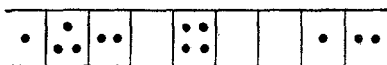


Рис. 72.

$$\frac{(Z + N - 1)!}{N!(Z - 1)!} \quad (82.2)$$

4. Перейдем теперь к выводу распределений Ферми — Дирака и Бозе — Эйнштейна. Мы имеем в виду идеальный газ, состоящий из фермионов или бозонов, помещенный в сосуде неизменного объема с твердыми, непроницаемыми адиабатическими стенками. Прежде всего надо решить, как характеризовать макросостояние газа. С этой целью разделим все квантовые состояния частицы на узкие энергетические слои. Каждый слой состоит из квантовых состояний

с одинаковыми или очень близкими значениями энергии частицы. Энергии квантовых состояний в i -м слое заключены в интервале $(\epsilon_i, \epsilon_i + \delta\epsilon_i)$. Нет необходимости точно фиксировать ширины слоев $\delta\epsilon_i$. Достаточно потребовать, чтобы выполнялось условие $\delta\epsilon_i \ll \epsilon_i$. Кроме того, число квантовых состояний Z_i в энергетическом слое должно быть очень велико. Макросостояние газа характеризуется заданием чисел частиц N_i в каждом энергетическом слое. Понятно, что любая перестановка частиц в слое не меняет ни микро-, ни макросостояние. Определим теперь число микросостояний, с помощью которых может быть осуществлено рассматриваемое макросостояние газа с фиксированными числами N_i , т. е. статистический вес G этого макросостояния. Число способов, которыми можно распределить N_i частиц по Z_i квантовым состояниям i -го слоя, будет

$$G_i = \frac{Z_i!}{N_i! (Z_i - N_i)!} \quad \text{или} \quad G_i = \frac{(Z_i + N_i - 1)!}{N_i! (Z_i - 1)!}$$

для фермионов и бозонов соответственно. Перемножая все G_i , найдем статистический вес рассматриваемого макросостояния всего газа. Таким образом, для фермионов

$$G = \prod_i \frac{Z_i!}{N_i! (Z_i - N_i)!}, \quad (82.3)$$

а для бозонов

$$G = \prod_i \frac{(Z_i + N_i - 1)!}{N_i! (Z_i - 1)!}. \quad (82.4)$$

Задача состоит в том, чтобы найти наиболее вероятные распределения обращающие в максимум выражения (82.3) и (82.4) при дополнительных условиях (81.2) и (81.3). Предполагая, что велики не только Z_i , но и все N_i , поступаем так же, как и в статистике Больцмана. Применяя формулу Стирлинга, находим энтропию газа из фермионов и бозонов:

$$S_\Phi = -k \sum_i [N_i \ln N_i + (Z_i - N_i) \ln (Z_i - N_i)] + \text{const}, \quad (82.5)$$

$$S_\Theta = k \sum_i [(Z_i + N_i - 1) \ln (Z_i + N_i - 1) - N_i \ln N_i] + \text{const}. \quad (82.6)$$

Из условия максимума с учетом (81.2) получаем

$$\sum \ln \frac{N_i}{Z_i - N_i} dN_i = 0 \quad (\text{для фермионов}),$$

$$\sum \ln \frac{N_i}{Z_i + N_i - 1} dN_i = 0 \quad (\text{для бозонов}).$$

Эти соотношения отличаются от первого соотношения (81.8) только

тем, что вместо $\ln N_i$ в них стоят $\ln \frac{N_i}{Z_i - N_i}$ и $\ln \frac{N_i}{Z_i + N_i - 1}$. Поэтому по аналогии с (81.9) можно сразу написать

$$\frac{\bar{N}_i}{Z_i - \bar{N}_i} = A e^{-\alpha \varepsilon_i} \quad (\text{для фермионов}), \quad (82.7)$$

$$\frac{\bar{N}_i}{Z_i + \bar{N}_i} = A e^{-\alpha \varepsilon_i} \quad (\text{для бозонов}), \quad (82.8)$$

причем в последней формуле мы пренебрегли единицей по сравнению с $Z_i + \bar{N}_i$. Постоянная α находится из тех же термодинамических соображений, как и в статистике Больцмана. Она оказывается равной прежнему выражению (81.10). Среднее число частиц \bar{n}_i , приходящееся на одно квантовое состояние, равно \bar{N}_i/Z_i , т. е.

$$\bar{n}_i = \frac{1}{\frac{\varepsilon_i - \mu}{e^{kT}} + 1} \quad (\text{для фермионов}), \quad (82.9)$$

$$\bar{n}_i = \frac{1}{\frac{\varepsilon_i - \mu}{e^{kT}} - 1} \quad (\text{для бозонов}). \quad (82.10)$$

Здесь введена новая постоянная μ , связанная с A соотношением $A = e^{\frac{\mu}{kT}}$. Это и есть распределения Ферми — Дирака и Бозе — Эйнштейна.

5. Если $\bar{n}_i \ll 1$, то в знаменателях формул (82.9) и (82.10) можно пренебречь единицами, тогда эти формулы переходят в

$$\bar{n}_i = e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}} = \text{const} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}, \quad (82.11)$$

т. е. в формулу распределения Больцмана. Значит, *распределением Больцмана можно пользоваться лишь тогда, когда малы «числа заполнения» квантовых ячеек, т. е. при условии $\bar{n}_i \ll 1$* . Об этом уже говорилось в конце § 71. Переход статистик Ферми — Дирака и Бозе — Эйнштейна в статистику Больцмана надо понимать в том смысле, что при выполнении условия $\bar{n}_i \ll 1$ формулы (82.9) и (82.10) переходят в больцмановскую формулу (82.11). При этом статистические веса (82.3) и (82.4) отнюдь не переходят в больцмановское выражение (81.1). Однако реальный смысл имеют не сами статистические веса, а их логарифмы, точнее, разности логарифмов статистических весов в различных состояниях, определяющие соответствующие приращения энтропии.

6. Постоянная μ определяется из условия нормировки

$$\sum_i Z_i \bar{n}_i = \sum_i \frac{Z_i}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} \pm 1} = N. \quad (82.12)$$

Очевидно, она зависит от внешних параметров (в нашем случае от объема V), температуры газа T и от числа частиц N . Постоянная μ называется *химическим потенциалом газа*. Химический потенциал μ определен с точностью до той же произвольной аддитивной постоянной, что и энергии ϵ_i . Условимся энергию ϵ_i наинизшего уровня считать равной нулю. Тогда формулой (82.2) химический потенциал определится однозначно.

Средние числа заполнения \bar{n}_i по своему смыслу не могут быть отрицательными. Это накладывает определенные ограничения на знак μ в случае бозе-газов (т. е. газов, состоящих из бозонов). Именно, из положительности выражения (82.10) следует $\mu \leq \epsilon_i$ для всех i . В частности, при $i = 1$, получаем $\mu \leq 0$. Для бозе-газов, таким образом, химический потенциал отрицателен или равен нулю. Для ферми-газов (т. е. газов, состоящих из фермионов) подобного

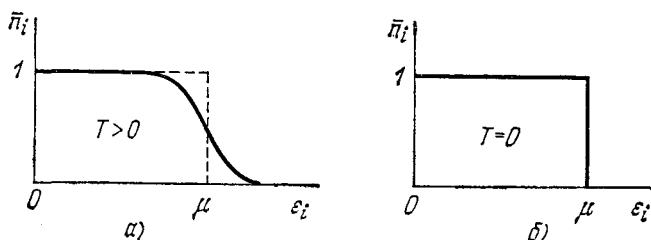


Рис. 73.

ограничения не существует. Для газов, подчиняющихся статистике Больцмана, также $\mu < 0$. Действительно, формула (82.11) допускает любой знак для μ . Однако не надо забывать, что эта формула применима при условии $\bar{n}_i \ll 1$. Из него при $i = 1$ снова получаем $\mu < 0$.

7. На рис. 73, а сплошной кривой представлено распределение Ферми — Дирака при $\mu > 0$. Если $T \rightarrow 0$, то

$$\bar{n}_i \rightarrow \begin{cases} 1, & \text{когда } \epsilon_i < \mu, \\ \frac{1}{2}, & \text{когда } \epsilon_i = \mu, \\ 0, & \text{когда } \epsilon_i > \mu. \end{cases}$$

Это значит, что при $T = 0$ частицы ферми-газа заполняют все квантовые состояния с энергиями $\epsilon_i < \mu$. Квантовые состояния с более высокими энергиями не заполнены. Говорят, что при $T = 0$ ферми-газ находится в состоянии *полного вырождения*. Кривая, изображающая соответствующее распределение, вырождается в прямоугольник (рис. 73, б). Изображать на том же рисунке распределения бальцмановского и бозе-газов не имеет смысла, так как для этих газов $\mu < 0$. Сравнение распределений Ферми — Дирака,

Бозе — Эйнштейна и Больцмана показано на отдельном рис. 74. Интересный характер вырождения при $T = 0$ имеет бозе-газ. Химический потенциал бозе-газа при $T = 0$ должен обращаться в нуль. Для доказательства предположим, что при $T = 0$ химический потенциал в нуль не обращается ($\mu < 0$). Тогда при $T = 0$ мы получили бы по формуле (82.10) бесконечное значение для \bar{n}_1 (напомним, что $\epsilon_1 = 0$). А это при конечном числе частиц N невозможно. Это и доказывает, что при $T = 0$ должно быть $\mu = 0$. Но тогда, как видно из формулы (82.10), все числа заполнения \bar{n}_i при $T = 0$ обратятся в нуль, за исключением числа \bar{n}_1 . Значит, при приближении к абсолютному нулю бозе-частицы все более и более будут накапливаться на нижнем квантовом уровне $\epsilon_1 = 0$ и, наконец, все они окажутся на нем при $T = 0$. Это явление получило название бозе-эйнштейновской конденсации. Разумеется, такая «конденсация» не имеет ничего общего с конденсацией пара в жидкость.

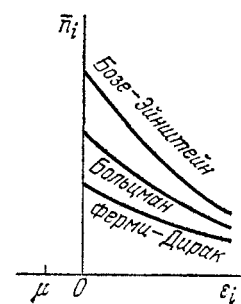


Рис. 74.

Для применения распределений (82.9) и (82.10) к конкретным вопросам надо знать выражения для энергий ϵ_i и соответствующих им чисел квантовых состояний Z_i . Это будет сделано в надлежащих местах нашего курса при изучении конкретных явлений.

§ 83. Термодинамический смысл химического потенциала

1. Начнем сначала с некоторых общих соотношений *термодинамики систем с переменным числом частиц*. Если число частиц N в системе может изменяться, то в формуле (45.2) надо добавить член $\mu^* dN$, учитывающий изменение внутренней энергии газа за счет изменения числа частиц. Вместо (45.2) следует писать

$$dU = T dS - P dV + \mu^* dN. \quad (83.1)$$

Такой же член добавится в правых частях формул (45.3), (45.6), (45.7). Величина μ^* в термодинамике и называется *химическим потенциалом*. Из этого определения следует

$$\mu^* = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{V, S} = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial N} \right)_{T, V} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{T, P} = \left(\frac{\partial I}{\partial N} \right)_{P, S}. \quad (83.2)$$

Все термодинамические величины можно разделить на *интенсивные* и *экстенсивные*. *Интенсивные величины* — это такие величины, которые зависят только от внутреннего состояния тел, но не от их размеров. К ним относятся, например, температура и давление. *Экстенсивные величины* — это величины, которые изменяются пропорционально массе системы, если при этом внутреннее